



Mécanismes de déstabilisation des mousses d'huiles

Léa Delance

► To cite this version:

| Léa Delance. Mécanismes de déstabilisation des mousses d'huiles. Matière Molle [cond-mat.soft]. Université Paris sciences et lettres, 2023. Français. NNT : 2023UPSLS033 . tel-04359779

HAL Id: tel-04359779

<https://pastel.hal.science/tel-04359779>

Submitted on 21 Dec 2023

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

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



THÈSE DE DOCTORAT
DE L'UNIVERSITÉ PSL

Préparée à l'ESPCI Paris - Sciences et Ingénierie de la Matière
Molle

Mécanismes de déstabilisation des mousses d'huiles

Soutenue par
Léa Delance
Le 24 octobre 2023

École doctorale n°397
**Physique et Chimie des
Matériaux**

Spécialité
**Physique et Chimie des
Matériaux**

Composition du jury :

Étienne Reyssat Directeur de recherche, ESPCI Paris	<i>Président du jury</i>
Élise Lorenceau Directrice de recherche, LIPhy Grenoble	<i>Rapportrice</i>
Arnaud Saint-Jalmes Directeur de recherche, IPR Rennes	<i>Rapporteur</i>
Marie Le Merrer Chargée de recherche, ILM Lyon 1	<i>Examinateuse</i>
François Lequeux Directeur de recherche, ESPCI Paris	<i>Directeur de thèse</i>
Émilie Verneuil Chargée de recherche, ESPCI Paris	<i>Co-encadrante</i>
Laurence Talini Directrice de recherche, SVI	<i>Co-directrice (invitée)</i>
Nicolas Passade-Boupat Chef de service, Total Energies	<i>Co-encadrant (invité)</i>

Remerciements

Tout d'abord, je remercie TotalEnergies pour le financement de cette thèse. Merci à Nicolas Passade-Boupat de m'avoir fait confiance et d'avoir suivi le projet du point de vue industriel. Merci à tous les membres du laboratoire PIC pour les échanges que nous avons pu avoir lors de mes quelques visites à Lacq ou de vos visites à Paris.

Je remercie également Étienne Barthel de m'avoir accueillie au laboratoire SIMM.

Merci aux membres de mon jury, Marie Le Merrer, Élise Lorenceau, Étienne Reyssat et Arnaud Saint-Jalmes pour l'attention porté à mon travail, la lecture de ce manuscrit et les discussions intéressantes pendant la soutenance.

Un grand merci à mes trois encadrants au SIMM : Émilie, François, et Laurence. Merci pour votre disponibilité et votre soutien tout au long de la thèse, que ce soit pour monter les manips, discuter des résultats, ou encore pendant la rédaction. Merci aussi pour votre aide et vos conseils au sujet de l'après-thèse. Au-delà des discussions scientifiques [1], vous avez réussi à faire en sorte que j'ai (un peu) plus confiance en moi et en mes capacités à faire de la recherche ; il y avait du boulot.

Merci aux deux stagiaires que j'ai eu le plaisir d'encadrer Charlotte et Émilie. Charlotte, je te souhaite bon vent pour cette thèse qui commence !

Je voudrais ensuite remercier l'ensemble des membres du SIMM que j'ai eu l'occasion de croiser et qui m'ont aidée à un moment ou à un autre. Merci pour l'ambiance conviviale et le soutien au quotidien qui ont contribués à faire de cette thèse une expérience agréable. En particulier, merci à Franz, Hoai-Puong et Loren pour leur aide sur les manips au début de la thèse, merci à Lazare pour la relecture de mon anglais approximatif. Marion, merci d'avoir supporté mes râleries sur les petites galères expérimentales quotidiennes du style "rhoo ma puce est bouchée, j'en ai marre des poussières". J'ai beaucoup aimé travailler (et discuter) avec toi et je me rappelerai de nos aventures paloises [2]. Mention spéciale à tous mes co-bureaux pour l'ambiance de folie que vous mettez [3] (bien que je n'approuve pas tous vos choix musicaux :)) : merci d'avoir égayé les longues journées de rédaction ...

Je tiens aussi à remercier deux enseignantes qui ont largement contribué à mon parcours. Merci à Cécile Huguet de m'avoir guidée vers le monde de la recherche quand je ne savais pas trop quoi faire après la prépa et à Catherine Barentin pour son super cours sur la matière molle qui m'a donné envie d'en savoir plus.

Merci à mes amis en dehors du labo : les trompettistes d'Ossia [4], les lanceurs de frisbee, que ce soit les Montrougiens ou les (ex-)Lyonnais [5]. Merci pour tous les moments - frisbeestiques ou non - qui permettent de se changer les idées quand les manips ne marchent pas. Merci aussi à Avi pour les apéros improvisés au CFB et à Cassandre de me supporter depuis la prépa [6].

Enfin, merci à toute ma famille pour son soutien sans faille et pour sa présence le jour de la soutenance - sur place ou à distance [7]. Un immense merci à mes parents, ma soeur et à Robin d'être toujours là pour moi [8].

Quelques suggestions pour accompagner la lecture

- [1] Big Ideas. *Arctic Monkeys*.
- [2] The Car. *Arctic Monkeys*.
- [3] This House is a Circus. *Arctic Monkeys*.
- [4] Danzon No. 2. *Arturo Márquez*.
- [5] American Sport. *Arctic Monkeys*.
- [6] Rambo Theme. *Jerry Goldsmith*.
- [7] Champagne. *Jacques Higelin*.
- [8] Bridge over Troubled Water. *Simon and Garfunkel*.

Résumé

La formation parasite de mousses liquides est un problème fréquemment rencontré dans les procédés industriels. Le PDMS (Polydiméthylsiloxane), dispersé sous forme de gouttes micro-métriques dans le liquide, est souvent utilisé comme anti-mousse. Si les mécanismes de déstabilisation par le PDMS sont bien connus dans le cas des mousses aqueuses, celui des mousses non-aqueuses a été peu examiné alors même que des effets étonnantes sont rencontrés, comme l'effet pro-moussant du PDMS dans certains mélanges. Dans cette thèse, nous cherchons à comprendre les mécanismes spécifiques de déstabilisation des mousses d'huiles par le PDMS en examinant les interactions entre l'air, le liquide moussant et les gouttes anti-moussantes. Nous caractérisons parfaitement le mélange ternaire de liquides choisi et nous développons des dispositifs expérimentaux permettant des mesures de la stabilité des mousses à toutes les échelles, du centimètre à la dizaine de nanomètres. Dans un premier temps, nous montrons que l'insolubilité du PDMS dans le mélange étudié est une condition nécessaire mais non suffisante pour obtenir un effet antimousse. Dans un second temps, nous nous focalisons sur les mélanges biphasiques et nous étudions le transport et l'entrée des gouttes à l'interface air-liquide, que nous modélimossons par un processus d'advection-diffusion. Ce modèle est validé par la mesure de la tension de surface d'une bulle immergée dans le liquide. Enfin, nous analysons l'effet du confinement des gouttes dans des films suspendus, reproduisant les films de liquide qui séparent les bulles dans une mousse. Nous montrons que l'amincissement local du film est dû à l'étalement d'une goutte à sa surface, ce qui entraîne le liquide sous-jacent et provoque son éclatement prématué. Nous expliquons pourquoi, malgré un étalement plus lent, les gouttes plus visqueuses font éclater les films plus efficacement. Finalement, nous parvenons à une description complète de l'effet de la dispersion de gouttes riches en PDMS sur la stabilité de mousses composées d'un mélange d'huiles.

Mots clés : Antimousse, Huile, Séparation de phase, Émulsion, Films minces, Mouillage

Abstract

The formation of liquid foam is a problem frequently encountered in industrial processes. PDMS (Polydimethylsiloxane), dispersed in the liquid as micrometric droplets, is often used as an antifoam. While the mechanisms responsible for the destabilisation of aqueous foams by PDMS are well known, little attention has been paid to non-aqueous foams, even though some surprising effects have been observed, such as the pro-foaming effect of PDMS in certain mixtures. In this thesis, we investigate the specific mechanisms of destabilisation of oil foams by PDMS by examining the interactions between the air, the foaming liquid and the anti-foaming droplets. We perfectly characterise the ternary mixture of liquids chosen and we develop experimental set-ups enabling measurements of the stability of foams on all scales, from centimetres to tens of nanometres. Firstly, we show that the insolubility of PDMS in the mixture studied is a necessary but not sufficient condition to get an antifoaming effect. Secondly, we focus on two-phase mixtures and study the transport and entry of drops at the air-liquid interface, which we model using an advection-diffusion process. This model is validated by measuring the surface tension of a bubble immersed in the liquid. Thirdly, we analyse the effect of droplet confinement in suspended films, reproducing the liquid films which separate bubbles in a foam. We show that the local thinning of the film is due to the spreading of a drop at its surface, which drags the underlying liquid and causes the film to burst rapidly. We explain why, despite slower spreading, more viscous drops cause films to burst more efficiently. Finally, we provide a complete description of the effect of dispersed PDMS-rich microdroplets on the stability of foams composed of an oil mixture.

Keywords : Antifoam, Oil, Phase separation, Emulsion, Thin films, Wetting

Table des matières

Remerciements	i
Résumé	iii
Abstract	v
Introduction	1
1 Mousses et antimousses	3
1.1 Stabilisation et déstabilisation d'une mousse : description à l'échelle d'un film unique	4
1.1.1 Drainage dû à la succion capillaire	4
1.1.2 Rhéologie interfaciale : élasticité de Gibbs-Marangoni	5
1.1.3 Formation d'un dimple	7
1.1.4 Pression de disjonction	9
1.1.4.1 Principe	9
1.1.4.2 Méthodes expérimentales	10
1.1.5 Différents types de mousses	11
1.2 Les mousses avec pression de disjonction attractive : le cas des mousses d'huiles .	12
1.3 Contrôle de la moussabilité par des additifs antimousses	13
1.3.1 Différents types d'antimousses	14
1.3.2 Mécanismes proposés pour expliquer l'effet antimousse dans les mousses aqueuses	14
1.3.2.1 Entrée des gouttes dans les films	15
1.3.2.2 Rupture des films par étalement des gouttes	17
1.3.2.3 Rupture des films par pontage des gouttes ou des particules .	17
1.3.2.4 Validations expérimentales	18
1.3.3 Antimousses pour des mousses d'huiles	18
1.4 Conclusion et problématique générale	19
2 Matériel et méthodes	21
2.1 Choix d'un mélange d'huiles modèle	22
2.1.1 Additif antimoussant : PDMS	22
2.1.2 Mélange d'huiles moussant	24
2.1.3 Diagramme de phase	24
Protocole	24
Résultats et discussion	25
2.2 Dynamique de coalescence des gouttes	26

2.2.1	Émulsification spontanée	26
2.2.2	Composition des gouttes	26
2.2.3	Viscosité des gouttes	28
2.2.4	Mesure de la taille des gouttes par DLS	28
2.2.5	Croissance des gouttes par coalescence	30
2.3	Mesures de moussabilité	33
2.3.1	Méthode de Bikerman	33
2.3.2	Contrôle de la mouillabilité du poreux	34
2.4	Expérience de film suspendu	35
2.4.1	Description du montage	36
2.4.2	Protocole	37
2.4.3	Analyse des données	38
2.4.3.1	Définition du temps de vie des films	38
2.4.3.2	Mesure de l'épaisseur des films : calcul d'interférences Interférences à deux ondes en lumière monochromatique	39
	Interférences en lumière blanche.	40
	Code Matlab pour convertir le profil d'intensité en profil d'épaisseur	41
3	Effets antagonistes du PDMS sur la moussabilité du mélange d'huiles	45
3.1	Moussabilité des mélanges binaires	46
3.1.1	Mesures de moussabilité macroscopique	46
3.1.2	Comparaison avec la théorie d'élasticité de Gibbs pour les mélanges de liquides	48
3.1.3	Comparaison avec le temps de vie d'un film mince	50
3.2	Moussabilité du mélange ternaire	51
3.2.1	Mesures de moussabilité macroscopique pour différentes viscosités de PDMS	51
3.2.2	Lien avec la solubilité	54
3.2.2.1	Mélange monophasique : effet promoussant du PDMS	54
3.2.2.2	Mélange biphasique : effet pro- ou anti-moussant du PDMS ?	55
4	Dynamique d'entrée et d'étalement de gouttes à l'interface air-liquide	59
4.1	Introduction	60
4.2	Tension de surface du mélange ternaire	61
4.3	Modèle diffusif pour le calcul de l'épaisseur de la couche de PDMS à la surface .	63
4.4	Comparaison avec les expériences	66
4.5	Conclusion	70
5	Rupture d'un film de liquide suspendu par des microgouttelettes	73
5.1	Films liquides composés de la phase continue de l'émulsion	74
5.2	Films "d'émulsion" : différents cas observés	77
5.2.1	Goutte qui conduit à la rupture du film	77
5.2.2	Goutte qui ne conduit pas à la rupture du film	77
5.2.3	Absence de goutte	79
5.2.3.1	Evolution temporelle et éclatement du film	79
5.2.3.2	Discussion sur l'épaisseur de rupture	80
5.3	Influence de la viscosité et de la taille des gouttes sur le temps de vie des films .	83
5.4	Discussion	84
5.4.1	Rupture par étalement ou pontage ?	85
5.4.1.1	Comparaison des deux mécanismes	85
	Étalement	85

Pontage	87
5.4.1.2 Analyse des dépressions observées et réponse	87
5.4.2 Dynamique d'étalement des gouttes à la surface du film suspendu	89
5.4.2.1 Etat de l'art	89
5.4.2.2 Influence de la viscosité élongationnelle du PDMS : loi d'échelle	89
5.4.2.3 Conséquences pour les expériences de films suspendus	91
Nombre de gouttes dans un film	91
Arrêt de l'étalement de la goutte	92
Taille des gouttes	92
5.4.3 Formation d'un sous-dimple	92
5.4.4 Conclusion sur les liens entre temps de vie et présence de goutte dans les films	93
5.5 Une comparaison entre les mesures de moussabilité et le temps de vie de films uniques est-elle possible ?	94
5.6 Conclusion	97
Conclusion et perspectives	99
Annexes	101
A Viscosité des mélanges binaires	103
B Comparaison entre le temps de vie d'une bulle dans une mousse et celui d'un film unique de liquide	105
C Tension de surface des mélanges monophasiques : adsorption du PDMS	109
D Dynamique d'étalement d'une goutte sur un bain de liquide	111
E Épaisseur d'éclatement d'un film d'huile couvert de PDMS	113
E.1 Variation de l'énergie de surface E_S	114
E.2 Variation de l'énergie de Van der Waals E_{VdW}	115
E.3 Variation d'énergie totale	115
E.4 Cas d'un film sans PDMS	116
E.5 Comparaison des épaisseurs d'éclatement avec et sans PDMS	117
F Publication	119
Bibliographie	127

Introduction

Contexte industriel

De nombreux procédés industriels sont confrontés à la formation indésirable de mousses dans les huiles, engendrant des conséquences néfastes sur les écoulements ou les propriétés de lubrification par exemple. Ainsi, dans le domaine de l'extraction pétrolière, la formation de mousse dans les séparateurs liquide-gaz peut conduire au passage indésirable de liquide dans les conduites de gaz, phénomène connu sous le nom de "liquid-carry over", ce qui met en jeu la sécurité opérationnelle des sites. Inversement, le passage de gaz dans les conduites de liquide, ou "gas-carry under" peut entraîner la rupture des pompes. Pour éviter ces phénomènes et laisser plus de temps à la séparation de se faire, le temps de stockage dans les séparateurs est augmenté, ce qui entraîne un ralentissement de la production [107]. De même, lors de l'étape de raffinage, la présence de mousse empêche la séparation des différents composants [79]. En aval, les consommateurs peuvent aussi rencontrer des problèmes lors du remplissage de leurs réservoirs d'essence, car la formation de mousse rend difficile une estimation précise du niveau de remplissage. Dans le domaine des moteurs automobiles, le moussage des huiles représente également une problématique majeure. En effet, l'aération ou l'entraînement d'air des lubrifiants dans les engrenages des boîtes de vitesse réduit considérablement leurs performances et peut les endommager [53]. Il est d'autant plus important de contrôler ce phénomène avec l'essor des véhicules électriques dont la rotation à haute vitesse des engrenages augmente la quantité d'air entraînée.

Afin de remédier à ce problème de moussage des huiles, des additifs antimoussants, souvent composés de polydiméthylsiloxane (PDMS), sont couramment utilisés. Cependant, leur utilisation reste principalement empirique et leur efficacité varie en fonction des systèmes. Parfois, ces additifs se révèlent même contre-productifs, c'est-à-dire qu'ils peuvent avoir un effet pro-moussant plutôt qu'anti-moussant. Le but de la thèse est donc de rationaliser l'usage de ces additifs, en déterminant par exemple la concentration optimale et l'antimousse adapté à chaque type d'huile. Pour cela, nous nous attacherons à comprendre les mécanismes physiques qui mènent à la déstabilisation des mousses d'huiles par des additifs.

Problème scientifique

Le contrôle de la formation de mousse par des méthodes physico-chimiques s'inscrit dans un contexte industriel et scientifique plus large que le seul cas des huiles. Ainsi, la déstabilisation des mousses aqueuses par des additifs a été largement étudiée. Ces derniers sont en fait souvent des gouttes de PDMS dispersées dans la solution [39, 71]. La question qui se pose est de comprendre comment ces gouttes contribuent à la destruction des mousses. Bien que des mécanismes hypothétiques prenant en compte les interactions interfaciales entre le gaz, le liquide et les gouttes aient été décrits, leur observation expérimentale reste limitée.

Par ailleurs, le cas particulier des mousses d'huiles a été peu étudié. Il se distingue pourtant des mousses aqueuses que ce soit en terme des phénomènes responsables de la stabilisation de la mousse que des interactions à l'interface air-liquide et liquide-PDMS. Les formulateurs ont souvent repris, pour les mousses d'huiles, les mêmes produits que pour les mousses aqueuses de façon empirique. Bien que ces produits soient efficaces dans de nombreuses situations, ce n'est pas toujours le cas et la méconnaissance des mécanismes en jeu empêche l'optimisation des additifs utilisés.

Dans ce contexte, notre objectif est de comprendre les mécanismes spécifiques de déstabilisation des mousses d'huiles par le PDMS. Après une revue des connaissances actuelles sur la stabilisation et déstabilisation des mousses dans le Chapitre 1, le Chapitre 2 présente le système modèle choisi ainsi que les différentes techniques expérimentales utilisées. Dans le Chapitre 3, nous nous intéressons aux causes de formation des mousses constituées d'un mélange binaire d'huiles, dans la continuité de la thèse de Hoai-Phuong Tran [113], et nous nous attachons à montrer le rôle de la solubilité du PDMS sur la moussabilité de ces mélanges. La suite se concentre sur l'étude des molécules de PDMS aux interfaces liquides à plus petite échelle. Dans le Chapitre 4, nous analysons la dynamique d'étalement des gouttes de PDMS à l'interface air-liquide grâce à des mesures de tension de surface. Le Chapitre 5 est lui consacré à l'étude de films minces suspendus, comportant donc deux interfaces air-liquide, et à l'effet des gouttes de PDMS sur leur stabilité. Nous terminons en faisant le lien entre les différentes échelles considérées : nous tentons de relier les résultats obtenus sur les interactions interfaciales avec la moussabilité macroscopique des mélanges d'huiles.

Chapitre 1

Mousses et antimousses

Résumé

Les mousses liquides sont des objets d'une remarquable complexité et aux propriétés très diverses. Tandis que certaines peuvent résister à de grandes déformations, d'autres sont plus instables. Pour comprendre les propriétés de stabilité de ces mousses, il faut se pencher sur les différentes échelles qui les composent. À l'échelle macroscopique, une mousse est d'abord une dispersion de bulles dans une matrice liquide pouvant former un ensemble plus ou moins stable selon la composition du liquide et du gaz. Au niveau microscopique, ces bulles sont séparées par des films minces de liquide dont l'épaisseur peut varier de quelques dizaines de nanomètres au micromètre. Ces films minces sont connectés les uns aux autres via les bords de Plateau. La stabilité des mousses est souvent décrite comme étant corrélée à la stabilité de ces films minces. Enfin, il convient de considérer l'échelle moléculaire. En effet, la majorité de la littérature sur les mousses liquides étudie le cas de mousses stabilisées par des molécules tensioactives dont les propriétés amphiphiles modifient les interactions à l'interface air-liquide et stabilisent les films minces. Les mousses d'huiles sont stabilisées par d'autres mécanismes puisqu'elles ne contiennent pas d'espèces qui modifient les interactions moléculaires. Dans ce chapitre, nous présentons l'état des connaissances sur les mécanismes responsables de la stabilisation et la déstabilisation d'une mousse en mettant l'accent sur l'échelle des films uniques de liquide. Toujours dans cette optique, nous nous intéressons ensuite à la littérature concernant le contrôle de la moussabilité d'un liquide par des agents antimoussants. Dans chaque partie, nous soulignons les particularités des mousses composées d'un mélange d'huiles, qui font l'objet de cette thèse.

Sommaire

1.1	Stabilisation et déstabilisation d'une mousse : description à l'échelle d'un film unique	4
1.1.1	Drainage dû à la succion capillaire	4
1.1.2	Rhéologie interfaciale : élasticité de Gibbs-Marangoni	5
1.1.3	Formation d'un dimple	7
1.1.4	Pression de disjonction	9
1.1.4.1	Principe	9
1.1.4.2	Méthodes expérimentales	10
1.1.5	Différents types de mousses	11
1.2	Les mousses avec pression de disjonction attractive : le cas des mousses d'huiles	12
1.3	Contrôle de la moussabilité par des additifs antimousses	13
1.3.1	Différents types d'antimousses	14
1.3.2	Mécanismes proposés pour expliquer l'effet antimousse dans les mousses aqueuses	14
1.3.2.1	Entrée des gouttes dans les films	15
1.3.2.2	Rupture des films par étalement des gouttes	17
1.3.2.3	Rupture des films par pontage des gouttes ou des particules	17
1.3.2.4	Validations expérimentales	18
1.3.3	Antimousses pour des mousses d'huiles	18
1.4	Conclusion et problématique générale	19

1.1 Stabilisation et déstabilisation d'une mousse : description à l'échelle d'un film unique

Les mousses sont des systèmes hors équilibre dans lesquels plusieurs mécanismes s'opposent et leur confèrent une stabilité plus ou moins importante. Celle-ci est liée à la stabilité des films minces séparant les bulles au sein de la mousse. Dans la suite, nous décrivons ces différents mécanismes à l'échelle des films de liquide et pour des solutions aqueuses, qui ont été principalement étudiées dans la littérature.

Dans un premier temps, nous nous concentrerons sur les mécanismes qui participent à la déstabilisation d'une mousse. Parmi eux, nous trouvons le mûrissement d'Ostwald, qui désigne le transfert de gaz des petites bulles vers les grandes via la diffusion du gaz dans le liquide, ou encore le drainage gravitaire, qui dénote l'assèchement d'une mousse dû à la gravité. Cependant, nous nous intéressons ici à des mousses dont le temps de vie est faible et dont le rayon des bulles est plus petit que la longueur capillaire [36]. Dans ce cas, ces phénomènes de mûrissement et de drainage gravitaire peuvent être négligés. Nous détaillons donc ici uniquement le drainage dû à la succion capillaire, pertinent sur des temps de l'ordre de la dizaine de secondes et pour des bulles millimétriques formées dans les mélanges d'huiles que nous considérons.

1.1.1 Drainage dû à la succion capillaire

Le mécanisme de succion capillaire est présenté sur la Fig. 1.1. Il est dû à une différence de courbure entre les films minces et les bords de Plateau auxquels ils sont connectés. En effet, la courbure des films minces qui séparent les bulles est plus faible que celle des bords de Plateau, les films minces étant considérés comme étant plats. Les bords de Plateau sont donc en dépression

1.1. Stabilisation et déstabilisation d'une mousse : description à l'échelle d'un film unique

par rapport aux films minces, ce qui crée un écoulement des films vers les bords de Plateau. Cela provoque un amincissement du film, qui finit par le faire éclater.

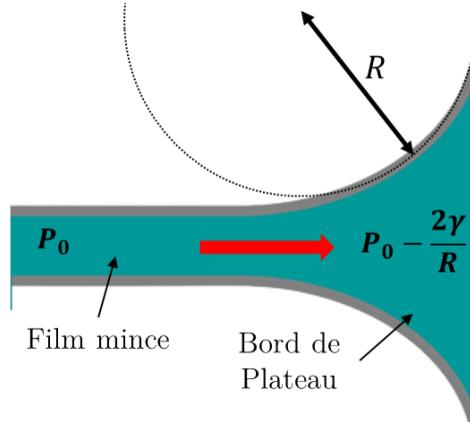


FIGURE 1.1 – Drainage dû à la succion capillaire : différence de pression entre le film mince et le bord de Plateau.

En l'absence d'effet stabilisant, par exemple pour de l'eau pure, le liquide s'écoule sans contrainte à l'interface : l'écoulement est de type elongationnel ou "plug flow". Le drainage est très rapide, de l'ordre de la ms [80]. Dans ce cas, le drainage est piloté par la viscosité du liquide η avec un temps caractéristique $\frac{\eta R}{\gamma} \approx \frac{10^{-3} \cdot 10^{-3}}{10^{-2}} \approx 10^{-4}$ s où R est le rayon de la bulle ou du film et γ la tension de surface.

La stabilité des mousses aqueuses tient en fait à la présence de molécules tensioactives en solution qui stabilisent les films minces via différents effets, soit dynamique avec l'élasticité de Gibbs soit statique avec la pression de disjonction. Nous présentons maintenant ces deux effets.

1.1.2 Rhéologie interfaciale : élasticité de Gibbs-Marangoni

Nous définissons d'abord l'élasticité de Gibbs-Marangoni [60, 85, 89, 95] qui stabilise les films minces par un effet dynamique. Considérons un film mince composé d'une solution de tensioactifs solubles et connecté à un bord de Plateau (voir la Fig. 1.2) : les tensioactifs sont dissous en solution mais, grâce à leurs propriétés amphiphiles, ils s'adsorbent également à l'interface et diminuent la tension de surface entre l'air et liquide. Supposons que le film est initialement à l'équilibre. On note I_0 sa concentration en tensioactifs à l'interface et γ_0 sa tension de surface correspondante. Le drainage dû à la succion capillaire présenté précédemment provoque l'étiènement et l'amincissement du film mince. Nous supposons que le volume du film reste presque constant au cours de l'amincissement. Cela implique que la concentration surfacique en tensioactifs Γ diminue dans le film mais reste constante au niveau des bords de Plateau. Par conséquent, la tension de surface augmente dans le film jusqu'à une valeur γ qui dépend de l'épaisseur du film. Le gradient de tension de surface ainsi créé octroie au film une certaine élasticité appelée élasticité de Gibbs. Ce gradient de tension superficielle induit un écoulement des bords de Plateau vers le film qui s'oppose au drainage.

Nous faisons remarquer que l'élasticité de Gibbs vient du fait que le film mince de liquide peut être considéré comme un réservoir fini : lors de l'amincissement du film, le ratio surface

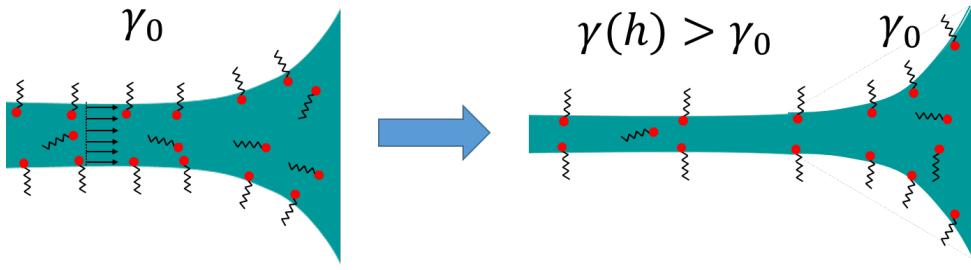


FIGURE 1.2 – Elasticité de Gibbs-Marangoni : la différence de concentration entre le film mince et le bord de Plateau stabilise le film.

sur volume augmente et les tensioactifs dissous en solution ne suffisent pas à maintenir les mêmes concentrations en surface et en volume. Cela explique que, à l'équilibre, la concentration en tensioactifs à la surface varie avec l'épaisseur du film, alors même que les échanges entre le volume du film et ses interfaces sont supposés instantanés. Cela conduit donc à un module élastique qui augmente quand le film s'amincit [92, 109] comme le montre la Fig. 1.3. Pour une solution avec un unique tensioactif, ce module élastique peut être calculé théoriquement en fonction de l'épaisseur du film en utilisant l'isotherme d'adsorption de Gibbs [92, 118], ce qui donne :

$$E = 4RT \frac{I^2}{c} \frac{1}{h + 2 \frac{d \ln I}{d \ln c}}, \quad (1.1)$$

avec c la concentration volumique en tensioactifs et h l'épaisseur du film. Sur la Fig. 1.3, le modèle (en trait plein) est en accord avec les expériences.

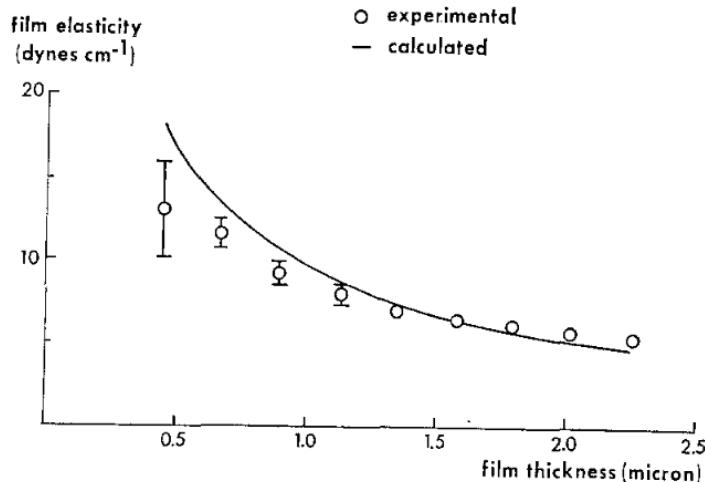


FIGURE 1.3 – Variation de l'élasticité de Gibbs en fonction de l'épaisseur du film liquide (figure tirée de [92]). L'élasticité de Gibbs est due à un effet de réservoir fini et est donc d'autant plus importante que le film est mince.

L'élasticité de Gibbs n'est pas le seul phénomène de rhéologie interfaciale qui peut se produire dans les films de liquide. En effet, pour certains tensioactifs, le temps d'adsorption à l'interface air-liquide est grand et les échanges entre le volume et l'interface ne sont pas instantanés. L'éti-

rement du film peut donc créer un gradient de concentration en tensioactifs entre le film et le bord de Plateau et induire une résistance au drainage [75, 83]. Toutefois, dans la suite, nous considérons uniquement des molécules pour lesquelles les temps d'adsorption sont suffisamment courts pour être considérés comme instantanés.

Par ailleurs, nous notons que l'élasticité de Gibbs est un effet dynamique : il ralentit le drainage mais ne peut pas le stopper. En effet, la différence de pression entre le film mince et le bord de Plateau existe toujours, donc le drainage dû à la succion capillaire aussi. Cependant, les interfaces ne peuvent plus être considérées comme totalement mobiles. Au lieu d'un écoulement purement élongationnel (ou plug flow) comme dans le cas des liquides purs (interfaces à contrainte nulle), nous avons la superposition d'un écoulement élongationnel avec un écoulement de Poiseuille [72]. Ce dernier correspond à des conditions de vitesse nulle aux interfaces et, pour une même viscosité et une même différence de pression, il est plus lent (de plusieurs ordres de grandeurs) qu'un écoulement élongationnel. Pour une géométrie axisymétrique, ce changement de conditions aux limites peut induire la formation d'un "dimple" ou film en cloche : le film est plus épais au centre que sur les bords. Dans la suite, nous expliquons les causes de la formation de ce dimple.

1.1.3 Formation d'un dimple

La formation d'un dimple est bien documentée dans la littérature, que ce soit pour des films de savon [69, 105, 114] ou lorsqu'une goutte immergée dans un autre liquide est approchée d'une surface solide [15, 25, 54, 62] : dans les deux cas, le film liquide intercalé entre les deux interfaces est plus épais au centre que sur les bords. Un exemple d'image de dimple est donné par la Fig. 1.4.

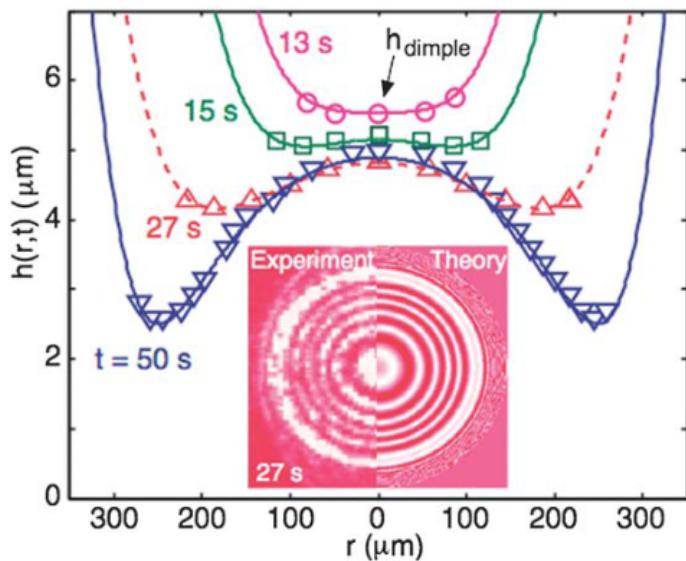


FIGURE 1.4 – Formation d'un dimple dans un film d'huile silicone intercalé entre une surface solide et une goutte de glycérol. Évolution du profil d'épaisseur du film au cours du temps. Insert : image d'interférences utilisée pour la mesure de l'épaisseur. Figure tirée de [25].

Une première explication qualitative de ce phénomène est la suivante : la géométrie axisymétrique du film implique que la vitesse radiale est nulle au centre et augmente à mesure qu'on s'en éloigne. S'il existe un gradient de vitesse dans l'épaisseur, c'est-à-dire si l'interface air-liquide n'est pas parfaitement mobile, une surpression apparaît au centre du film à cause du cisaillement visqueux.

Dans un second temps, nous montrons par un calcul l'existence de cette surpression au centre du film. Supposons que l'on rapproche deux surfaces séparées par un liquide avec une vitesse V . Dans le cas d'un film de savon, V est fixée par la différence de pression entre le film et le bord de Plateau. On se place en coordonnées cylindriques. Les deux surfaces sont séparées d'une épaisseur de fluide h . Une des surfaces est supposée infinie, l'autre a un rayon R .

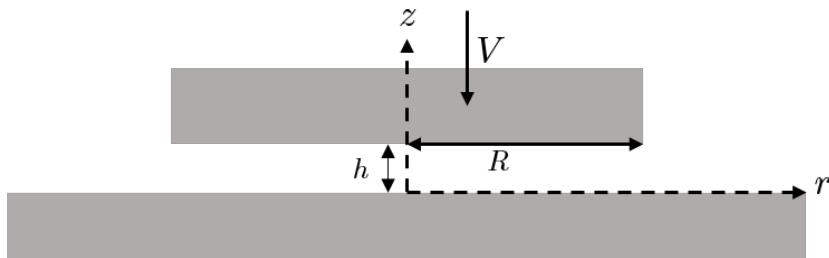


FIGURE 1.5 – Définition des grandeurs utiles.

Nous nous plaçons dans l'approximation de lubrification, ce qui suppose, $h \ll R$. La vitesse du liquide est essentiellement radiale et est gouvernée par l'équation :

$$\eta \frac{d^2 v_r}{dz^2} = \frac{\partial p}{\partial r}. \quad (1.2)$$

Nous supposons tout d'abord des conditions aux limites de contrainte nulle, c'est-à-dire $\frac{dv_r}{dz}(0) = 0$ et $\frac{dv_r}{dz}(h) = 0$. La deuxième condition implique : $\frac{1}{\eta} \frac{\partial p}{\partial r} h = 0$. Or, $\eta \neq 0$ et $h \neq 0$ donc nous trouvons que $\frac{\partial p}{\partial r} = 0$. Nous montrons que, dans le cas d'interfaces totalement mobiles, il n'y a pas de surpression au centre du film donc pas de formation de dimple.

Pour expliquer la formation d'un dimple, nous considérons maintenant des conditions aux limites de vitesse nulle, c'est-à-dire $v_r(0) = 0$ et $v_r(h) = 0$. En intégrant l'Eq. (1.2), nous trouvons :

$$v_r(z) = \frac{1}{2\eta} \frac{\partial p}{\partial r} (z^2 - hz). \quad (1.3)$$

Nous prenons ensuite en compte la conservation du débit : $\int_0^R \int_0^h v(z) dz dr = V\pi R^2$. Ce qui donne $-\frac{1}{12\eta} \frac{\partial p}{\partial r} rh^3 = V\pi r^2$. D'où le gradient de pression radial :

$$\frac{\partial p}{\partial r} = -\frac{12\pi\eta Vr}{h^3}. \quad (1.4)$$

Au final, ce calcul montre que la pression est maximale en $r = 0$ et donc qu'elle est plus élevée au centre que sur les bords : si les interfaces sont déformables, comme c'est le cas d'une bulle ou d'une goutte, cela explique la formation d'un dimple avec une zone plus épaisse au centre que

sur le bord.

Toutefois, ce profil n'est pas observé pour tous les films de savon. Nous avons montré avec le calcul précédent qu'il apparaît seulement pour des interfaces partiellement mobiles, ce qui n'est pas le cas des films composés d'un liquide pur. D'autre part, nous trouvons dans la littérature que la formation d'un dimple dépend du nombre capillaire [29] : pour des faibles nombres capillaires, c'est-à-dire des films pour lesquels les effets de tension de surface dominent, le film reste plat. En revanche, pour des nombres capillaires élevés, pour lesquels les forces visqueuses dominent, un dimple se forme.

1.1.4 Pression de disjonction

Nous revenons maintenant aux mécanismes de stabilisation des mousses. Nous avons vu que l'élasticité de Gibbs ralentissait le drainage d'un film de liquide. La pression de disjonction est un autre phénomène qui peut, cette fois-ci, stopper le drainage d'un film et stabiliser ce dernier.

1.1.4.1 Principe

La pression de disjonction est un principe introduit par Derjaguin [43]. Elle désigne les interactions qui s'exercent entre deux milieux (notés 1 et 3) séparés d'une épaisseur h par un autre milieu noté 2 (voir le schéma sur la Fig. 1.6). Les interfaces peuvent être de différentes natures : liquide/liquide, air/liquide, ou encore liquide/solide.

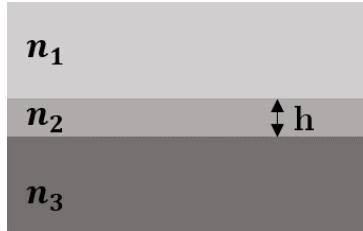


FIGURE 1.6 – Schéma d'un milieu à trois couches

La pression de disjonction est principalement composée de 3 termes [10] :

- Un terme correspondant aux forces de van der Waals, qui s'exercent entre les molécules des deux phases extérieures via le milieu 2 :

$$\Pi_{VdW}(h) = -\frac{A}{6\pi h^3} \quad (1.5)$$

où A est la constante de Hamaker qui peut être calculée à partir des indices optiques n_i et des permittivités diélectriques ϵ_i des différents milieux [66] :

$$A = \frac{3}{4}k_B T \left(\frac{\epsilon_1 - \epsilon_2}{\epsilon_1 + \epsilon_2} \right) \left(\frac{\epsilon_3 - \epsilon_2}{\epsilon_3 + \epsilon_2} \right) + \frac{3h_p \nu_e}{8\sqrt{2}} \frac{(n_1^2 - n_2^2)(n_3^2 - n_2^2)}{\sqrt{(n_1^2 + n_2^2)(n_3^2 + n_2^2)} \left(\sqrt{n_1^2 + n_2^2} + \sqrt{n_3^2 + n_2^2} \right)}, \quad (1.6)$$

avec h_p la constante de Planck et $\nu_e \approx 2 \cdot 10^{15}$ rad s⁻¹ la fréquence d'adsorption. Pour un milieu linéaire, homogène, isotrope, comme c'est le cas pour les fluides considérés ici (air, eau, huiles), on a simplement $\epsilon_i = n_i^2$.

Si les milieux 1 et 3 sont identiques, ce qui est le cas des films liquides présents dans les mousses, on a donc $A \propto (n_1^2 - n_2^2)^2 > 0$: les forces de van der Waals sont toujours attractives et vont contribuer à faire disparaître le film.

- Un terme électrostatique qui prend en compte les interactions répulsives entre des interfaces chargées (par exemple à cause de l'adsorption de tensioactifs ioniques à la surface).
- Un terme stérique (répulsif) qui devient important pour des épaisseurs inférieures typiquement à quelques nanomètres, lorsque deux couches de molécules adsorbées entrent en contact.

La pression de disjonction combine la somme de ces trois composantes. Suivant le système étudié, un film liquide en contact avec de l'air peut donc être

- instable (pression de disjonction attractive ou pression de conjonction). C'est notamment le cas si seules les interactions de van der Waals sont présentes.
- stable (pression de disjonction répulsive) : les interactions électrostatiques et/ou stérique dominent les interactions de van der Waals.

1.1.4.2 Méthodes expérimentales

Les pressions de disjonction répulsives dans les films de savon ont été mesurées avec une expérience de "thin-film balance" [34]. Elle consiste à créer un film suspendu de liquide dans un anneau circulaire de diamètre millimétrique : le film draine jusqu'à atteindre l'équilibre entre la pression capillaire imposée et la pression de disjonction. L'épaisseur du film est mesurée par interférométrie.

Différents montages ont été développés pour créer un film suspendu. Initialement, Scheludko *et al.* [103] ont proposé un système dans lequel le support circulaire est relié à un capillaire qui permet d'aspirer le liquide. Le gaz est à la pression atmosphérique. Dans ce cas, le seul moyen de faire varier la pression imposée est de changer le rayon du support circulaire. La gamme de pressions atteignables est faible (environ 100 Pa). Ce montage a ensuite été amélioré par Mysels et Jones [88] en remplaçant le support circulaire par un poreux. Cela a deux avantages : permettre un drainage uniforme tout autour du film (et plus seulement d'un côté) et augmenter la pression d'entrée du gaz dans le capillaire. Une surpression est alors imposée avec une pompe dans le gaz environnant, ce qui permet d'atteindre des pressions imposées de 100 kPa. Cette méthode a cependant des inconvénients : le poreux se bouche facilement, il est difficilement nettoyable et doit être changé entre chaque expérience. Plus récemment, une cellule appelée "bike-wheel" a été développée par Pereira *et al.* [22]. Dans ce système (voir la Fig. 1.7), le support circulaire est connecté à 24 canaux dont la largeur est de 43 µm et la profondeur 16 µm : les dimensions micrométriques de ces canaux permettent, comme dans le système de l'anneau poreux, d'avoir une pression d'entrée du gaz élevée (environ 10⁴ Pa) et donc d'imposer des différences de pression

importantes entre le gaz et le liquide. Ces 24 canaux sont ensuite connectés à un canal plus large qui permet d'injecter et d'aspirer le liquide avec un contrôleur de pression.

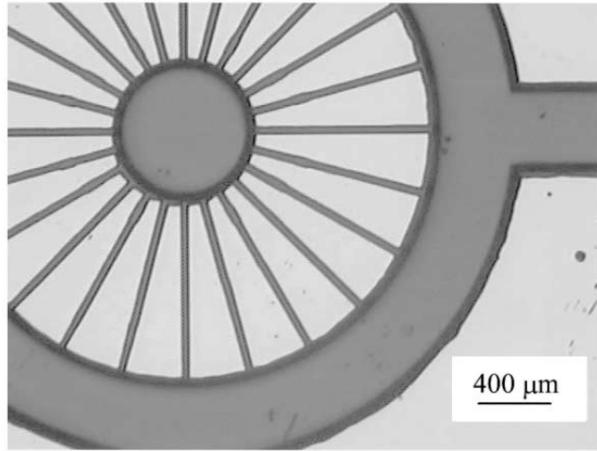


FIGURE 1.7 – Photographie de la cellule "bike-wheel" (tirée de [22]). L'anneau et les canaux remplis de liquide apparaissent en foncé. Le film mince est formé dans le rond central.

1.1.5 Différents types de mousses

Dans la section précédente, nous avons vu que, suivant le type de tensioactifs utilisé, la pression de disjonction pouvait être attractive (films de liquide instables) ou répulsive (films de liquide stables). Si l'on revient maintenant aux mousses macroscopiques, cela implique qu'il existe deux types de mousses [94] :

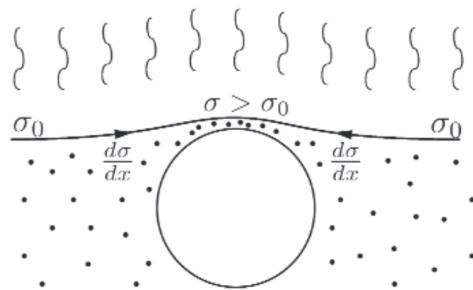
- les mousses transitoires dont le temps de vie est au maximum de quelques dizaines de secondes. Cela concerne par exemple les solutions de tensioactifs peu moussants comme les alcools ou les acides gras à chaînes courtes [115] mais aussi les tensioactifs ioniques très peu concentrés (c'est-à-dire utilisés à une concentration très inférieure à la concentration micellaire critique ou *cmc*) ou les pollutions [80]. Dans ces mousses, la pression de disjonction est attractive et le mécanisme de stabilisation est l'élasticité de Gibbs due aux tensioactifs. Tuinier *et al.* [115] ont montré que le maximum de moussabilité était corrélé au maximum d'élasticité de Gibbs.
- les mousses stables dont le temps de vie est de quelques jours voire mois. Ce sont des mousses stabilisées par des tensioactifs ioniques ou non ioniques à une concentration égale ou supérieure à la *cmc* et pour lesquelles la pression de disjonction est répulsive.

Dans cette thèse, nous nous intéressons à des mousses constituées d'un mélange d'huiles dans lequel il n'y a pas de tensioactifs. Ces mousses ont une durée de vie maximale de quelques dizaines de secondes. Elles peuvent donc être qualifiées de mousses transitoires. Dans la section suivante, nous nous demandons comment ces mousses sont stabilisées, en l'absence de tensioactifs.

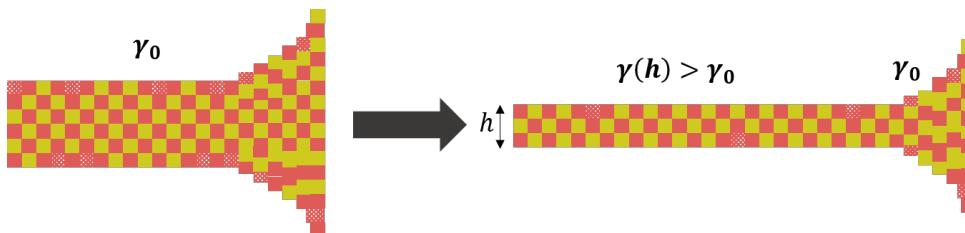
1.2 Les mousses avec pression de disjonction attractive : le cas des mousses d'huiles

Contrairement aux mousses aqueuses, les mousses composées d'un mélange d'huiles ne sont pas stabilisées par des tensioactifs. Par conséquent, la pression de disjonction est attractive car elle est uniquement due aux forces de van der Waals. Il existe donc des mécanismes de stabilisation spécifiques à ces mousses.

Le moussage des mélanges de liquides purs a d'abord été observé par Ross et Nishioka [98] pour un mélange miscible éthylène glycol/butanol/eau. Ils constatent notamment une augmentation de la moussabilité au fur et à mesure que la composition du mélange se rapproche de la séparation de phase. Ils relient ce phénomène à "l'activité de surface" du liquide de plus faible tension interfaciale mais ne donnent pas une description claire du mécanisme de stabilisation.



(a) Stabilisation due à l'évaporation préférentielle d'un des deux liquides (schéma tiré de [27]). Si le liquide le plus volatil est aussi celui dont la tension de surface est la plus faible, l'évaporation tend à stabiliser le film mince.



(b) Stabilisation via un mécanisme similaire à l'élasticité de Gibbs-Marangoni : les différences de concentration des molécules entre le film mince et le bord de Plateau induisent un écoulement Marangoni. La molécule représentée en rouge est celle qui a la tension de surface la plus faible. Elle s'adsorbe préférentiellement à l'interface avec l'air, sauf si le volume de liquide disponible dans le film devient insuffisant.

FIGURE 1.8 – Mécanismes responsables de la stabilité des mousses composées d'un mélange de liquides.

Plus récemment, deux mécanismes ont été mis en évidence. Tout d'abord, Chandran Suja *et al.* [27] se sont intéressés à l'effet de l'évaporation. Pour un mélange de deux huiles, ils montrent que si le liquide le plus volatil est aussi celui qui a la plus faible tension de surface, en présence d'évaporation, la moussabilité est accrue. Ils donnent une explication simple du phénomène, résumée sur la Fig. 1.8a : si l'on considère le film liquide qui sépare une bulle de la surface libre d'un bain de liquide, l'évaporation du liquide le plus volatil provoque une augmentation de la tension interfaciale dans le film, mais pas dans le ménisque où le réservoir de liquide est suffisamment important pour homogénéiser le mélange. Cela crée donc un gradient de tension

de surface qui donne lieu à un écoulement Marangoni du ménisque vers le film et qui stabilise ce dernier.

Cependant, un mélange de liquides peut aussi mousser en l'absence d'évaporation. Ce problème a été étudié au laboratoire dans le cadre des thèses de Mélanie Arangalage [2] et Hoai Phuong Tran [111-113]. Nous donnons ici une explication qualitative du phénomène qui sera détaillé dans le Chapitre 3. Dans ces thèses, la stabilité des films composés d'un mélange de liquides est expliquée par les différences de concentration des différents composants entre l'interface et le volume. Considérons un film mince de liquide composé d'un mélange binaire de molécules A et B , A ayant une tension de surface plus faible que B : $\gamma_A < \gamma_B$. Alors, pour des raisons énergétiques, la concentration de la molécule A sera plus élevée à la surface que dans le volume et inversement pour la molécule B [8, 19, 47]. Ceci est représenté sur la Fig. 1.8b. Supposons maintenant que le film est étiré tout en gardant un volume constant. Le rapport surface sur volume augmente, ce qui modifie l'équilibre de répartition des molécules entre la surface et le volume : la concentration en molécules A (de plus faible tension de surface) diminue et la tension de surface du film augmente. Cela montre que la tension de surface d'un film mince γ augmente quand son épaisseur h diminue. En revanche, les bords de Plateau sont plus épais, leur épaisseur peut être considérée comme constante ainsi que leur tension de surface γ_0 . Il existe donc un gradient de tension de surface entre le film et le bord de Plateau ($\gamma(h) > \gamma_0$) qui s'oppose à la succion capillaire et ralentit le drainage. C'est un mécanisme qui génère une élasticité de Gibbs similaire à celle décrite pour des tensioactifs dans la section 1.1.2 : le film est stabilisé par des variations de concentration d'une espèce à la surface qui sont dues à un effet de réservoir fini. Cela conduit donc à la formation de mousses transitoires avec un temps de vie de l'ordre de quelques dizaines de secondes.

Dans cette partie, nous avons décrit les mousses à l'échelle des films minces de liquide qui les composent. En particulier, pour les mousses d'huiles constituées d'un mélange de liquide, nous avons vu que leur stabilité vient de la compétition entre différents mécanismes : alors que le drainage dû à la succion capillaire amincit le film et tend à le faire éclater, un mécanisme similaire à l'élasticité de Gibbs s'y oppose. Dans certains cas, l'évaporation peut aussi avoir un effet stabilisant. L'objectif de la thèse est de comprendre comment, pour un mélange d'huiles donné, il est possible de réduire le temps de vie de ces mousses. Si ce problème a été très étudié pour des mousses aqueuses, les résultats sont restreints en ce qui concerne les mousses d'huiles. L'objet de la partie suivante est de présenter les connaissances actuelles sur les additifs antimousses.

1.3 Contrôle de la moussabilité par des additifs antimousses

Depuis le début du XXème siècle, différentes méthodes ont été développées pour réduire voire empêcher la formation de mousse. Parmi ces méthodes figurent les approches mécaniques avec l'utilisation d'ultrasons [58], de jets d'air ou de dispositifs rotatifs [71]. Toutefois, ces méthodes sont associées à un coût énergétique important, ce qui a conduit au développement de méthodes dites "chimiques" consistant à ajouter en faible quantité des huiles, alcools et/ou particules dans

les solutions. Ces additifs anti-moussants sont aujourd’hui largement utilisés dans des industries très diverses, entre autres pour l’extraction pétrolière, la fabrication de papier, de textiles, de médicaments ou le traitement des eaux usées [73]. D’un point de vue plus fondamental, de nombreuses études se sont attachées à expliquer le mode d’action de ces antimousses mais principalement dans le cas de mousses aqueuses, stabilisées par des tensioactifs. Dans la suite, nous détaillons les différents types d’antimousses utilisés ainsi que les mécanismes proposés pour expliquer leur effet. Pour finir, nous présentons les quelques travaux concernant les antimousses dans des mousses d’huiles.

1.3.1 Différents types d’antimousses

Les antimousses peuvent être divisés en trois catégories :

- les additifs à base d’huile [9, 37, 39, 87]. Ils sont pour la plupart constitués d’huile silicone ou Polydiméthylsiloxane (noté PDMS dans la suite). Ils sont dispersés dans la solution aqueuse sous forme de gouttes : c’est donc une émulsion huile dans eau. Des tensioactifs spécifiques sont parfois ajoutés pour la stabiliser [40].
- les additifs à base de particules [4, 45, 56]. Elles peuvent être en quartz, silice, ou encore en Polytétrafluoroéthylène (PTFE) et peuvent être traitées pour être rendues plus ou moins hydrophobes.
- les antimousses dits "mixtes" huile/particules [38, 40, 42, 55, 86]. Ils sont dispersés sous forme de gouttes comprenant à la fois de l’huile et des particules (souvent de la silice). Il a été montré que leur effet antimousse peut être plus important que celui de l’huile ou des particules seules.

Nous nous demandons à présent pourquoi ces gouttes ou particules dispersées en solution réduisent la formation de mousse.

1.3.2 Mécanismes proposés pour expliquer l’effet antimousse dans les mousses aqueuses

L’explication des mécanismes conduisant à une diminution de la moussabilité d’une solution aqueuse a fait l’objet de nombreuses revues [39, 41, 58, 71, 73, 87, 94]. Nous présentons ici les différents mécanismes proposés. Ils sont résumés dans un schéma tiré de la revue de Denkov *et al.* [40] sur la Fig. 1.9. Nous nous plaçons de nouveau à l’échelle des films minces de liquide. En effet, l’hypothèse est que les antimousses réduisent la formation de mousse en cassant les films liquides qui les constituent. Pour cela, il est d’abord nécessaire qu’une goutte ou une particule entre dans un film et émerge à la surface du film. Deux scénarios sont alors envisageables. Dans le cas d’une goutte, soit elle émerge seulement d’un côté du film et, en s’étalant à la surface, elle amincit le film et provoque son éclatement. Soit elle ponte le film en entrant aux deux interfaces air-liquide, elle cause alors la rupture du film par étirement ou par démouillage. Afin de déterminer quel mécanisme se produit, il faut comparer les temps caractéristiques des processus de démouillage et de déformation de la goutte, qui varient selon le système étudié [39]. Les particules solides

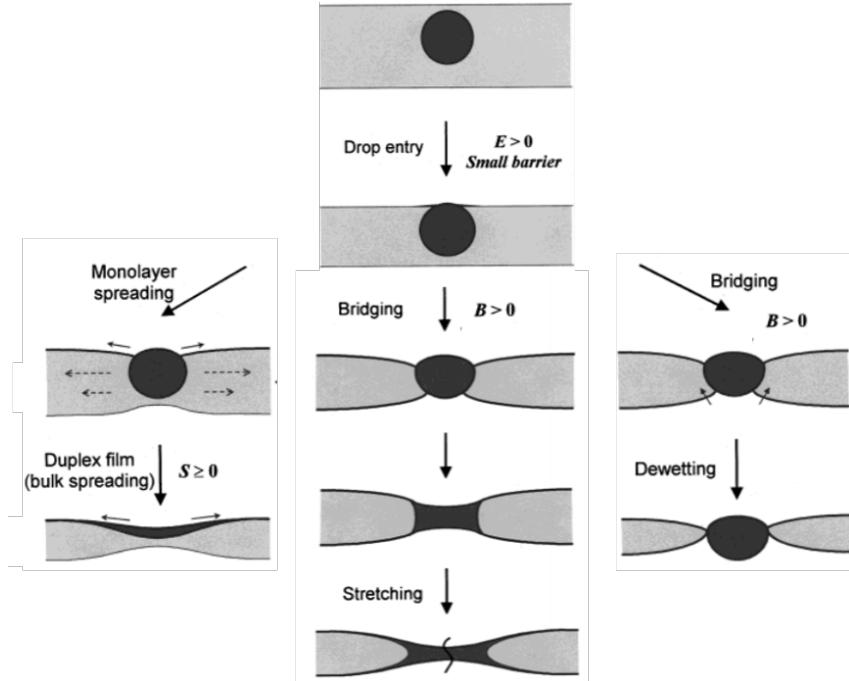


FIGURE 1.9 – Mécanismes proposés pour expliquer l’effet antimousse de gouttes dispersées (schéma tiré de [40]). Les gouttes provoquent l’éclatement des films minces de liquide qui composent la mousse. Pour cela, elles entrent d’abord à l’interface air-liquide puis, soit en s’étalant à la surface, soit en pontant le film, elles induisent son amincissement et finalement sa rupture.

n’étant pas déformables, l’éclatement du film n’est possible que par pontage puis démouillage de la particule.

Ces effets ne peuvent cependant pas se produire avec tout type de goutte ou de particule : ils dépendent des propriétés du système aux différentes interfaces (air-liquide, air-goutte/particule et liquide-goutte/particule), qui sont notamment caractérisées par la tension de surface. Pour chaque étape, il est possible de définir un critère permettant d’évaluer leur faisabilité.

Dans la suite, nous notons γ_{gl} la tension de surface entre l’air et le liquide, γ_{dl} celle entre la goutte (ou particule) et le liquide et enfin γ_{dg} celle entre la goutte (ou particule) et l’air.

1.3.2.1 Entrée des gouttes dans les films

La première étape est l’entrée d’une goutte à l’interface air-liquide. On se demande s’il est énergétiquement plus favorable que la goutte reste immergée dans le liquide ou soit à la surface. Pour cela, on compare l’énergie de ces deux situations via le coefficient d’entrée (voir schéma Fig. 1.10) :

$$E = \gamma_{gl} + \gamma_{dl} - \gamma_{dg}. \quad (1.7)$$

Si $E < 0$, on prédit que la goutte reste immergée dans le liquide, sinon l’entrée de la goutte à l’interface air-liquide est favorable. Toutefois, s’il a été montré que des gouttes ayant un coefficient d’entrée E négatif n’ont pas d’effet antimousse, un coefficient d’entrée positif ne garantit pas son efficacité. En effet, ce critère prend seulement en compte des variables thermodynamiques alors

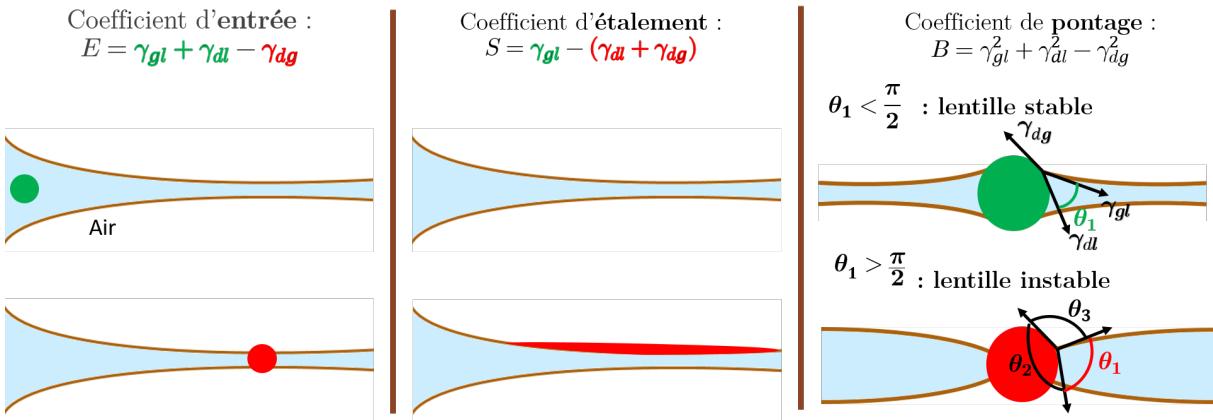


FIGURE 1.10 – Définition des coefficients d'entrée, d'étalement et de pontage en fonction des tensions de surface air-liquide (γ_{gl}), liquide-goutte (γ_{dl}) et air-goutte (γ_{dg}). Ces coefficients permettent de prédire si les mécanismes présentés sont énergétiquement favorables ou non.

qu'une barrière cinétique peut aussi retarder l'entrée de la goutte à la surface [39]. Cette barrière d'entrée caractérise la stabilité du film de liquide piégé entre la goutte et l'air. Elle dépend de la pression de disjonction (définie dans la section 1.1.4) du système goutte/liquide moussant/air. Tout comme les tensioactifs sont responsables de la stabilisation des films air/liquide/air, ils peuvent également stabiliser le film de liquide entre la goutte et l'air si la pression de disjonction est répulsive : cela ralentit voire empêche l'entrée de la goutte à la surface.

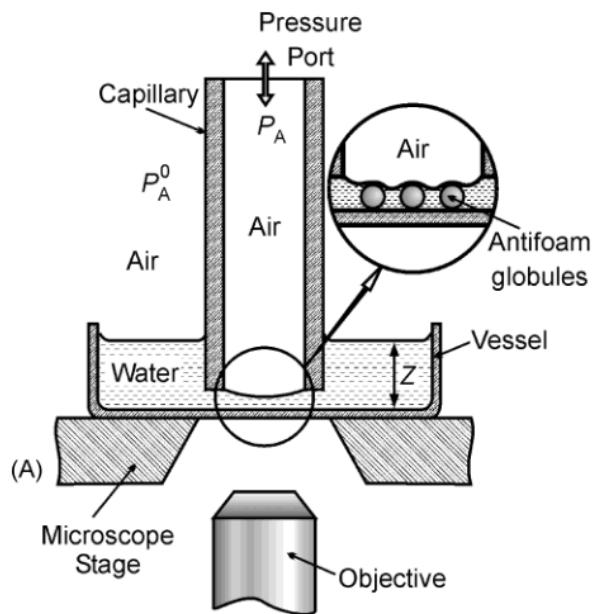


FIGURE 1.11 – Film Trapping Technique. Schéma tiré de [39].

Cette barrière d'entrée peut être mesurée avec la technique de "piégeage de film" (Film Trapping Technique) [39], illustrée sur la Fig. 1.11. Elle consiste à immerger partiellement un capillaire rempli d'air dans une cuve remplie de la solution aqueuse et contenant des gouttes d'antimousse. Un ménisque se crée à l'entrée du capillaire. En augmentant la pression de l'air

dans le capillaire, le ménisque est pressé contre le fond de la cuve et des gouttes d'antimousse sont piégées dans le liquide entre l'air et la surface solide. Pour une certaine pression critique, qui caractérise la barrière d'entrée, les gouttes percent le film de liquide et entrent à l'interface air-liquide.

L'entrée d'une goutte à l'interface air-liquide est un préalable à tout effet antimousse. Pour la suite, plusieurs scénarios ont été proposés.

1.3.2.2 Rupture des films par étalement des gouttes

Si la goutte ne perce le film que d'un côté, elle peut ensuite s'étaler à la surface du film. Par continuité de la vitesse à l'interface liquide-goutte, cela provoque le cisaillement du film et son amincissement puis, finalement, sa rupture. Cela n'est possible que si l'étalement de la goutte à la surface du film est favorable. Pour quantifier cela, on calcule le coefficient d'étalement S , défini comme dans le cas du mouillage d'un solide par une goutte (voir la Fig. 1.10) :

$$S = \gamma_{gl} - \gamma_{dl} - \gamma_{dg}. \quad (1.8)$$

Si $S > 0$, la goutte est en mouillage total : elle s'étale et, ce faisant, amincit le film. Sinon la goutte ne mouille que partiellement le liquide, le film ne s'amincit pas.

1.3.2.3 Rupture des films par pontage des gouttes ou des particules

Une autre possibilité est que la goutte ou la particule émerge au niveau des deux interfaces air-liquide, c'est-à-dire qu'elle ponte le film. Garrett [57] s'est intéressé aux conditions de stabilité de cette situation. Il suppose que, pour que le système soit stable, il faut que les tensions de surface au niveau du contact entre l'air, la goutte et le liquide satisfassent le triangle de Neumann et que les différences de pression entre les interfaces air-goutte et goutte-liquide se compensent. Il montre que cela dépend de l'angle de contact du liquide sur l'objet antimousse (goutte ou particule) noté θ_1 (voir la Fig. 1.10). S'il est supérieur à 90° , le pont est instable : dans le cas d'une particule, il y a "démouillage" du liquide. Dans le cas d'une goutte, objet déformable, elle s'étire et finit par faire éclater le film. En revanche, si l'angle de contact θ_1 est inférieur à 90° , le pont est stable et le film n'éclate pas.

Ce critère géométrique peut être traduit en un critère sur les tensions de surface. En effet, supposons que le triangle de Neumann est vérifié. Nous faisons un bilan des tensions de surface qui s'appliquent au niveau du contact entre l'air, le liquide et la goutte (voir la Fig. 1.10) et nous projetons sur les axes de chacune des interfaces, ce qui donne le système d'équations :

$$\gamma_{gl} + \gamma_{dl} \cos(\theta_1) + \gamma_{dg} \cos(\theta_3) = 0 \quad (1.9)$$

$$\gamma_{dl} + \gamma_{dg} \cos(\theta_2) + \gamma_{gl} \cos(\theta_1) = 0 \quad (1.10)$$

$$\gamma_{dg} + \gamma_{dl} \cos(\theta_2) + \gamma_{gl} \cos(\theta_3) = 0, \quad (1.11)$$

où θ_1 , θ_2 et θ_3 sont les angles de contact entre les différentes interfaces définis sur la Fig. 1.10.

Grâce aux Eqs. (1.9) et (1.10), nous substituons $\cos(\theta_2)$ et $\cos(\theta_3)$ dans l'Eq. (1.11). Nous trouvons alors :

$$\gamma_{dg} - \gamma_{dl}(\gamma_{dl} + \gamma_{gl} \cos(\theta_1)) \frac{1}{\gamma_{dg}} - \gamma_{gl}(\gamma_{gl} + \gamma_{dl} \cos(\theta_1)) \frac{1}{\gamma_{dg}} = 0. \quad (1.12)$$

Pour finir, nous exprimons $\cos(\theta_1)$ en fonction des trois tensions de surface du système :

$$\cos(\theta_1) = \frac{\gamma_{dg}^2 - \gamma_{dl}^2 - \gamma_{gl}^2}{2\gamma_{dl}\gamma_{gl}}. \quad (1.13)$$

Le coefficient de pontage est noté :

$$B = \gamma_{gl}^2 + \gamma_{dl}^2 - \gamma_{dg}^2. \quad (1.14)$$

Nous avons donc : $\cos(\theta_1) = -\frac{B}{2\gamma_{dl}\gamma_{gl}}$. Rappelons que selon Garrett le système est stable si $\theta_1 < 90^\circ$, ce qui implique $\cos(\theta_1) > 0$ et donc $B < 0$. Inversement, le pont est instable si $\theta_1 > 90^\circ$, d'où $B > 0$. Dans ce cas, le pontage d'une goutte ou d'une particule provoque l'éclatement du film et a un effet antimousse.

1.3.2.4 Validations expérimentales

De façon semi-empirique, le choix d'un antimousse est basé sur le calcul de ces coefficients et éventuellement sur la mesure de la barrière d'entrée. Si on a $E > 0$ ainsi que S et/ou $B > 0$, alors on s'attend à un effet antimousse. Cependant, ces mécanismes sont assez hypothétiques et ont été peu observés expérimentalement. Citons tout de même deux études : celle de Dippenaar [45] qui observe le pontage de particules sur des films de liquide et valide le mécanisme de pontage-démouillage pour les antimousses composés de particules. Toutefois, la taille des particules étudiées (une centaine de micromètres) est plus grande que celles classiquement utilisées comme antimousse. Dans une autre étude, Denkov *et al.* [40] observent un mécanisme de pontage puis étirement de gouttes d'antimousse mixte PDMS/particule. Dans cet article, ils soulignent également que les mécanismes de déstabilisation dépendent fortement du système considéré et qu'il n'existe donc pas de mécanisme antimousse universel.

Nous avons vu que l'effet antimousse de gouttes ou particules dispersées dans une solution aqueuse a fait l'objet de nombreuses recherches mais finalement de peu d'observations directes. Qu'en est-il pour les mousses d'huiles auxquelles nous nous intéressons ?

1.3.3 Antimousses pour des mousses d'huiles

Comme nous l'avons vu dans la section 1.1, les mousses d'huiles sont différentes des mousses aqueuses pour plusieurs raisons. Elles ne sont pas stabilisées par des tensioactifs mais par des mécanismes liés à la concentration des différentes espèces à la surface. De plus, leur tension de surface est plus faible que celle de l'eau. Cela affecte les coefficients d'entrée, de pontage et d'étalement décrits précédemment. Pourtant, les mêmes types d'antimousses à base de PDMS et/ou de particules sont utilisés. Une autre différence majeure est que le PDMS est soluble dans

certaines huiles telles que les alcanes ou le toluène. Si le PDMS est soluble dans un mélange d'huiles, tous les mécanismes décrits pour les mousses aqueuses ne sont pas applicables car il n'y a pas de gouttes en solution. Dans l'industrie pétrolière et pour la production de lubrifiants, il est bien établi que cela réduit l'effet antimousse voire que le PDMS peut avoir un effet promouvant [14, 23, 24, 32, 46, 84, 102]. Toutefois, cette observation empirique n'est pas encore pleinement comprise sur le plan fondamental, en partie en raison de la complexité et de la variabilité de la composition des pétroles bruts et des lubrifiants.

Par ailleurs, Chandran Suja *et al.* [26] se sont intéressés à l'effet de la filtration sur le temps de vie de bulles formées dans un lubrifiant contenant du PDMS. Ils montrent que l'efficacité de l'antimousse décroît lorsque la taille des pores du filtre diminue, ce qui semble indiquer que plus la taille des gouttes d'antimousse restant en suspension dans le lubrifiant est petite, moins elles sont efficaces pour casser les mousses.

En présence de gouttes ou de particules, les mécanismes responsables de la rupture des films liquides sont supposés être similaires à ceux développés dans le cas des mousses aqueuses mais, à notre connaissance, aucune validation expérimentale n'a été apportée. Pourtant, comme suggéré par Garrett [58], on s'attend notamment à ce que l'entrée des gouttes à l'interface air-liquide soit facilitée par le fait que la pression de disjonction du système goutte/liquide/air soit a priori attractive et qu'il n'y ait donc pas de barrière d'entrée.

1.4 Conclusion et problématique générale

Dans cette étude bibliographique, nous avons montré qu'il existait deux types de mousses aqueuses stabilisées par des tensioactifs : des mousses transitoires stabilisées uniquement par l'élasticité de Gibbs, et des mousses stables pour lesquelles la pression de disjonction est répulsive. La destruction de ces mousses par des gouttes et /ou des particules dispersées en solution a aussi été largement étudiée. Elle dépend des interactions aux différentes interfaces et notamment à l'interface air-liquide. Toutefois, les mécanismes proposés pour expliquer leur effet ont été assez peu observés expérimentalement.

Les mousses composées d'un mélange d'huiles sont stabilisées par des mécanismes différents de ceux des mousses aqueuses : elles sont stables malgré l'absence de tensioactifs. L'évaporation préférentielle d'un des composants mais surtout les différences de concentration des composants à l'interface et dans le volume suffisent à les stabiliser. Dans ces mousses, la pression de disjonction des films de liquide est attractive, elles sont donc transitoires. Les additifs antimousses utilisés pour les déstabiliser sont les mêmes que dans le cas des mousses aqueuses et peu d'études ont été menées sur les mécanismes spécifiques à ces systèmes malgré les différences observées sur leur efficacité et la solubilité accrue du PDMS dans ces liquides. Par ailleurs, les huiles utilisées sont souvent des pétroles bruts ou des lubrifiants dont la composition est complexe et peu connue, ce qui rend l'analyse des résultats difficile.

Dans cette thèse, nous proposons d'étudier la question des mécanismes antimousses dans les mousses composées d'un mélange de liquides en utilisant un système connu et bien caractérisé (Chapitre 2). Nous nous concentrerons ici sur les antimousses à base de PDMS. Nous étudions

l'effet du PDMS à différentes échelles : d'abord sur une mousse macroscopique (Chapitre 3), puis à l'interface air-liquide (Chapitre 4) et enfin au niveau d'un film unique de liquide (Chapitre 5). Pour finir, nous rassemblons les résultats obtenus aux différentes échelles pour obtenir une compréhension globale de la déstabilisation des mousses d'huiles par le PDMS.

Chapitre 2

Matériel et méthodes

Résumé

Afin d'étudier les mécanismes antimousses dans les mousses d'huiles, nous choisissons un système modèle composé de deux huiles, le décane et le cyclopentanol, ainsi qu'un additif antimoussant, le PDMS, dont nous faisons varier la masse molaire et donc la viscosité. Le PDMS est miscible en toutes proportions avec le décane mais pas avec le cyclopentanol. Dans un premier temps, nous établissons donc le diagramme de phase du mélange ternaire décane/cyclopentanol/PDMS en fonction de la composition du mélange. Dans le cas où une séparation de phase se produit, nous étudions l'émulsification spontanée qui en résulte. Nous déterminons la composition des gouttes ainsi formées et montrons que, dans le cas des PDMS très visqueux, leur rayon croît par un mécanisme de coalescence limitée par la diffusion.

Dans un second temps, nous présentons les techniques utilisées dans la suite de la thèse pour étudier la moussabilité du système à différentes échelles. Nous décrivons la méthode de Bikerman qui permet d'obtenir une mesure macroscopique de la moussabilité d'une solution. Pour finir, nous expliquons la méthode de "thin film balance" utilisée pour étudier le drainage et l'éclatement d'un film unique de liquide. Nous mesurons l'évolution de l'épaisseur du film au cours du temps par interférométrie.

Sommaire

2.1	Choix d'un mélange d'huiles modèle	22
2.1.1	Additif antimoussant : PDMS	22
2.1.2	Mélange d'huiles moussant	24
2.1.3	Diagramme de phase	24
	Protocole	24
	Résultats et discussion	25
2.2	Dynamique de coalescence des gouttes	26
2.2.1	Émulsification spontanée	26
2.2.2	Composition des gouttes	26
2.2.3	Viscosité des gouttes	28
2.2.4	Mesure de la taille des gouttes par DLS	28
2.2.5	Croissance des gouttes par coalescence	30
2.3	Mesures de moussabilité	33
2.3.1	Méthode de Bikerman	33
2.3.2	Contrôle de la mouillabilité du poreux	34
2.4	Expérience de film suspendu	35
2.4.1	Description du montage	36
2.4.2	Protocole	37
2.4.3	Analyse des données	38
2.4.3.1	Définition du temps de vie des films	38
2.4.3.2	Mesure de l'épaisseur des films : calcul d'interférences	39
	Interférences à deux ondes en lumière monochromatique	39
	Interférences en lumière blanche	40
	Code Matlab pour convertir le profil d'intensité en profil d'épaisseur	41

2.1 Choix d'un mélange d'huiles modèle

Le système utilisé est composé d'un mélange binaire d'huiles moussant et d'un additif antimousse. Nous commençons par détailler les propriétés de l'additif et des huiles composant le mélange binaire, puis nous présentons le diagramme de phase du mélange de liquides ternaire.

2.1.1 Additif antimoussant : PDMS

Dans le Chapitre 1, nous avons expliqué que le Polydiméthylsiloxane (PDMS) est un additif largement utilisé pour ses propriétés antimoussantes, quel que soit le type de liquide. Le PDMS est un polymère dont la formule chimique du monomère est $\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{O}$. Dans notre étude, nous nous intéressons à des PDMS à terminaison triméthylsiloxy (fournis par abcr GmbH), de formule chimique $(\text{CH}_3)_3\text{SiO}(\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{O})_n\text{Si}(\text{CH}_3)_3$. Nous travaillons avec cinq PDMS de masses molaires différentes et dont les caractéristiques (viscosité cinématique, densité, tension de surface et indice de réfraction) sont présentées sur la Table. 2.1. Notons que toutes ces grandeurs augmentent quand la masse molaire du PDMS augmente.

Par ailleurs, nous remarquons dans la littérature qu'il existe une relation entre la masse molaire et la viscosité du PDMS [7], qui est présentée sur la Fig. 2.1. La viscosité du PDMS augmente avec la masse molaire en suivant une loi de puissance. Une rupture de pente est observée pour une masse molaire de $1.6 \cdot 10^4 \text{ g mol}^{-1}$. On suppose que cela est dû à l'enchevêtrement

Couleur sur les figures	Viscosité cinématique ($\text{mm}^2 \text{s}^{-1}$)	Masse molaire (g mol^{-1})	Densité (g mL^{-1})	Tension de surface (mN m^{-1})	Indice de réfraction
	5	770	0.918	19.7	1.3970
	100	5970	0.966	20.9	1.4025
	5000	49350	0.973	21.3	1.4035
	60000	116000	0.976	21.5	1.4035
	300000	204000	0.98	21.5	1.4035

TABLE 2.1 – Caractéristiques des différents PDMS utilisés. Données extraites de la référence [59].

des chaînes de polymère [6]. En effet, cette rupture de pente est proche de la masse molaire d'enchevêtrement des chaînes de PDMS qui est de $M_e = 12000 \text{ g mol}^{-1}$ [50]. Nous classons donc les PDMS étudiés en deux catégories en fonction de leur masse molaire M et donc de leur viscosité cinématique μ :

- les PDMS de faibles viscosités cinématiques pour lesquels $M < M_e$. Dans la Table. 2.1, cela correspond à deux PDMS de viscosités 5 et 100 $\text{mm}^2 \text{s}^{-1}$.
- les PDMS de grandes viscosités cinématiques pour lesquels $M > M_e$. Nous utilisons trois PDMS de cette catégorie avec des viscosités de 5 000, 60 000 et 300 000 $\text{mm}^2 \text{s}^{-1}$.

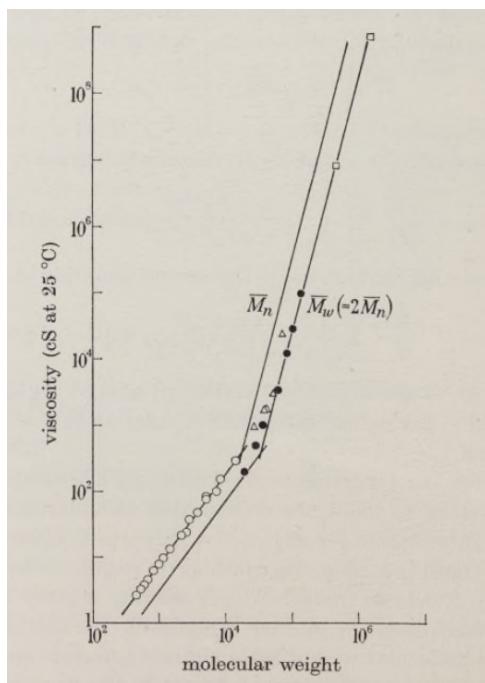


FIGURE 2.1 – Variation de la viscosité du PDMS en fonction de sa masse moléculaire (tiré de [6], à partir des mesures de [7, 90, 108]). Une rupture de pente est observée pour une masse molaire de $1.6 \cdot 10^4 \text{ g mol}^{-1}$ qui est proche de la masse molaire d'enchevêtrement des chaînes de PDMS

L'utilisation de ces cinq PDMS permet de balayer une large gamme de viscosités mais aussi d'en modifier la solubilité dans le mélange d'huiles moussant, comme nous le montrerons sur le diagramme de phase du mélange ternaire. Par la suite, nous prenons le parti de raisonner

en fonction de la viscosité du PDMS, et non en fonction de sa masse molaire, car c'est cette grandeur qui sera importante dans le Chapitre 5.

2.1.2 Mélange d'huiles moussant

Nous choisissons ensuite un mélange d'huiles moussant. Il est composé de deux huiles :

- le décane : alcane linéaire de formule chimique C₁₀H₂₂ (fourni par GPR Rectapur, pureté >99%),
- le cyclopentanol : alcool cyclique de formule chimique C₅H₁₀O (fourni par Sigma-Aldrich, pureté >99%).

Les caractéristiques de ces deux liquides purs sont présentées sur la [Table. 2.2](#).

	Masse molaire (g mol ⁻¹)	Densité à 298 K (g mL ⁻¹)	Viscosité dynamique (mPa s)	Tension de surface (mN m ⁻¹)	Indice de réfraction [81]
Cyclopentanol	86.13	0.948	10.1	32.7	1.4530
Décane	142.28	0.730	0.8	23.7	1.4102

TABLE 2.2 – Caractéristiques des liquides purs utilisés.

Nous avons choisi ce mélange car le décane et le cyclopentanol sont miscibles en toutes proportions et c'est un mélange qui, suivant la composition, produit une mousse suffisamment stable pour étudier ensuite les propriétés antimoussantes du PDMS. Au contraire, le PDMS est totalement miscible avec le décane mais seulement partiellement avec le cyclopentanol. Dans la suite de la thèse, nous étudions ce système ternaire décane/cyclopentanol/PDMS et faisons varier sa composition.

Notons que pour calculer la densité du mélange ternaire, nous supposons que le mélange est idéal, ce qui permet de faire l'hypothèse de l'additivité des volumes. Cette hypothèse est confirmée dans la littérature pour le mélange décane/PDMS [121]. Pour un mélange ternaire A, B, C avec des composants de masses volumique ρ_A , ρ_B , ρ_C et de fractions massiques x_A , x_B , x_C , la densité du mélange est alors :

$$\rho = \frac{1}{\frac{x_A}{\rho_A} + \frac{x_B}{\rho_B} + \frac{x_C}{\rho_C}}. \quad (2.1)$$

2.1.3 Diagramme de phase

Nous caractérisons maintenant le mélange en terme de solubilité. En effet, suivant la composition, la solution obtenue peut être monophasique ou biphasique. Nous traçons le diagramme de phase du mélange ternaire sur la [Fig. 2.2](#). Nous expliquons d'abord la méthode utilisée puis nous analysons les résultats.

Protocole Les expériences sont réalisées à une température de 22 ± 2 °C. Les solutions sont homogénéisées en permanence avec un agitateur magnétique et l'ajout de liquide est mesuré avec une balance de précision.

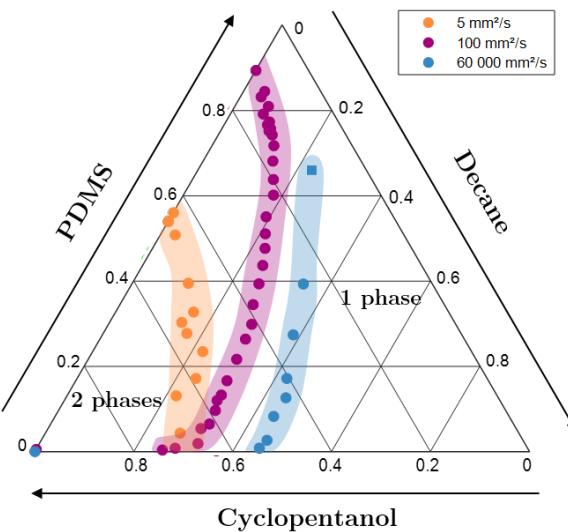


FIGURE 2.2 – Diagramme de phase du système cyclopentanol/décane/PDMS pour des PDMS de différentes viscosités. La solubilité du PDMS dans le mélange décane/cyclopentanol décroît lorsqu'on augmente la viscosité du PDMS.

Pour tracer la partie supérieure du diagramme (c'est-à-dire des proportions de PDMS élevées), nous partons d'un tube dans lequel se trouve une masse connue de PDMS. Nous ajoutons du cyclopentanol jusqu'à ce que la solution devienne trouble, ce qui est la marque d'une séparation de phase et donne le premier point du diagramme. Ensuite, nous ajoutons du décane jusqu'à ce que la solution devienne limpide, c'est-à-dire monophasique. Nous continuons ainsi par ajout successif de décane et cyclopentanol.

Nous procédons d'une façon similaire pour tracer la partie inférieure du diagramme. Nous partons d'un mélange PDMS/décane connu (et donc monophasique) dans lequel nous ajoutons du cyclopentanol jusqu'à ce que la solution se trouble. Puis nous ajoutons du décane et observons le retour à une solution limpide, et ainsi de suite.

Les différents liquides sont ajoutés avec une micropipette par tranches de 0.1 grammes, ce qui donne une incertitude de $\pm 2\%$ sur la fraction massique correspondante. Les incertitudes apparaissent en transparence sur le diagramme.

Résultats et discussion Nous traçons le diagramme de phase pour trois viscosités de PDMS différentes : 5, 100 et $60\ 000\ mm^2\ s^{-1}$. Pour le PDMS de $60\ 000\ mm^2\ s^{-1}$, la partie supérieure du diagramme (riche en PDMS) n'est pas réalisable car la solution est trop visqueuse, ce qui la rend impossible à homogénéiser par agitation magnétique. La seule valeur tracée dans cette zone (représentée par un carré) a été obtenue par spectroscopie infrarouge, ces mesures seront décris dans la section 2.2.5.

Nous observons que la solubilité du PDMS dans le mélange décane/cyclopentanol diminue quand on augmente la viscosité du PDMS (et donc sa masse molaire). Notons que dans le cas d'un mélange biphasique, on a une phase pauvre en PDMS principalement composée d'un mélange décane/cyclopentanol et une autre riche en PDMS mais pas uniquement composée de

PDMS. La composition de ces phases sera discutée dans la section 2.2.5.

Pour un système binaire, la théorie de Flory-Huggins [51] décrit la séparation de phase d'un polymère dans un solvant. Cette théorie montre effectivement que la fraction volumique critique de polymère à partir de laquelle la solution se sépare en deux phases diminue lorsque la masse molaire du polymère augmente car l'entropie de mélange diminue, ce qui est en accord avec nos observations.

Toutefois, nous sommes en présence d'un mélange ternaire. La théorie de Flory-Huggins a été adaptée pour cette situation [48, 74, 119] mais elle ne donne pas toujours de bons résultats et suppose de connaître les paramètres d'interaction χ entre les différents composants, ce qui n'est pas le cas. Nous ne sommes donc pas allés plus loin dans la théorie car ce n'est pas l'objet de cette thèse.

Dans la suite, nous nous intéressons plus particulièrement aux mélanges biphasiques produits par une séparation de phase du mélange ternaire.

2.2 Dynamique de coalescence des gouttes

Comme nous l'avons fait remarquer dans le Chapitre 1, les mécanismes antimousses reposent sur le fait que le PDMS est dispersé en solution sous forme de gouttes. Dans cette section, nous expliquons comment obtenir une émulsion contrôlée de gouttes riches en PDMS dans un mélange d'huiles.

2.2.1 Émulsification spontanée

Lorsque des liquides de solubilités différentes entrent en contact, il se produit une émulsification spontanée [106]. Or, nous venons de montrer que le PDMS est miscible avec le décane mais pas avec le cyclopentanol. Ce phénomène peut donc se produire dans notre système. Nous le mettons en évidence grâce à une expérience simple : nous remplissons la moitié d'un capillaire rectangle avec du cyclopentanol puis nous ajoutons un mélange PDMS/décane dans la seconde moitié. Nous observons l'évolution de l'interface entre les deux liquides au microscope (voir la Fig. 2.3). La différence d'indice optique entre les deux solutions est suffisante pour que l'interface soit visible.

Dans les premières secondes, nous remarquons des instabilités dans le mélange PDMS/décane, pour lesquelles nous n'avons pas d'explication. Ensuite, après quelques secondes, nous observons la nucléation de microgouttelettes à l'interface. Cela montre qu'il est possible d'obtenir des gouttes riches en PDMS dans le mélange d'huiles sans apport d'énergie mécanique. Pour cela, il suffit de dissoudre du PDMS dans du décane puis d'ajouter ce mélange dans du cyclopentanol. Ensuite, en agitant doucement pour homogénéiser la solution, nous obtenons une émulsion.

Par la suite, nous déterminons la composition des gouttes ainsi produites.

2.2.2 Composition des gouttes

Afin de mesurer la composition des gouttes, nous utilisons un spectromètre infrarouge (Bruker, mesures en ATR = Réflectance Totale Atténuée). En effet, les spectres infrarouges des trois

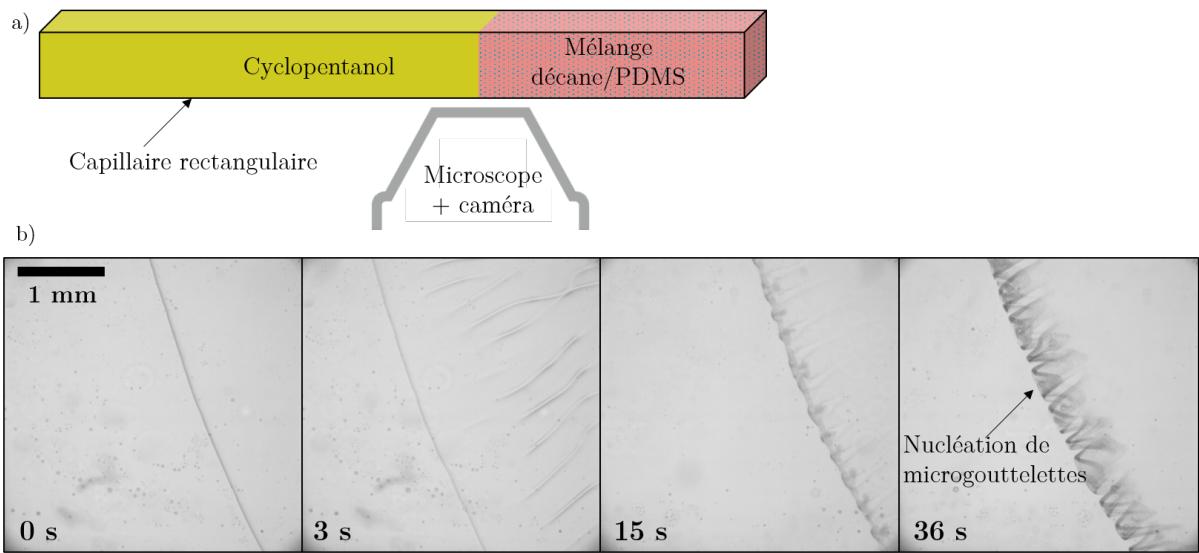


FIGURE 2.3 – Mise en évidence du phénomène d’émulsification spontanée. a) Schéma du dispositif. b) Évolution au cours du temps de l’interface entre du cyclopentanol et un mélange décane/PDMS. Après quelques secondes, nous observons la nucléation de microgouttelettes. En effet, le PDMS est totalement miscible avec le décane mais pas avec le cyclopentanol, ce qui provoque une autoémulsification.

liquides purs utilisés permettent de les différencier (voir la Fig. 2.4a). Nous distinguons deux pics intéressants :

- le pic dû à la liaison OH (autour de 3300 cm^{-1}) spécifique au cyclopentanol,
- le pic dû à la liaison Si – CH_3 (autour de 800 cm^{-1}) spécifique au PDMS.

Or, selon la loi de Beer-Lambert, l’absorbance est proportionnelle à la fraction volumique de l’espèce considérée. En mesurant le spectre infrarouge de la phase riche en PDMS puis la hauteur des deux pics spécifiques, nous déterminons donc la fraction volumique en PDMS et en cyclopentanol puis nous en déduisons celle en décane. Connaissant la densité des différents liquides, nous la convertissons en fraction massique.

Pour extraire la phase riche en PDMS, nous préparons un mélange composé de 70% de cyclopentanol et 1500 ppm de PDMS (et donc environ 30% de décane). Nous laissons les gouttes sédimentter puis nous récupérons la phase inférieure avec une seringue. Les spectres infrarouges des PDMS les plus visqueux sont présentés sur la Fig. 2.4b. Les deux pics spécifiques sont bien plus faibles que pour les liquides purs, ce qui montre que les gouttes sont constituées d’un mélange des trois composants.

La Table. 2.3 présente la composition des gouttes pour ces trois PDMS. L’incertitude sur la détermination des pics cause une erreur de $\pm 2\%$ sur les compositions. Notons que la fraction en PDMS varie de manière non monotone avec la viscosité, ce que nous ne parvenons pas à expliquer. Des mesures similaires pour les PDMS peu visqueux ont donné des résultats incohérents avec d’autres techniques de mesure et ne sont donc pas présentées ici.

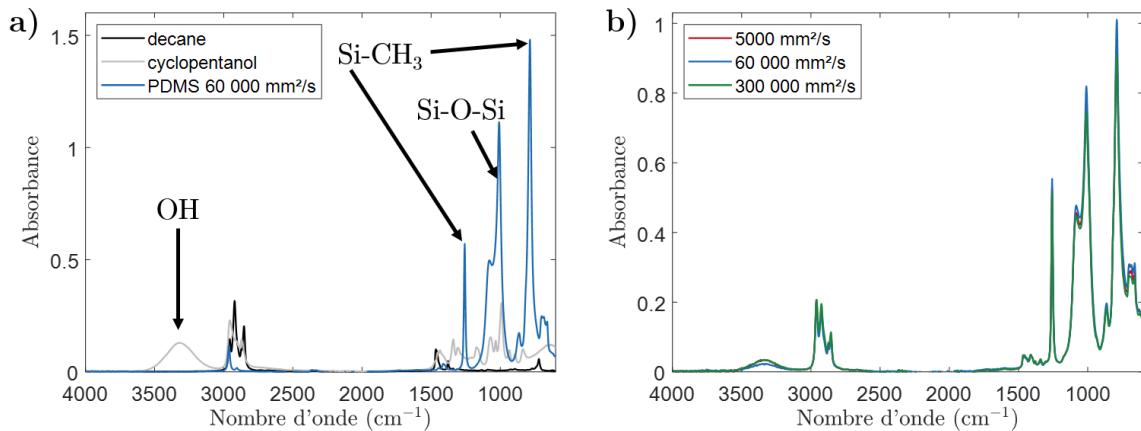


FIGURE 2.4 – Détermination de la composition des gouttes par spectroscopie infrarouge. Spectres infrarouges pour différents liquides. a) Liquides purs : décane, cyclopentanol, PDMS. b) Phase riche en PDMS (même composition que les gouttes) pour les PDMS les plus visqueux (en légende). Le pic spécifique à la liaison OH (autour de 3300 cm^{-1}) permet de déterminer la concentration en cyclopentanol et celui spécifique à la liaison Si – CH₃ (autour de 800 cm^{-1}) donne la concentration en PDMS.

Viscosité du PDMS utilisé	$5000\text{ mm}^2\text{ s}^{-1}$	$60000\text{ mm}^2\text{ s}^{-1}$	$300000\text{ mm}^2\text{ s}^{-1}$
PDMS (%)	60	66	59
Cyclopentanol (%)	17	11	17
Décane (%)	23	23	24

TABLE 2.3 – Composition des gouttes (phase riche en PDMS) pour des PDMS de différentes viscosités ($5\ 000, 60\ 000, 300\ 000\text{ mm}^2\text{ s}^{-1}$). Les pourcentages correspondent à des fractions massiques.

2.2.3 Viscosité des gouttes

Par ailleurs, nous mesurons la viscosité de cisaillement des gouttes en utilisant la même méthode d'extraction de la phase riche en PDMS que dans la section précédente. Notons que nous mesurons donc bien la viscosité de la phase dispersée (les gouttes) et non celle de l'émulsion. Nous utilisons un rhéomètre TA DHR3, géométrie cône-plan à une température de 22°C . Sur la Fig. 2.5, nous traçons la viscosité mesurée en fonction du taux de cisaillement. Nous remarquons le caractère rhéofluidifiant du PDMS lorsque sa masse molaire (et donc sa viscosité à faibles taux de cisaillement) augmente. Ces mesures seront utilisées dans le Chapitre 5 pour étudier l'influence de la viscosité sur l'étalement d'une goutte à la surface d'un bain de liquide.

Nous cherchons maintenant à mesurer la taille des gouttes formées par émulsification spontanée. Pour cela, nous utilisons la diffusion dynamique de la lumière (DLS).

2.2.4 Mesure de la taille des gouttes par DLS

Nous mesurons l'évolution de la taille des gouttes au cours du temps écoulé depuis le début de la séparation de phase, c'est-à-dire l'instant où on ajoute le cyclopentanol au mélange

Masse molaire (g mol ⁻¹)	49350	116000	204000
Viscosité cinématique (mm ² s ⁻¹)	5000	60000	300000
Viscosité dynamique (Pa s)	4.87	58.6	294

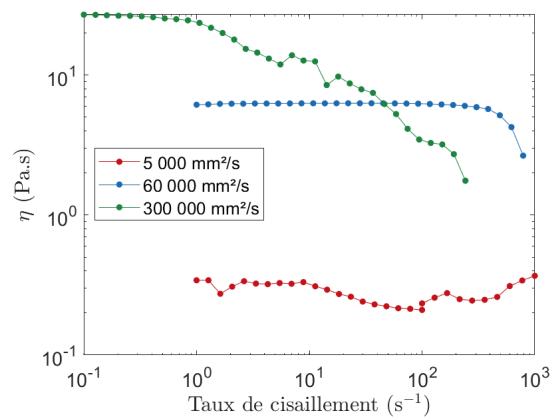


FIGURE 2.5 – Viscosité des gouttes en fonction du taux de cisaillement pour des PDMS de différentes viscosités. La viscosité des gouttes est bien inférieure à celle du PDMS pur.

TABLE 2.4 – Viscosités cinématiques et dynamiques des PDMS purs à faible taux de cisaillement en fonction de la masse molaire (seul le fournisseur).

PDMS/décane. Les mesures sont réalisées pour les 5 viscosités de PDMS utilisées par diffusion dynamique de la lumière ou DLS (ALV/CGS-3). Les courbes de corrélation sont converties en distribution de taille de gouttes en utilisant l'algorithme de CONTIN [93].

Pour les PDMS peu visqueux ($5 \text{ et } 100 \text{ mm}^2 \text{ s}^{-1}$), nous utilisons un mélange composé de 90% (en masse) de cyclopentanol, 1500 ppm de PDMS (pour le $5 \text{ mm}^2 \text{ s}^{-1}$) et 2000 ppm de PDMS (pour le $100 \text{ mm}^2 \text{ s}^{-1}$). Le reste du mélange est composé de décane (environ 10%). Pour les PDMS très visqueux, nous faisons varier la concentration en PDMS de 60 à 1500 ppm. Pour le PDMS de viscosité $60\ 000 \text{ mm}^2 \text{ s}^{-1}$, nous faisons également varier la proportion de cyclopentanol de 60% à 90% pour une fraction en PDMS fixée à 400 ppm.

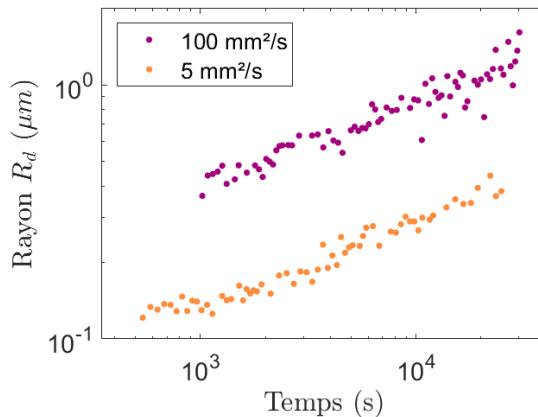


FIGURE 2.6 – Évolution du rayon des gouttes au cours du temps pour les PDMS de plus faibles viscosités ($5 \text{ et } 100 \text{ mm}^2 \text{ s}^{-1}$). Le mélange est composé de 90% en masse de cyclopentanol et de 1500 ppm de PDMS $5 \text{ mm}^2 \text{ s}^{-1}$ ou 2000 ppm de PDMS $100 \text{ mm}^2 \text{ s}^{-1}$.

Les résultats sont présentés sur les Figs. 2.6 et 2.7. Quel que soit le mélange, nous observons

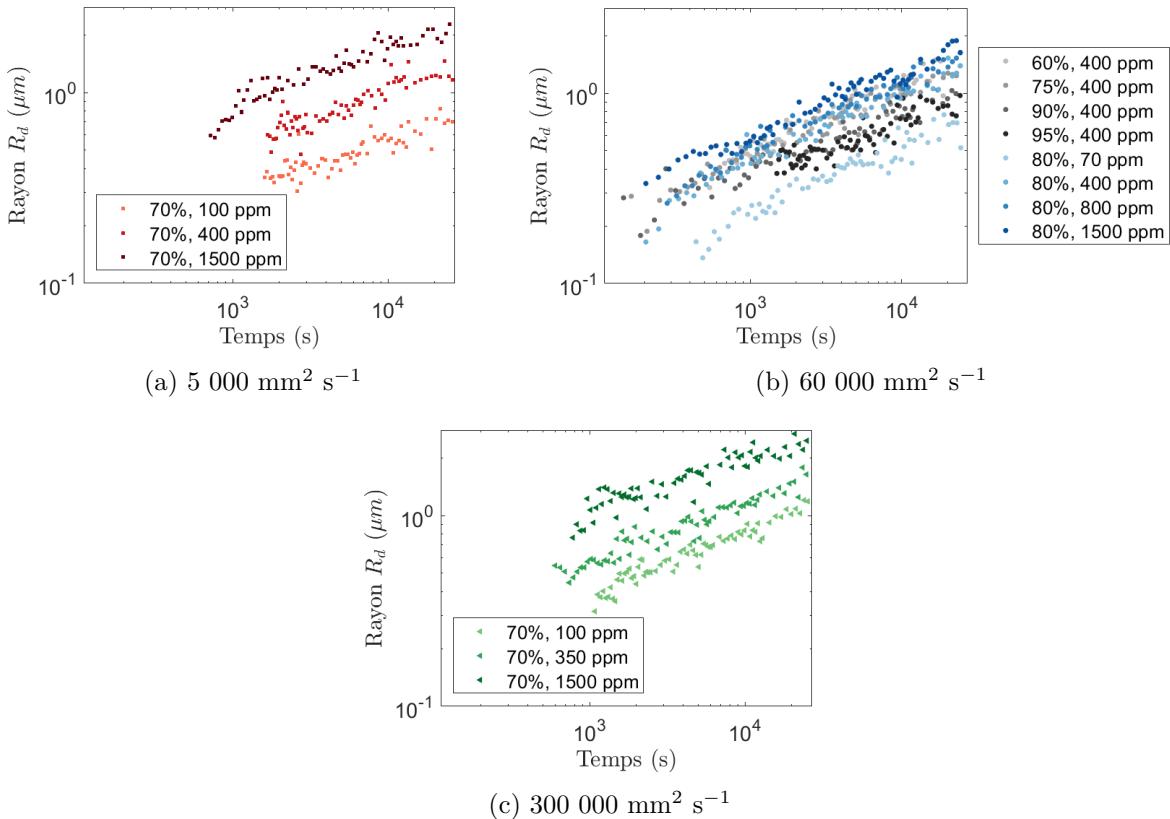


FIGURE 2.7 – Évolution du rayon des gouttes au cours du temps pour les PDMS de plus grandes viscosités. La légende indique la fraction massique en cyclopentanol (en %) et la fraction massique en PDMS (en ppm. Rappelons que $1 \text{ ppm} = 10^{-6} \text{ kg/kg}$).

que le rayon des gouttes augmente au cours du temps en suivant une loi de puissance dont l'exposant est toujours le même. Comme nous pouvons nous y attendre, les gouttes sont d'autant plus grandes que la concentration en PDMS est élevée. Notons que la largeur de la distribution est au moins 10% plus faible que le rayon moyen. Les gouttes peuvent donc être considérées comme monodisperses.

Deux mécanismes peuvent expliquer la croissance du rayon des gouttes : le mûrissement d'Ostwald et la coalescence des gouttes qui se rencontrent sous l'effet du mouvement brownien.

2.2.5 Croissance des gouttes par coalescence

Dans un premier temps, nous considérons que la croissance des gouttes se fait par coalescence après des collisions dues au mouvement Brownien. Cela est bien décrit théoriquement dans la littérature [13, 104] et on s'attend à ce que le rayon des gouttes R_d évolue comme suit :

$$R_d = R_0 \left(1 + \frac{t}{\tau_c}\right)^{1/3}, \quad (2.2)$$

où R_0 est le rayon des gouttes au temps $t = 0$, et τ_c un temps caractéristique de croissance des gouttes. On a :

$$\tau_c = \frac{2\pi\eta R_0^3}{k_B T \phi_0}, \quad (2.3)$$

avec η la viscosité de la phase continue, $k_B T$ l'énergie thermique, et ϕ_0 la fraction volumique en gouttes, que l'on suppose constante et homogène.

On peut estimer que $\tau_c \approx 2$ s (en prenant $\eta = 3.5$ mPa s, $\phi_0 = 2 \cdot 10^{-3}$, $R_0 = 1 \cdot 10^{-7}$ m, $T = 22^\circ\text{C}$). Dans nos mesures, on peut donc faire l'approximation que $1 \ll \frac{t}{\tau_c}$. L'Eq. (2.2) se réduit alors à :

$$R_d \simeq R_0 \left(\frac{t}{\tau_c} \right)^{1/3}. \quad (2.4)$$

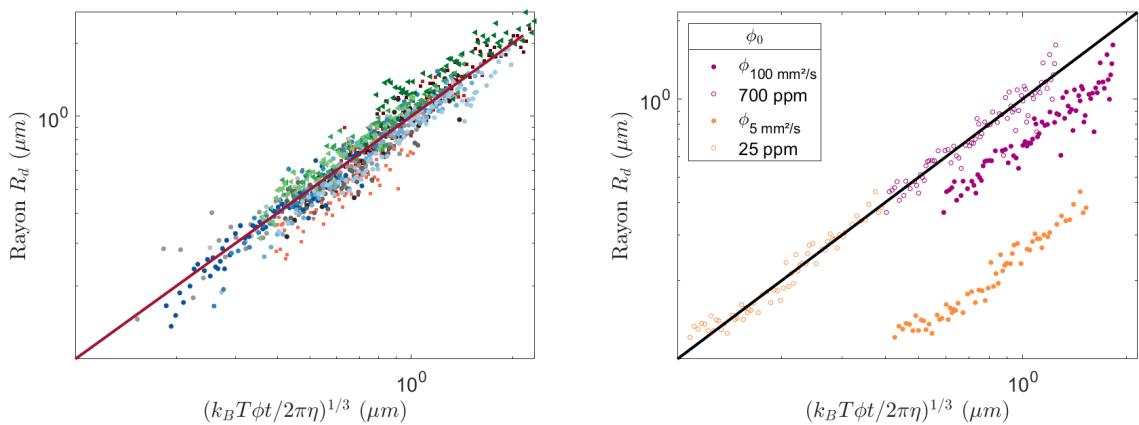


FIGURE 2.8 – Rayon mesuré en fonction du rayon calculé avec le modèle de coalescence (Eqs. (2.2) et (2.3)). Gauche : PDMS de viscosités 5 000, 60 000 et 300 000 $\text{mm}^2 \text{s}^{-1}$. Droite : PDMS de viscosités 5 et 100 $\text{mm}^2 \text{s}^{-1}$. Pour ces derniers, nous faisons varier la fraction volumique en gouttes ϕ_0 dans le calcul du rayon. Les cercles pleins correspondent aux rayons pour lesquels ϕ_0 est égale à la fraction volumique en PDMS ϕ_{PDMS} . Les cercles creux sont calculés avec la valeur de ϕ_0 permettant d'ajuster au mieux les rayons calculés et mesurés, respectivement 25 et 700 ppm pour les PDMS de viscosité 5 et 100 $\text{mm}^2 \text{s}^{-1}$.

Avec cette équation, cohérente avec les lois de puissances observées expérimentalement, nous pouvons calculer l'évolution théorique du rayon des gouttes au cours du temps dans l'hypothèse où la croissance des gouttes est limitée par la diffusion. Pour obtenir ϕ_0 , la fraction volumique en gouttes, nous prenons en compte la fraction massique de décane et de cyclopentanol dans les gouttes riches en PDMS notée Φ_{oil} et déterminée dans la section 2.2.3. ϕ_0 s'écrit alors en fonction de la fraction massique de PDMS, Φ_{PDMS} et de la masse volumique de la phase continue pauvre en PDMS, ρ_{oil} . On obtient :

$$\phi_0 = \frac{\Phi_{PDMS}}{\Phi_{PDMS} + \frac{d_{PDMS}}{\rho_{oil}}(1 - \Phi_{PDMS})} \frac{1}{\Phi_{oil}}. \quad (2.5)$$

Rappelons que Φ_{oil} a été déterminée uniquement pour les PDMS de grandes viscosités. Pour les PDMS de plus faibles viscosités (5 et 100 $\text{mm}^2 \text{s}^{-1}$), les différentes méthodes utilisées ont donné des résultats contradictoires. Pour ces deux PDMS, nous considérons donc pour le calcul que :

$$\Phi_0 = \Phi_{PDMS}.$$

Sur la Fig. 2.8, nous traçons le rayon mesuré en fonction du rayon théorique. Tout d'abord, pour les PDMS de grandes viscosités ($5\ 000, 60\ 000$ et $300\ 000\ \text{mm}^2\ \text{s}^{-1}$, graphique de gauche), nous constatons que toutes les courbes se rassemblent sur la ligne $y = x$. Nous obtenons un excellent accord entre les données expérimentales et la prédition, ce qui démontre que la croissance des gouttes peut être décrite par un mécanisme de coalescence limitée par la diffusion brownienne. Cela est valable quelle que soit la composition du mélange.

Considérons maintenant le cas des PDMS moins visqueux (Fig. 2.8, droite). Nous remarquons que le rayon mesuré est plus faible que le rayon théorique. Le rayon des gouttes croît plus lentement que prévu. Nous avançons deux hypothèses pour expliquer que le modèle ne décrit pas correctement les mesures.

Comme nous l'avons montré dans la section 2.1.3, les PDMS peu visqueux sont aussi plus solubles dans le mélange décane/cyclopentanol, ce qui change la fraction en gouttes ϕ_0 . En effet, alors que, en DLS, nous détectons toujours des gouttes pour une concentration de 10 ppm pour les PDMS de grandes viscosités, il semble que pour les PDMS moins visqueux la limite de solubilité se situe autour de 200 ppm. Sur la Fig. 2.8, nous retracions les données en modifiant ϕ_0 dans le calcul théorique, de sorte que celui-ci soit en accord avec les mesures. Nous obtenons des valeurs pour ϕ_0 de respectivement 25 et 700 ppm, ce qui est très faible par rapport à la fraction initiale en PDMS de respectivement 1500 et 2000 ppm. La solubilité accrue des PDMS peu visqueux ne permet donc pas d'expliquer le ralentissement de la dynamique de croissance des gouttes.

Une autre hypothèse est que, encore une fois à cause de cette solubilité accrue, le mûrissement d'Ostwald ne peut pas être négligé. Kabalnov *et al.* [70] ont montré que si le mécanisme pilotant la croissance des gouttes est le mûrissement d'Ostwald, le rayon des gouttes évolue selon la même équation que pour la coalescence (Eq. (2.2)) mais avec un temps caractéristique différent qui est le suivant :

$$\tau_{OR} = \frac{9k_B T R_0^3}{8\gamma_{d-l} v_m c D}, \quad (2.6)$$

avec v_m le volume moléculaire de la phase dispersée, c sa solubilité et D le coefficient de diffusion de ses molécules dans la phase continue.

Toutefois, même si la croissance des gouttes par mûrissement d'Ostwald devenait significative par rapport au mécanisme de coalescence, ces deux mécanismes se cumuleraient et nous devrions observer une accélération plutôt qu'un ralentissement de la dynamique. Nous supposons donc que la probabilité de coalescence lors d'une collision est réduite, peut-être à cause d'un encombrement stérique ou du fait que la viscosité des gouttes est plus faible. Nous ne parvenons finalement pas à expliquer l'évolution du rayon des gouttes pour les PDMS de faibles viscosités. Nous ne nous intéresserons donc à l'effet de la tailles des gouttes que pour les trois PDMS les plus visqueux pour lesquels nous modélisons parfaitement la dynamique de croissance.

Dans cette partie, nous avons caractérisé le mélange ternaire de liquides choisi en mesurant le diagramme de phase, et, dans les cas où une séparation de phase se produit, en modélisant

la croissance de la taille des gouttes qui se forment. Dans la suite, nous détaillons les différentes techniques utilisées pour étudier le mélange à différentes échelles. Tout d'abord, nous nous intéressons à l'échelle macroscopique avec la méthode de Bikerman qui permet de mesurer la moussabilité d'un liquide.

2.3 Mesures de moussabilité

2.3.1 Méthode de Bikerman

Afin de comparer la moussabilité des différents mélanges étudiés, nous utilisons la méthode de la colonne de Bikerman (voir le schéma sur la Fig. 2.9) [12]. Le dispositif est composé d'une colonne en verre (ROBU Glass) en bas de laquelle est inséré un poreux (taille des pores entre 10 et 16 μm). De l'air est injecté à travers le poreux grâce à une pompe (pompe à membrane pour gaz, NMP830, KNF). Le débit d'air Q est contrôlé par un débitmètre à bille (Rotamètre Supelco, 0-110 mL/min). La colonne est remplie du liquide sur une hauteur de 10 cm. Le passage d'air dans le poreux permet de créer des bulles qui remontent la colonne de liquide et forment une mousse au-dessus du liquide. Après quelques secondes, une hauteur stationnaire de mousse h est atteinte et est mesurée avec une caméra.

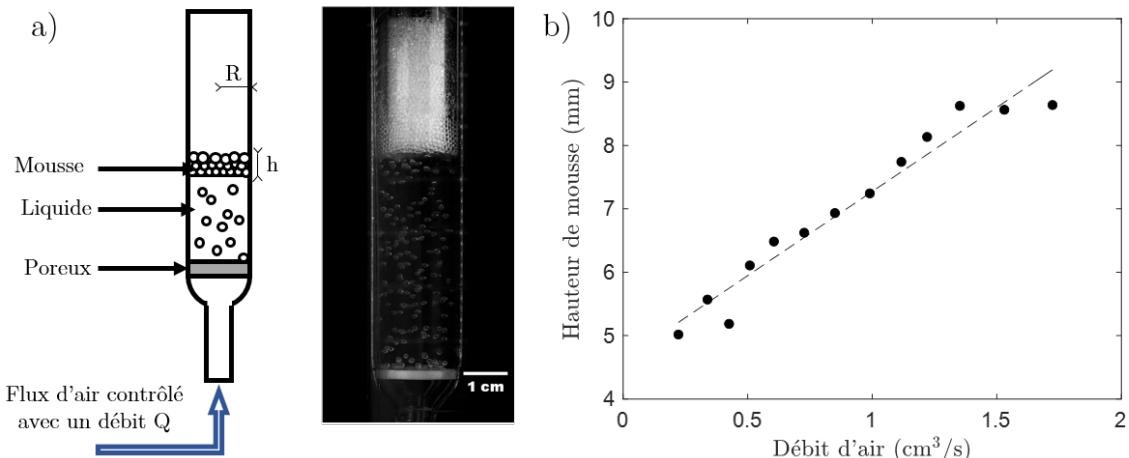


FIGURE 2.9 – a) Schéma de la méthode de Bikerman pour la mesure de la moussabilité d'un liquide. De l'air est injecté à travers un poreux avec un débit contrôlé par un débitmètre. Cela crée des bulles dans la solution sus-jacente. Les bulles remontent et forment une mousse en haut de la colonne de liquide. b) Hauteur de mousse mesurée en fonction du débit d'air injecté.

Nous en déduisons le temps de vie moyen d'une bulle τ :

$$\tau = \frac{h\pi R^2}{Q} \quad (2.7)$$

avec R le rayon de la colonne. Cela correspond au temps mis par une bulle pour traverser la hauteur de mousse. Nous avons vérifié que la hauteur de mousse est proportionnelle au débit d'air injecté (voir la Fig. 2.9.b) dans la gamme de débits étudiés et ne dépend pas de la hauteur

initiale de liquide dans nos conditions expérimentales. Cela montre que le temps de vie donné par l'[Eq. \(2.7\)](#) est indépendant des conditions d'injection.

La mousse formée dans la colonne étant déstabilisée par un mécanisme de drainage des films liquides entre les bulles sous l'effet de la succion capillaire, on s'attend à ce que le temps de vie d'une bulle τ soit proportionnel à la viscosité de cisaillement du liquide η [3, 16]. Or, les trois liquides étudiés n'ont pas la même viscosité. De plus, la succion capillaire dépend de la tension de surface du liquide, qui varie également en fonction de la composition du mélange. Pour comparer la moussabilité du mélange ternaire en fonction de sa composition, et s'affranchir de l'effet de la viscosité η et de la tension de surface γ , nous définissons une "longueur de moussabilité" L_F comme suit :

$$L_F = \tau V^* = \frac{\tau \gamma}{\eta}, \quad (2.8)$$

où V^* est la vitesse capillaire. En effet, dans un liquide pur, le temps de vie d'une bulle dans la mousse serait donné par le temps de drainage sous l'effet de la pression capillaire, soit $\frac{R}{V^*}$ où R est le rayon du bord de Plateau. La longueur L_F est donc égale au rayon du bord de Plateau multiplié par le rapport du temps de vie du liquide considéré et de celui d'un liquide pur. Comme nous le verrons, le rapport des temps de vie peut être très grand, de l'ordre de 10^4 ou 10^5 . On s'attend donc à une longueur L_F kilométrique, ce qui reflète simplement la très forte augmentation des temps de vie par rapport à ceux dans un liquide pur.

Par ailleurs, afin de comparer l'effet de l'ajout de PDMS sur la moussabilité d'un mélange décane/cyclopentanol, nous définissons également la moussabilité relative f :

$$f = \frac{\tau_{\text{avec PDMS}}}{\tau_{\text{sans PDMS}}}. \quad (2.9)$$

2.3.2 Contrôle de la mouillabilité du poreux

Pour une colonne non traitée, nous observons que la taille des bulles formées diminue avec l'ajout de PDMS : la solution se trouble (voir la [Fig. 2.10](#)). Nous supposons que cela est dû à la forte affinité du PDMS avec le verre : le PDMS s'étale à la surface et bouche partiellement les pores, ce qui réduit la taille des bulles formées. Or, la taille des bulles est aussi un paramètre qui peut faire varier la moussabilité [113]. Pour pouvoir comparer la moussabilité des différentes solutions, elle doit donc être constante.

Pour cela, nous modifions chimiquement la surface de la colonne et du poreux avec une réaction de silanisation. Cette technique est utilisée pour fabriquer des surfaces superhydrophobes [17]. Le protocole est le suivant. La pression dans la colonne est diminuée avec une pompe puis un plasma est généré (BD-10AS High Frequency Generator, Electro-Technic Products) dans la colonne pendant environ 60 secondes afin de rendre la surface réactive et d'éliminer les éventuelles contaminations. Toujours à basse pression, une goutte de Trichloro(1H,1H,2H,2H-perfluorooctyl)silane (pureté 97%, Sigma Aldrich) est évaporée dans la colonne, ce qui provoque une réaction de silanisation (voir la [Fig. 2.11](#)). Après 30 minutes, la pression revient à la pression atmosphérique et la colonne est nettoyée. Nous observons alors que, lors des expériences, la taille des bulles augmente par rapport à la colonne non traitée. Surtout, la taille des bulles ne diminue

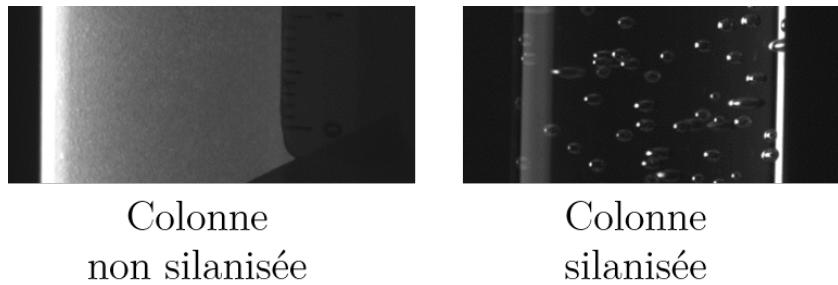


FIGURE 2.10 – Liquide bulleux pour un même débit mais pour différents traitements de surface de la colonne. La solution est un mélange de PDMS et de décane. Pour du verre non traité, les bulles sont très petites (la solution devient opaque). Lorsque la colonne est silanisée, le diamètre des bulles est d'environ 1 mm et n'évolue pas avec l'ajout de PDMS.

pas lorsque du PDMS est ajouté dans la solution. Nous supposons que la silanisation empêche la pénétration du PDMS à l'intérieur des pores. Le diamètre des bulles formées est d'environ 1 mm (voir la Fig. 2.10).

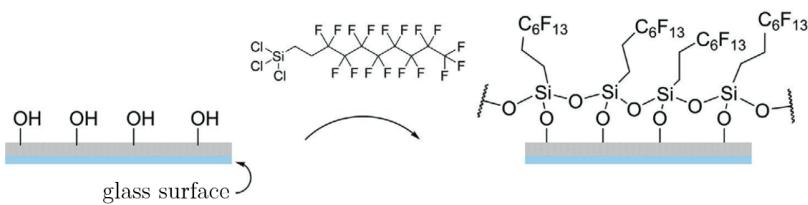


FIGURE 2.11 – Réaction de silanisation avec du Trichloro(1H,1H,2H,2H-perfluorooctyl)silane (adapté de [17]).

La méthode de Bikerman est une mesure macroscopique de la moussabilité d'un liquide. Dans la suite, nous présentons la méthode de "thin film balance" qui permet d'étudier les mousses à plus petite échelle en créant un film unique de liquide.

2.4 Expérience de film suspendu

Bien qu'ayant été conçues pour mesurer la pression de disjonction (répulsive) d'un film composé d'une solution de tensioactifs comme nous l'avons décrit dans la section 1.1.4.2, les expériences de films suspendus (ou thin film balance) permettent également d'étudier le drainage et l'amincissement de films ayant une pression de disjonction attractive. Dans notre cas, nous utilisons une puce microfluidique de type "bike wheel" [22] dans laquelle nous créons un film mince suspendu. Par rapport aux montages décrits dans le Chapitre 1 et développés par Scheludko ou Mysels et Jones, ce système permet d'appliquer des différences de pression élevées entre l'air et le liquide (grâce aux canaux de faibles rayons) tout en étant facilement nettoyable. Nous observons le drainage du film par interférométrie, ce qui permet de suivre son épaisseur au cours du temps. Dans la suite, nous décrivons plus précisément le montage utilisé ainsi que le traitement des images obtenues.

2.4.1 Description du montage

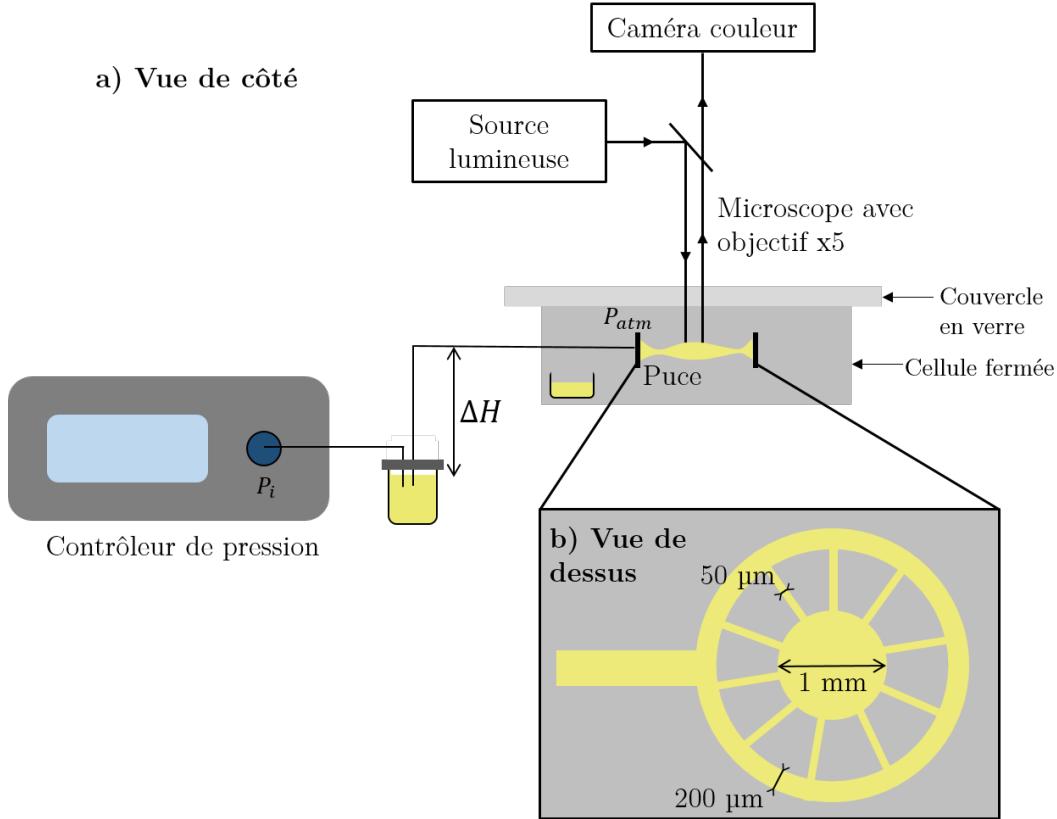


FIGURE 2.12 – Montage utilisé pour les expériences de films suspendus. a) Schéma global du montage. b) Description de la puce microfluidique de type "bike wheel". Le design de la puce a été réalisé par Enric Santanach Carreras.

Le dispositif utilisé pour les expériences de films suspendus est schématisé sur la Fig. 2.12.a. Il est constitué d'un contrôleur de pression (OB1 MK3+, Elveflow, gamme de pression 0-200 mbar) qui impose une surpression P_i à un réservoir de liquide. Ce réservoir est relié avec un tube en PTFE de diamètre 800 μm à la puce microfluidique qui sert à fabriquer le film suspendu. L'air autour de la puce est à la pression atmosphérique P_{atm} . Le réservoir de liquide est placé plus bas que la puce (d'une hauteur ΔH) ce qui génère une différence de pression hydrostatique avec la puce : $P_{stat} = \rho_{liquide} g \Delta H$. De cette façon, suivant la pression imposée par le contrôleur de pression, il est possible soit d'injecter du liquide dans la puce soit d'en aspirer. En effet, si $P_i > P_{stat}$, du liquide est injecté et inversement, si $P_i < P_{stat}$, le liquide est aspiré.

La puce microfluidique est de type "bike-wheel" (voir la section 1.1.4.2). Le dessin a été réalisé par Enric Santanach Carreras (Total Energies et laboratoire PIC, Lacq). Elle est fabriquée en silice par l'entreprise LightFab grâce à la technique de "selective laser-induced etching" [61]. La fabrication se déroule en deux étapes : des impulsions laser focalisées sont envoyées sur un bloc de silice (correspondant aux dimensions de la puce) et le modifient chimiquement sur des zones micrométriques correspondant au dessin voulu. Le bloc de silice est ensuite plongé dans un liquide qui va dissoudre préférentiellement les zones modifiées chimiquement.

La puce est trouée au centre avec un diamètre de 1 mm (voir la Fig. 2.12.b). Le trou est entouré de 36 canaux cylindriques de 50 μm de diamètre qui rejoignent un canal rectangulaire de 200 μm de hauteur et de largeur. Ce canal est lui-même relié à un autre canal qui débouche sur le bord de la puce et par lequel est amené le liquide. Pour permettre la connection entre la puce et le tube en PTFE, une aiguille est collée à la sortie de ce canal. La puce est fixée horizontalement dans une cellule conçue par Jean-Claude Mancer et Ludovic Olanier du laboratoire SIMM. Celle-ci est fermée sur le dessus par un couvercle en verre qui sert à limiter l'évaporation tout en permettant la visualisation de la puce. Afin de saturer la vapeur et de limiter encore plus l'évaporation, un réservoir de liquide est placé dans la cellule.

L'observation se fait avec un microscope (Scope A1, Zeiss) en lumière réfléchie. Afin d'observer des interférences en couleur, nous utilisons une source de lumière blanche (Illuminator HXP 120, Zeiss) dont on connaît le spectre. L'objectif x5 (Plan-Apochromat 5x/0.16 M27, Zeiss) a été choisi de sorte qu'il ait une grande distance de travail (12.1 mm) permettant d'observer la puce à travers le couvercle. Un papier noir est placé sous la puce pour éviter des réflexions parasites. Les images sont enregistrées avec une caméra couleur (exo252CU3, SVS-Vistek) avec une vitesse de 70 images par seconde. Nous utilisons également une caméra rapide (Photron) à une vitesse de 100 000 images par seconde, ce qui permet d'observer l'ouverture du trou lors de l'éclatement du film.

2.4.2 Protocole

Pour réaliser une expérience, nous commençons par injecter du liquide dans la puce microfluidique. Les éventuelles bulles d'air piégées dans le canal circulaire sont évacuées en imposant de brusques variations de pression (jusqu'à 200 mbar).

Pour former un film suspendu, nous injectons du liquide. Nous observons alors le liquide s'accumuler sur la paroi du trou. Lorsque la quantité de liquide est suffisante, une goutte se forme. Nous stoppons l'injection et aspirons ensuite le liquide avec une différence de pression contrôlée ΔP jusqu'à former un film mince. La caméra couleur enregistre des images à 70 fps tout au long de l'amincissement du film. Dans quelques cas, nous utilisons également la caméra rapide pour observer l'ouverture du trou au moment de l'éclatement du film.

La différence de pression imposée est une différence de pression relative par rapport à une pression pour laquelle le film est à l'équilibre. Le "zéro" de pression est déterminée comme suit : la pression à l'extérieur est toujours la pression atmosphérique P_{atm} . La courbure de l'interface avec un rayon R , la différence de hauteur ΔH entre le réservoir et la puce et la surpression P_i imposée par le contrôleur de pression impliquent que la pression dans le liquide est $P_l = P_{atm} + P_i - \frac{2\gamma}{R} - \rho_{liquide}g\Delta H$ où γ est la tension de surface du liquide. Pour que le film soit à l'équilibre, c'est-à-dire $P_l = P_{atm}$, il faut imposer une pression $P_{i0} = \frac{2\gamma}{R} + \rho_{liquide}g\Delta H$. Cela n'est vrai que pour des films suffisamment épais pour lesquels la pression de disjonction est nulle. Pour trouver la pression correspondante, nous diminuons la pression imposée jusqu'à voir apparaître les premières franges d'interférences (quelques micromètres d'épaisseur) puis nous cherchons quelle pression P_{i0} est nécessaire pour que l'épaisseur du film soit constante, c'est-à-dire que les franges soient stables [31]. À partir de cette pression P_{i0} , nous imposons

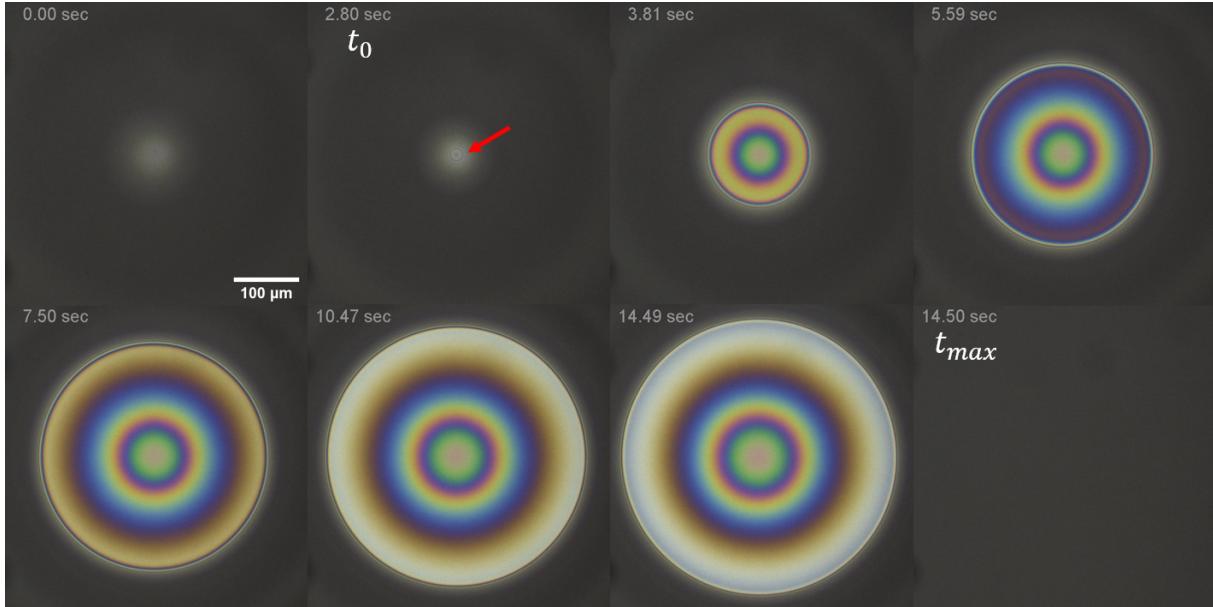


FIGURE 2.13 – Évolution typique d'un film suspendu : mesure du temps de vie. Le temps indiqué correspond au temps après le début de l'enregistrement des images. La flèche rouge indique les premières franges d'interférences qui définissent le début du temps de vie du film t_0 . La fin t_{max} correspond à la première image pour laquelle nous n'observons plus d'interférences (image totalement noire).

une pression $P_{i0} - \Delta P$. Pour toutes les expériences, nous avons choisi $\Delta P = 40$ Pa car c'est l'ordre de grandeur de la pression capillaire responsable du drainage dans les mousses étudiées ($\frac{\gamma}{R} \approx \frac{20 \cdot 10^{-3}}{0.5 \cdot 10^{-3}}$ Pa).

Afin de renouveler le liquide utilisé pour former les films, nous recueillons quelques gouttes de la puce sur un écouvillon. La tête de cet écouvillon est en polyester pour minimiser le dépôt de fibres sur la puce. Ce nettoyage se fait sans ouvrir la cellule afin de conserver une atmosphère saturée. Par ailleurs, le réservoir et le tube en PTFE sont changés pour chaque solution testée pour éviter les contaminations. La puce et son support sont également nettoyés entre chaque solution d'abord avec du décane (pour éliminer le PDMS) puis avec de l'éthanol. Ils sont ensuite séchés avec un jet d'azote.

2.4.3 Analyse des données

Nous présentons maintenant la procédure d'analyse des images obtenues qui permettent d'obtenir deux informations : le temps de vie d'un film et l'évolution de son profil d'épaisseur.

2.4.3.1 Définition du temps de vie des films

Afin de comparer la stabilité des différents mélanges considérés, nous mesurons le temps de vie des films. L'évolution typique d'un film est présentée sur la Fig. 2.13. Le temps t_{max} correspondant à la "fin de vie" d'un film est facilement identifiable. En effet, le film éclate en une dizaine de microsecondes. Comme nous imageons à 70 images par seconde, nous passons

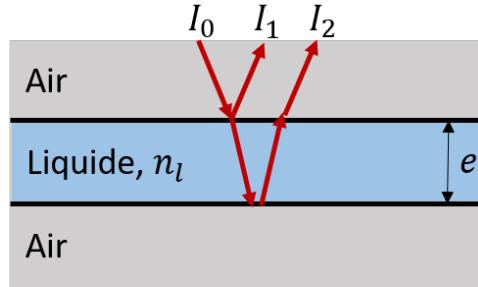


FIGURE 2.14 – Schéma d'un film mince et des rayons lumineux considérés. Une partie du rayon I_0 est réfléchie à l'interface air-liquide et donne le rayon I_1 . Une autre partie est transmise, traverse une épaisseur e de liquide puis est réfléchie à l'interface liquide-air et transmise à l'interface liquide-air, ce qui donne le rayon I_2 . Cela induit une différence de marche δ entre les rayons I_1 et I_2 : $\delta = \frac{4\pi n_l e}{\lambda}$.

donc en une seule image d'un film mince avec des interférences à un fond noir. La définition du début du temps de vie du film t_0 est plus délicate. Nous ne pouvons pas utiliser le temps à partir duquel nous appliquons la différence de pression car l'épaisseur du film à ce moment-là n'est pas toujours la même, le temps de drainage n'est donc pas toujours le même. Pour éviter ce problème, nous considérons que t_0 correspond à l'image pour laquelle nous observons les premières franges d'interférences, cela correspond donc toujours à la même épaisseur. L'inconvénient est que ce temps est défini à plus ou moins deux images près, donc ± 0.03 s. Cela donne toutefois des mesures très reproductibles et avec une précision suffisante puisque le temps de vie des films est souvent de l'ordre d'une dizaine de secondes. Le temps de vie du film T est alors défini comme : $T = t_{max} - t_0$. Notons que le rayon du film est d'autant plus grand que le film vieillit.

2.4.3.2 Mesure de l'épaisseur des films : calcul d'interférences

Les images obtenues permettent également de mesurer l'évolution du profil d'épaisseur au cours du temps par interférométrie. Nous rappelons d'abord le principe de ces mesures puis expliquons la procédure développée sur Matlab pour extraire les profils d'épaisseur.

Interférences à deux ondes en lumière monochromatique Le film mince est éclairé en lumière réfléchie et filmé avec une caméra couleur. Lorsque son épaisseur est inférieure à quelques micromètres, des franges colorées apparaissent. Nous commençons ici par calculer l'épaisseur d'un film éclairé en lumière monochromatique à partir de l'intensité lumineuse mesurée.

Le schéma sur la Fig. 2.14 résume la situation. Considérons un film mince de liquide d'épaisseur e et d'indice optique n_l , entouré d'air (d'indice optique $n_a = 1$). I_0 représente le rayon lumineux émis par la source. Ce rayon est réfléchi à deux interfaces : l'interface air-liquide (rayon I_1) et l'interface liquide-air (rayon I_2). L'épaisseur de liquide e induit une différence de marche $\delta = \frac{4\pi n_l e}{\lambda}$. Nous supposons que le film est éclairé en incidence normale. Notons l'onde incidente :

$$\psi_0 = \phi_0 e^{i(\omega t + \Phi)}. \quad (2.10)$$

La première onde réfléchie s'écrit donc :

$$\psi_1 = r_{al}\psi_0 ;$$

et la seconde onde réfléchie :

$$\psi_2 = t_{al}r_{la}t_{la} \underbrace{e^{i\frac{2\pi n_l 2e}{\lambda}}}_{\text{différence de marche}} \psi_0,$$

avec r_{12} et t_{12} les coefficients de réflexion et de transmission du milieu 1 vers le milieu 2. L'indice a correspond à l'air et l au liquide.

L'onde résultante est : $\psi_{12} = \psi_1 + \psi_2$, ce qui correspond à une intensité lumineuse : $I_{12} = (\psi_1 + \psi_2)(\psi_1^* + \psi_2^*)$. D'où :

$$\begin{aligned} I_{12} &= \psi_1\psi_1^* + \psi_2\psi_2^* + \phi_0^2 r_{al}t_{al}r_{la}t_{la} \left(e^{-i\frac{2\pi n_l 2e}{\lambda}} + e^{-i\frac{2\pi n_l 2e}{\lambda}} \right) \\ &= I_1 + I_2 + 2\phi_0^2 r_{al}t_{al}r_{la}t_{la} \cos\left(\frac{4\pi n_l e}{\lambda}\right). \end{aligned}$$

Or $r_{al} = \frac{n_a - n_l}{n_a + n_l} < 0$ et $t_{al} = \frac{2}{n_a + n_l} > 0$. Compte tenu des signes de r_{al} et t_{al} , $\phi_0^2 r_{al}t_{al}r_{la}t_{la}$ est négatif. Nous avons donc :

$$\phi_0^2 r_{al}t_{al}r_{la}t_{la} = -\sqrt{I_1 I_2},$$

ce qui donne ensuite :

$$I_{12} = I_1 + I_2 - 2\sqrt{I_1 I_2} \cos\left(\frac{4\pi n_l e}{\lambda}\right).$$

Posons $I_{12} = A - B \cos\left(\frac{4\pi n_l e}{\lambda}\right)$, avec $A = I_1 + I_2$ et $B = 2\sqrt{I_1 I_2}$. L'intensité lumineuse reçue est périodique en fonction de l'épaisseur. Elle est maximale pour $\frac{4\pi n_l e}{\lambda} = \pi + 2k\pi$ (on trouve $I_{max} = A + B$) et minimale pour $\frac{4\pi n_l e}{\lambda} = 2k\pi$ (on trouve $I_{min} = A - B$) avec k entier. Nous exprimons A et B en fonction de I_{max} et I_{min} , ce qui donne :

$$A = \frac{I_{max} + I_{min}}{2} ; B = \frac{I_{max} - I_{min}}{2}.$$

Supposons que l'on ajuste le contraste de l'image de sorte que $I_{min} = 0$. Nous avons alors $A = B$, d'où :

$$I_{12} = A \left(1 - \cos\left(\frac{4\pi n_l e}{\lambda}\right) \right). \quad (2.11)$$

Nous obtenons l'intensité réfléchie en fonction de l'épaisseur du film. Cependant, du fait de la périodicité de la fonction cosinus, cette équation ne peut être inversée : l'épaisseur du film en fonction de l'intensité est définie à une constante près. Pour obtenir l'épaisseur absolue, il est nécessaire de mesurer l'intensité pour plusieurs longueurs d'ondes. C'est la raison pour laquelle nous utilisons une source de lumière blanche et une caméra couleur.

Interférences en lumière blanche. Le calcul précédent s'applique pour une longueur d'onde λ mais, dans notre cas, le film est illuminé avec une source de lumière blanche ayant son propre

spectre et observé avec une caméra couleur pour laquelle chaque pixel est composé de trois capteurs (Rouge, Vert, Bleu) ayant chacun une sensibilité spectrale différente. Le film étant éclairé avec un spectre continu de longueurs d'ondes, nous obtenons donc une mesure absolue de l'épaisseur.

La sensibilité spectrale de chaque capteur est notée $\xi_i(\lambda)$ avec i pouvant être R (Rouge), G (Vert) or B (Bleu). Le spectre de la lampe est noté $\Xi(\lambda)$. Notons que nous avons au préalable effectué la "balance des blancs" de la caméra : cela consiste à appliquer un coefficient multiplicateur spécifique à chaque couleur (Rouge, Vert, Bleu) pour faire en sorte que, lorsqu'on observe une surface blanche (ici du dioxyde de titane), on ait :

$$\int_{400}^{750} \xi_R(\lambda) \Xi(\lambda) d\lambda = \int_{400}^{750} \xi_G(\lambda) \Xi(\lambda) d\lambda = \int_{400}^{750} \xi_B(\lambda) \Xi(\lambda) d\lambda.$$

L'intensité réfléchie sur chaque capteur est :

$$I_i = \frac{1}{\int_{400}^{750} \xi_i(\lambda) \Xi(\lambda) d\lambda} \int_{400}^{750} \xi_i(\lambda) \Xi(\lambda) A \left(1 - \cos \left(\frac{4\pi n_l e}{\lambda} \right) \right) d\lambda. \quad (2.12)$$

Cette expression permet de relier un triplet (I_R, I_G, I_B) à chaque épaisseur e et ainsi d'obtenir

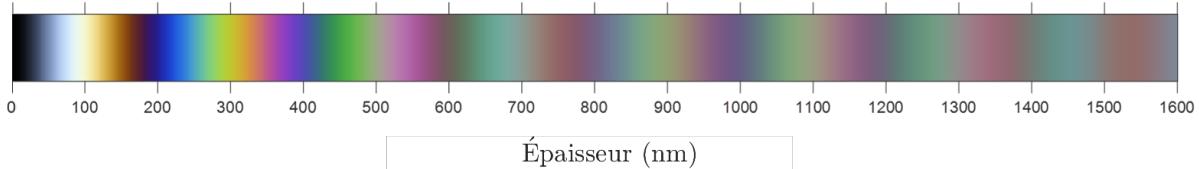


FIGURE 2.15 – Échelle de conversion entre les couleurs observées dues aux interférences lumineuses et l'épaisseur du film. Remarquons que le blanc et le noir n'apparaissent que pour des épaisseurs inférieures à 100 nm et permettent une évaluation rapide de l'épaisseur d'un film.

une échelle de conversion entre couleur RGB et épaisseur. Cette échelle est présentée sur la Fig. 2.15. Remarquons que pour des épaisseurs inférieures à 100 nm, la couleur passe du blanc au noir. Ces deux couleurs sont spécifiques à cette gamme d'épaisseur et ne se répètent pas : leur présence sur un film permet d'estimer très rapidement l'épaisseur. Jusqu'à 600 nm, les couleurs sont suffisamment contrastées pour déterminer également l'épaisseur du film. Nous obtenons alors une mesure absolue de l'épaisseur. En revanche, pour une épaisseur supérieure à 600 nm, nous observons une alternance de couleurs verte et rose peu contrastées qui rend la mesure difficile. Toutefois, pour des films dont au moins une zone fait moins de 600 nm, on peut remonter à des épaisseurs plus élevées en prenant en compte la continuité de l'épaisseur.

Code Matlab pour convertir le profil d'intensité en profil d'épaisseur L'objectif est maintenant d'obtenir le profil d'épaisseur du film à partir d'une image telle que celles présentées sur la Fig. 2.13. Pour cela, nous avons développé un traitement automatisé qui ne nécessite pas de spécifier manuellement des informations telles que les minimums et maximums d'intensité, les changements de pente ou encore la gamme d'épaisseur à considérer. Le code Matlab est

disponible en ligne [76]. La procédure est schématisée sur la Fig. 2.16.

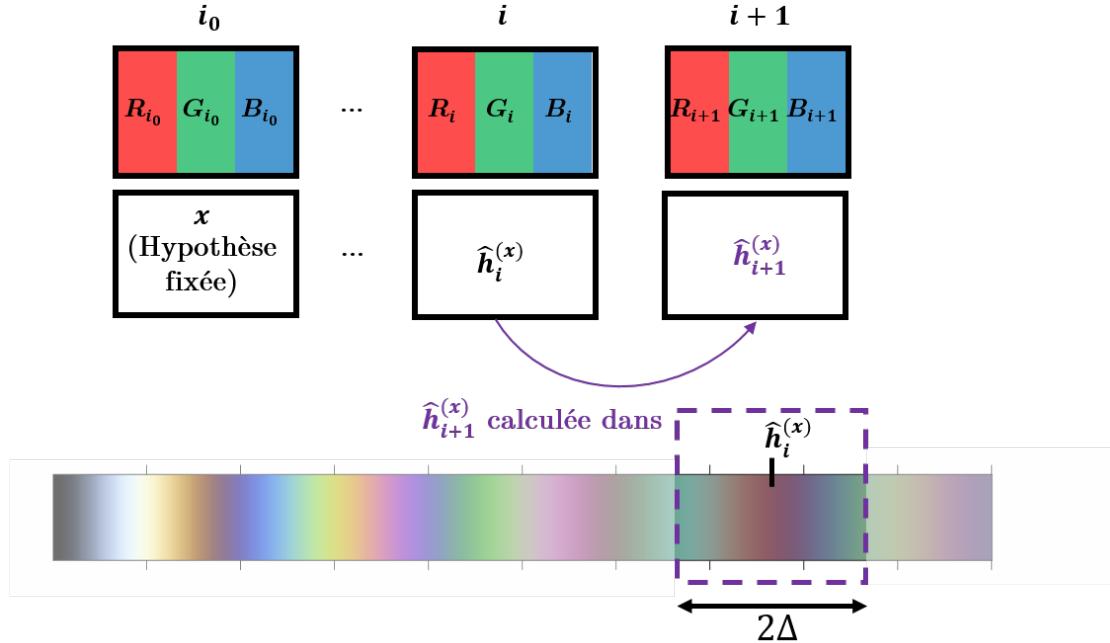


FIGURE 2.16 – Schéma de la procédure utilisée pour convertir un profil d'intensité en profil d'épaisseur. Nous faisons l'hypothèse que l'épaisseur du pixel central i_0 est de x nm puis nous calculons l'épaisseur des autres pixels de proche en proche en tenant compte de la continuité de l'épaisseur du film, c'est-à-dire que l'épaisseur au niveau d'un pixel ne peut pas être éloignée de plus de Δ nm de l'épaisseur du pixel adjacent.

Elle est composée des étapes suivantes :

- Pour chaque épaisseur théorique h , entre 0 et 1000 nm, nous calculons le triplet correspondant : $(I_R(h), I_G(h), I_B(h))$ grâce à l'Eq. (2.12).
- Sur l'image, nous repérons le centre du film et son diamètre. Nous sélectionnons une ligne de pixel passant par le centre du film. Nous indexons les pixels de cette ligne par $i \in \{1, \dots, n\}$ où n est la taille de la ligne en pixels. Soit i_0 l'indice du pixel central. Nous notons (R_i, G_i, B_i) le triplet d'intensité du pixel i .
- Nous faisons l'hypothèse que l'épaisseur au niveau du pixel i_0 est de x nm où x est une valeur arbitraire fixée. Nous allons calculer de proche en proche l'épaisseur $\hat{h}_i^{(x)}$ du pixel i à partir de i_0 . Plus précisément, pour calculer $\hat{h}_{i+1}^{(x)}$ à partir de $\hat{h}_i^{(x)}$, nous choisissons l'épaisseur qui minimise la différence entre le triplet d'intensité $(R_{i+1}, G_{i+1}, B_{i+1})$ du pixel $i+1$ et les triplets d'intensité théoriques, tout en ne considérant que des épaisseurs proches de $\hat{h}_i^{(x)}$. En d'autres termes :

$$\hat{h}_{i+1}^{(x)} = \underset{h \in [\hat{h}_i^{(x)} - \Delta, \hat{h}_i^{(x)} + \Delta]}{\operatorname{argmin}} (R_i - I_R(h))^2 + (G_i - I_G(h))^2 + (B_i - I_B(h))^2, \quad (2.13)$$

où Δ définit l'intervalle d'épaisseur considéré. Ce paramètre permet de prendre en compte la continuité de l'épaisseur : nous supposons que l'épaisseur pour un pixel donné ne peut

pas être éloignée de plus de Δ nm de celle du pixel adjacent. En effet, deux couleurs proches peuvent correspondre à des épaisseurs assez différentes : par exemple, le bleu vers 230 et 400 nm. En général, nous choisissons $\Delta = 80$ nm.

- Cette procédure est répétée pour de nombreuses valeurs de $x \in [0; 1000]$ nm. Pour chaque valeur de x , nous obtenons un profil différent. Nous choisissons finalement le profil minimisant la distance avec les triplets d'intensité mesurées, c'est-à-dire que l'on choisit x^* selon :

$$x^* = \underset{x \in [0; 1000 \text{ nm}]}{\operatorname{argmin}} \sum_{i=1}^n \left(R_i - I_R(\hat{h}_i^{(x)}) \right)^2 + \left(G_i - I_G(\hat{h}_i^{(x)}) \right)^2 + \left(B_i - I_B(\hat{h}_i^{(x)}) \right)^2. \quad (2.14)$$

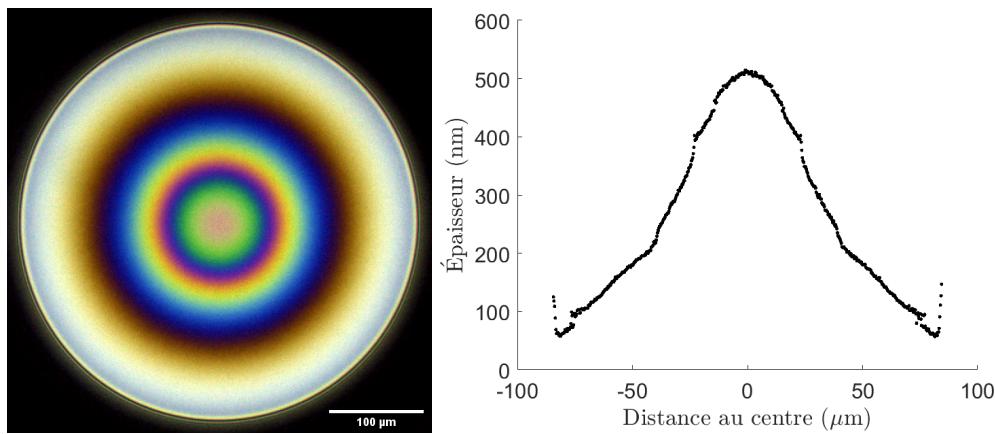


FIGURE 2.17 – Exemple de profil mesuré (droite) à partir de l'image de gauche. L'image correspond à la dernière image du film présenté sur la Fig. 2.13 pour laquelle le contraste a été ajusté.

Finalement nous mesurons le profil d'épaisseur du film à partir de son profil d'intensité (voir un exemple sur la Fig. 2.17). La résolution est de ± 4 nm. L'épaisseur minimale qu'il est possible de mesurer est d'environ 15 nm. En dessous de cette limite, le contraste entre les différentes couleurs devient très faible.

Dans ce chapitre, nous avons choisi et caractérisé un système modèle composé de deux huiles, le décane et le cyclopentanol, ainsi que d'un additif antimoussant, le PDMS. Celui-ci peut être dispersé sous forme de gouttes dans le mélange par émulsification spontanée et nous avons montré que la taille des gouttes croît par un mécanisme de coalescence limitée par le mouvement brownien. Nous avons présenté deux techniques utilisées dans la suite de la thèse : la mesure de la moussabilité d'un liquide grâce à la méthode de Bikerman ainsi que l'étude du drainage de films uniques de liquide avec la méthode de "thin film balance". Dans le chapitre suivant, nous discutons de l'effet du PDMS sur la moussabilité du mélange d'huiles étudié.

Chapitre 3

Effets antagonistes du PDMS sur la moussabilité du mélange d'huiles

Résumé

Il est bien connu, notamment dans l'industrie pétrolière, que le PDMS, antimousse très largement utilisé, peut avoir deux effets antagonistes sur la moussabilité des mélanges d'huiles : un effet pro- ou anti-moussant. Un lien a été fait avec la solubilité (ou non) du PDMS dans ces mélanges. Cependant, ce lien n'a, à notre connaissance pas été prouvé et l'utilisation du PDMS comme additif permettant de contrôler la moussabilité des mousseuses non aqueuses reste très empirique. L'objectif de ce chapitre est de rationaliser l'effet du PDMS du point de vue de différents paramètres : la masse molaire (et donc la viscosité) du PDMS, et sa concentration qui contrôle la taille des gouttes si le PDMS est insoluble. Pour cela, nous effectuons des mesures de hauteur de colonnes de mousse macroscopiques.

Dans un premier temps, nous mesurons la moussabilité des mélanges binaires décane/cyclopentanol et PDMS/décane. Nous remarquons dans les deux cas un maximum de moussabilité pour une certaine composition des mélanges. Nous avons développé un modèle permettant bien de reproduire ce maximum, bien qu'il ne soit pas quantitatif, probablement à cause de l'écart à l'idéalité de ces mélanges. Dans un second temps, nous étudions l'effet de l'ajout de PDMS dans le mélange décane/cyclopentanol. Nous montrons que la frontière entre l'effet pro- ou antimoussant du PDMS peut être expliquée à l'aide du diagramme de phase du système : l'effet antimousse se produit uniquement (mais pas nécessairement) quand le PDMS est insoluble dans le mélange considéré, c'est-à-dire présent sous forme de gouttes. Nous faisons remarquer qu'augmenter la masse molaire du PDMS favorise l'effet antimousse. En effet, la région biphasique du diagramme de phase est plus étendue, ce qui augmente la gamme de concentration des solutions décane/cyclopentanol pour lesquelles un effet antimousse peut se produire. Par ailleurs, nous mettons en évidence l'amélioration de l'effet antimousse avec l'augmentation du rayon des gouttes.

Sommaire

3.1	Moussabilité des mélanges binaires	46
3.1.1	Mesures de moussabilité macroscopique	46
3.1.2	Comparaison avec la théorie d'élasticité de Gibbs pour les mélanges de liquides	48
3.1.3	Comparaison avec le temps de vie d'un film mince	50
3.2	Moussabilité du mélange ternaire	51
3.2.1	Mesures de moussabilité macroscopique pour différentes viscosités de PDMS	51
3.2.2	Lien avec la solubilité	54
3.2.2.1	Mélange monophasique : effet promoussant du PDMS	54
3.2.2.2	Mélange biphasique : effet pro- ou anti-moussant du PDMS ?	55

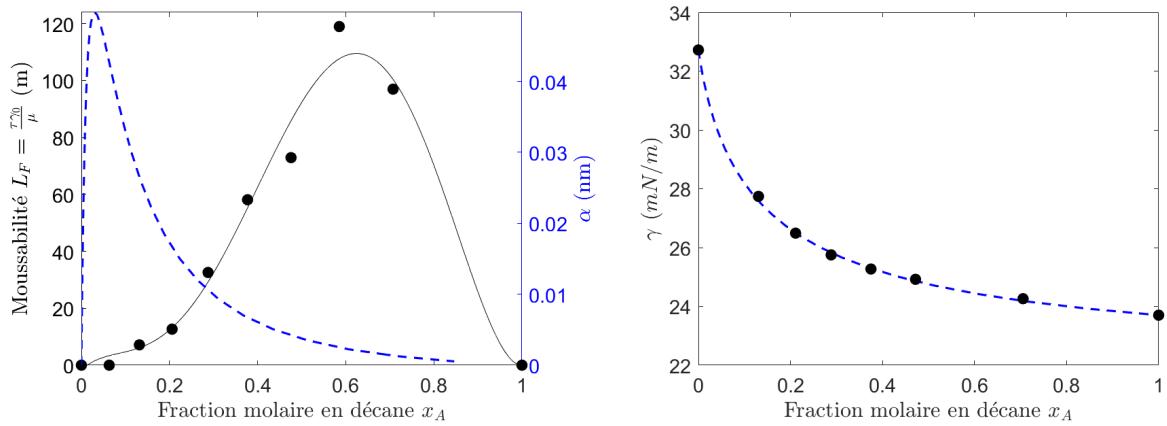
L'objectif de ce chapitre est de comprendre l'effet du PDMS sur la moussabilité du mélange décane/cyclopentanol. Avant de nous intéresser à la moussabilité du mélange ternaire, nous étudions celle des deux mélanges binaires miscibles du système : décane/cyclopentanol et PDMS/décane.

3.1 Moussabilité des mélanges binaires

3.1.1 Mesures de moussabilité macroscopique

Nous utilisons la méthode de Bikerman décrite dans la section 2.3 qui consiste à injecter de l'air dans une colonne de liquide et à mesurer la hauteur de mousse formée. Rappelons que pour prendre en compte les variations de viscosité η et de tension de surface γ entre les différents mélanges, nous définissons la longueur de moussabilité d'un liquide $L_F = \frac{\tau\gamma}{\eta}$ avec τ le temps de vie moyen d'une bulle. La viscosité des mélanges binaires a été mesurée au préalable (voir l'Annexe A) ainsi que leur tension de surface (voir les Figs. 3.1b et 3.2b). Les mesures de tension de surface sont réalisées avec un tensiomètre à bulle montante Teclis à $23 \pm 1^\circ\text{C}$. Pour chaque mélange, nous traçons L_F en fonction de la fraction molaire de l'espèce ayant la tension de surface la plus faible, que l'on notera A . L'autre espèce est notée B . Pour le mélange décane/cyclopentanol nous avons : $A = \text{décane}$ et $B = \text{cyclopentanol}$. Pour le mélange PDMS/décane : $A = \text{PDMS}$ et $B = \text{décane}$. Sur les Figs. 3.1a et 3.2a, nous traçons la longueur de moussabilité L_F en fonction de la fraction molaire de l'espèce A . Notons que l'axe des abscisses et l'axe de moussabilité sont en échelle linéaire pour la première figure, et en échelle logarithmique pour la seconde.

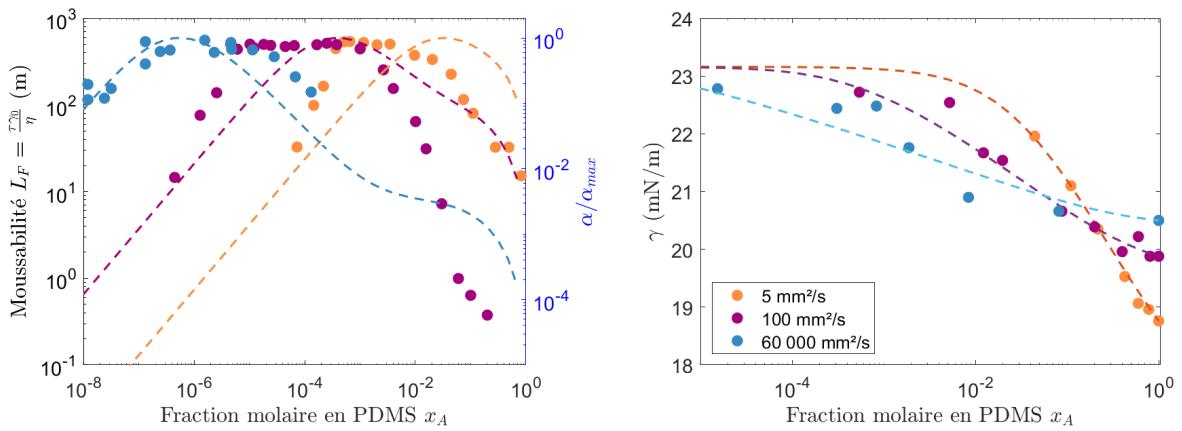
Sur la Fig. 3.1a, nous observons que le mélange décane/cyclopentanol est un mélange moussant dès lors que la fraction molaire en décane est supérieure à 0.1. Rappelons que ces deux huiles prises séparément ne moussent pas. De plus, le mélange atteint un pic de moussabilité pour une fraction molaire en décane comprise entre 0.5 et 0.7 et pour une valeur de L_F de 120 m. Comme introduit dans le Chapitre 2, cette longueur atteint des valeurs très élevées car elle reflète l'augmentation du temps de vie des films liquides dans un mélange binaire par rapport à un liquide pur, augmentation qui est de 4 ou 5 ordres de grandeur. Quant au mélange PDMS/décane (Fig. 3.2a), nous constatons qu'il mousse pour de très faibles fractions molaires



(a) Moussabilité du mélange binaire décane/cyclopentanol en fonction de la fraction molaire en décane. Les points correspondent aux mesures. La courbe en trait plein est un guide pour les yeux. La courbe en pointillés représente la longueur α calculée à partir de l'Eq. (3.5).

(b) Tension de surface du mélange binaire décane/cyclopentanol en fonction de la fraction molaire en décane. Points : données expérimentales. Ligne en pointillés : tension de surface calculée à partir de l'Eq. (3.4).

FIGURE 3.1 – Mélange décane/cyclopentanol



(a) Moussabilité du mélange binaire PDMS/décane en fonction de la fraction molaire en PDMS. Les points correspondent aux mesures. La courbe en pointillés représente la grandeur α/α_{max} calculée à partir de l'Eq. (3.5).

(b) Tension de surface du mélange binaire PDMS/décane en fonction de la fraction molaire en PDMS. Points : données expérimentales. Lignes en pointillés : tension de surface calculée à partir de l'Eq. (3.4).

FIGURE 3.2 – Étude du mélange PDMS/décane pour trois viscosités de PDMS différentes.

en PDMS (inférieures à 10^{-2}) avec une longueur de moussabilité largement supérieure au mélange précédent qui atteint 500 m au pic de moussabilité. Remarquablement, les maximums de moussabilité sont similaires quelle que soit la viscosité du PDMS. En revanche, la fraction molaire en PDMS pour laquelle le pic de moussabilité est atteint se déplace de 10^{-3} à 10^{-6} lorsque la viscosité du PDMS augmente.

Nous observons donc que les mélanges binaires de liquides miscibles moussent et que leur

moussabilité varie de façon non monotone avec la composition du mélange. Nous cherchons maintenant à expliquer ces variations de moussabilité. Dans la section 1.2, nous avons vu que deux effets sont proposés pour expliquer le moussage des mélanges de liquide. Le premier est dû à l'évaporation : si le liquide le plus volatile est aussi celui qui a la plus faible tension de surface, en présence d'évaporation, la moussabilité est accrue. Or les expériences ne sont pas réalisées en circuit fermé de vapeur donc nous ne pouvons pas négliger ce phénomène. Nous cherchons à savoir si l'évaporation a un effet stabilisant ou déstabilisant pour les mélanges étudiés. La pression de vapeur saturante des différents liquides est présentée sur la Table. 3.1. Nous remarquons que le cyclopentanol est plus volatile que le décane ($P_{decane} < P_{cyclopentanol}$) et que le décane est plus volatile que le PDMS ($P_{PDMS} < P_{decane}$) dès que la viscosité du PDMS est supérieure à $50 \text{ mm}^2 \text{ s}^{-1}$. De plus, nous avons $\gamma_{PDMS} < \gamma_{decane} < \gamma_{cyclopentanol}$. Par conséquent, excepté pour le PDMS de viscosité $5 \text{ mm}^2 \text{ s}^{-1}$ pour lequel aucune donnée précise n'a été trouvée, l'évaporation aurait plutôt tendance à déstabiliser les films de liquide. Cela ne permet donc pas d'expliquer la moussabilité des mélanges étudiés.

Décane	Cyclopentanol	$P_{PDMS} < 50 \text{ mm}^2 \text{ s}^{-1}$	$P_{PDMS} > 50 \text{ mm}^2 \text{ s}^{-1}$
0.17 [120]	0.306 [78]	<0.67 [65]	négligeable [59]

TABLE 3.1 – Pression de vapeur saturante à 25 °C pour les différents liquides utilisés (en kPa)

L'autre effet décrit pour expliquer la moussabilité des mélanges de liquides est un mécanisme d'élasticité de Gibbs. Dans la suite, nous étudions plus en détails ce phénomène.

3.1.2 Comparaison avec la théorie d'élasticité de Gibbs pour les mélanges de liquides

Nous rappelons d'abord le mécanisme décrit dans la section 1.2. Considérons un mélange de deux liquides A et B dans lequel la tension de surface de l'espèce A est la plus faible ($\gamma_A < \gamma_B$). Il est énergétiquement plus favorable pour une molécule A que pour une molécule B d'être à la surface, ce qui implique, à l'équilibre thermodynamique, une différence de concentration des deux espèces entre la surface et le volume. Lors du processus de moussage, l'étirement d'un film liquide à volume constant modifie l'équilibre dans le film car il augmente le rapport surface sur volume. Cela provoque une augmentation de sa tension de surface. La différence de tension de surface du film avec le bord de Plateau stabilise le film, si ce dernier est suffisamment mince.

Nous cherchons maintenant une description quantitative des variations de tension de surface γ avec l'épaisseur du film h pour prendre en compte cet effet de réservoir fini. Pour cela, nous nous référons à la théorie présentée dans les références [110-112].

Tout d'abord, à l'aide simplement d'un bilan de matière, on peut établir qu'au premier ordre :

$$\gamma(h) - \gamma_0 = \gamma_0 \frac{\alpha}{h}, \quad (3.1)$$

avec γ_0 la tension de surface du mélange binaire pour une épaisseur infinie, comme mesurée avec

un tensiomètre, et α une longueur qui dépend du mélange et de sa composition selon :

$$\alpha = \frac{2}{\gamma} \left(\frac{d\gamma_0}{dx_A} \right) (x_A - \Gamma_A) \frac{v_B(1 - x_A) + v_A x_A}{2(\Gamma_A \sigma_A + (1 - \Gamma_A) \sigma_B)^2}. \quad (3.2)$$

x_A est la fraction molaire en volume de l'espèce A , Γ_A sa fraction molaire surfacique, v_i et σ_i respectivement les volumes et surfaces molaires de l'espèce i . Le dernier terme reflète l'asymétrie entre les deux molécules. L'[Eq. \(3.2\)](#) est obtenue en tenant compte uniquement des équations de conservation du nombre de molécules des deux espèces en volume et à la surface et en faisant l'hypothèse de l'additivité des volumes [112]. Remarquons que si les variations de tension de surface avec la composition du mélange $\frac{d\gamma_0}{dx_A}$ peuvent être mesurées, ce n'est toutefois pas le cas des valeurs des fractions molaires surfaciques Γ_A et des surfaces molaires σ_A et σ_B . Pour estimer α , nous devons donc faire des hypothèses sur ces quantités. C'est l'objet des paragraphes suivants.

Nous commençons par estimer Γ_A . Dans le cadre des solutions idéales (à la fois en surface et en volume), Butler [19] a montré que la fraction surfacique molaire suit une distribution de Boltzmann telle que :

$$\Gamma_i = x_i e^{\frac{\sigma_i}{RT}(\gamma_0 - \gamma_i)}, \quad (3.3)$$

avec γ_i la tension de surface du liquide pur i , R la constante des gaz parfaits et T la température. $\frac{\sigma_i}{RT}(\gamma_0 - \gamma_i)$ correspond au gain ou à la perte d'énergie de surface associée au déplacement d'une mole de l'espèce i du volume vers l'interface. Nous insistons sur le fait que cette équation est obtenue en faisant l'hypothèse que le mélange est idéal, c'est-à-dire que les interactions entre les molécules d'espèces différentes sont les mêmes qu'entre deux molécules identiques, que ce soit en volume ou en surface.

En utilisant le fait que la somme des fractions surfaciques vaut 1, c'est-à-dire $\Gamma_A + \Gamma_B = 1$, nous trouvons que γ_0 varie selon l'équation :

$$x_A e^{\frac{\sigma_A}{RT}(\gamma_0 - \gamma_A)} + (1 - x_A) e^{\frac{\sigma_B}{RT}(\gamma_0 - \gamma_B)} = 1. \quad (3.4)$$

Cette équation peut être résolue numériquement pour en extraire γ_0 . De plus, en dérivant cette équation et à partir de l'[Eq. \(3.2\)](#), nous obtenons finalement l'expression de α :

$$\alpha = \frac{RT}{\gamma_0} \frac{(\Gamma_A - x_A)^2}{(1 - x_A)x_A} \frac{v_B(1 - x_A) + v_A x_A}{2(\Gamma_A \sigma_A + (1 - \Gamma_A) \sigma_B)^2}. \quad (3.5)$$

Pour calculer α , nous avons également besoin de connaître σ_A et σ_B . Cependant, ces grandeurs, qui sont des surfaces moléculaires, sont difficiles à mesurer. Une approximation consiste à supposer que les molécules sont cubiques et à calculer σ_i à partir du volume molaire v_i selon :

$$\sigma_i = v_i^{\frac{2}{3}} N_A^{\frac{1}{3}}, \quad (3.6)$$

où N_A est le nombre d'Avogadro. Cependant, la tension de surface calculée à partir de cette approximation et de l'[Eq. \(3.4\)](#) ne permet pas de décrire correctement les données expérimentales. Pour améliorer la description, comme dans la référence [110], nous fixons arbitrairement

la surface molaire du décane selon l'approximation précédente puis, pour le cyclopentanol ou le PDMS, nous sélectionnons la valeur qui ajuste au mieux les mesures de tension de surface. Le résultat est présenté en pointillés sur les Figs. 3.1b et 3.2b. Les valeurs utilisées sont présentées sur la Table. 3.2. Nous remarquons qu'une fois les surfaces molaires ajustées, l'Eq. (3.4) donne une bonne description des variations de tension de surface avec la composition.

	Tension de surface (mN m ⁻¹)	Volume molaire (10 ⁻⁴ m ³ mol ⁻¹)	Surface molaire (10 ⁶ m ² mol ⁻¹)
Décane	23.7	1.96	0.28
Cyclopentanol	32.7	0.91	0.04
PDMS 5 mm ² s ⁻¹	18.8	8.39	1.1
PDMS 100 mm ² s ⁻¹	19.9	62	3.7
PDMS 60 000 mm ² s ⁻¹	20.5	1197	9.2

TABLE 3.2 – Valeur utilisées pour calculer α

Nous avons donc obtenu une estimation de Γ_A et des surfaces molaires σ_A et σ_B . Nous calculons ensuite α pour les différents mélanges à partir de l'Eq. (3.5). Comme la moussabilité L_F , α est nul pour des liquides purs et passe par un maximum α_{max} pour une certaine fraction molaire x_{Amax} . Selon le mélange, nous calculons que α_{max} varie de 10⁻¹¹ à 10⁻⁸ m. Sur les Figs. 3.1a et 3.2a, nous traçons les variations de α en regard de celles de L_F . Dans le cas du mélange PDMS/décane, α varie de plusieurs ordres de grandeur en fonction de la viscosité du PDMS, nous traçons donc le rapport $\frac{\alpha}{\alpha_{max}}$ où α_{max} est la valeur calculée à l'apogée de la courbe. Quel que soit le mélange, nous remarquons que le modèle ne permet pas de reproduire quantitativement les variations de L_F en fonction de x_A . Toutefois, pour le mélange PDMS/décane, nous observons bien un décalage du maximum vers de plus faibles fractions molaires quand la viscosité du PDMS augmente et x_{Amax} est proche du maximum de moussabilité mesuré.

Nous expliquons les écarts avec les mesures par le fait que l'expression de α est calculée à partir de l'hypothèse que le mélange est idéal. De plus, pour une même molécule, la surface molaire peut varier en fonction de la nature et de la concentration des autres espèces présentes en solution. Remarquablement, malgré toutes les approximations faites, nous constatons que la position du maximum de moussabilité en fonction de la masse molaire est correctement prédite (Fig. 3.2a). Ceci montre que la simple variation de la masse molaire (toutes choses étant égales par ailleurs), et donc de la surface molaire a un effet important sur le moussage.

3.1.3 Comparaison avec le temps de vie d'un film mince

Il serait intéressant de comparer la moussabilité mesurée avec la méthode de Bikerman avec le temps de vie d'un film de liquide suspendu. En effet, avec la méthode de Bikerman et plus généralement dans les mousses, le temps de vie d'une bulle correspond au temps de résidence de la bulle dans la mousse, avant que les films liquides la séparant des autres bulles éclatent. Le temps de vie d'une bulle dans une mousse est donc supposé être relié au temps de vie d'un film unique de liquide. Afin de le vérifier, nous avons mesuré la stabilité de films uniques composés des mêmes mélanges binaires décane/cyclopentanol et PDMS/décane en utilisant le montage de "thin

film balance" décrit dans la section 2.4. Les résultats sont présentés dans l'Annexe B. Toutefois, ces mesures se sont révélées très sensibles aux pollutions et nous n'avons pas pu comparer les résultats aux mesures de moussabilité macroscopique. La pollution provient probablement du PDMS, celui-ci étant connu pour contaminer l'environnement dans lequel il est manipulé.

En résumé, nous donnons une explication qualitative de la moussabilité des deux mélanges binaires étudiés. La description quantitative est plus difficile car elle nécessite une connaissance fine de l'état des molécules à la surface qui n'est pas mesurable facilement. Toutefois, nous trouvons un accord satisfaisant pour le mélange PDMS/décane.

Les mélanges décane/cyclopentanol et PDMS/décane étudiés jusqu'ici étaient miscibles en toute proportion. Nous nous intéressons maintenant à la moussabilité du système ternaire pour lequel deux phases peuvent coexister.

3.2 Moussabilité du mélange ternaire

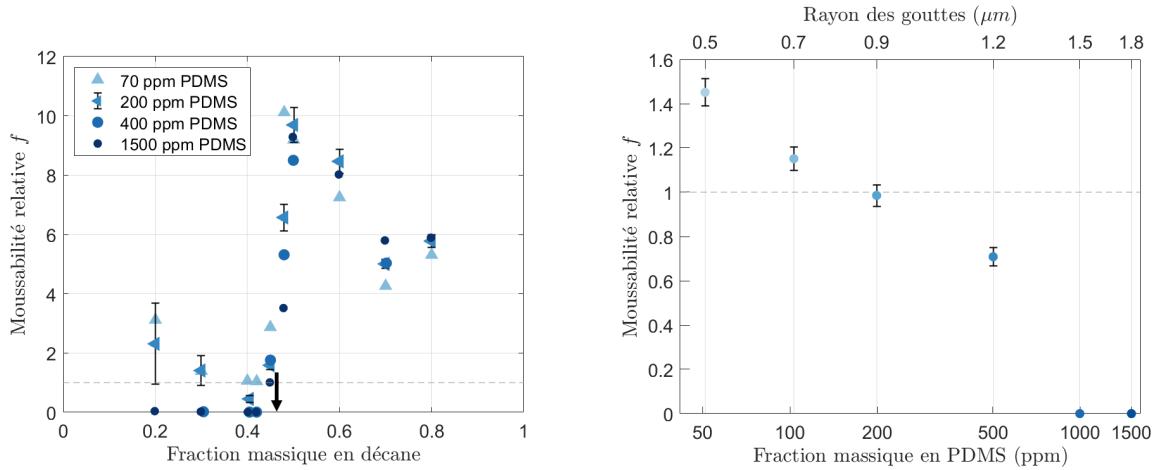
Dans cette partie, nous étudions l'effet de l'ajout de PDMS dans le mélange décane/cyclopentanol sur la moussabilité du mélange. Nous définissons la moussabilité relative $f = \frac{\tau_{\text{avec PDMS}}}{\tau_{\text{sans PDMS}}}$ qui compare les temps de vie moyen des bulles avec et sans PDMS mesurés par la méthode de Bikerman. Notons que f est aussi le rapport des longueurs L_f avec et sans PDMS. Nous supposons en effet que la concentration en PDMS est suffisamment faible pour que la viscosité du liquide ne varie pas par rapport au mélange sans PDMS. De même, les variations de tension de surface dues à l'ajout de PDMS sont suffisamment faibles pour être négligées. La moussabilité est considérée comme nulle lorsque la hauteur de mousse est strictement inférieure à deux diamètres de bulles. Les mesures sont réalisées entre 3 et 5 heures après le mélange des trois liquides afin que le rayon des gouttes, s'il y en a, évolue peu sur la durée de l'expérience.

3.2.1 Mesures de moussabilité macroscopique pour différentes viscosités de PDMS

Nous choisissons d'étudier deux PDMS : l'un est peu visqueux ($100 \text{ mm}^2 \text{ s}^{-1}$) et a donc une masse molaire faible (environ 6000 g mol^{-1}), l'autre est très visqueux ($60 000 \text{ mm}^2 \text{ s}^{-1}$) et a une masse molaire d'environ $116 000 \text{ g mol}^{-1}$. Rappelons que nous avons mesuré dans la section 2.1.3 les différences de solubilité de ces deux PDMS dans le mélange décane/cyclopentanol. Les résultats des mesures de moussabilité sont présentées sur les Figs. 3.3 et 3.4. Pour chaque PDMS, nous faisons varier à la fois la proportion décane/cyclopentanol mais aussi la concentration en PDMS.

Commençons par nous intéresser au PDMS le plus visqueux (Fig. 3.3a) et à une concentration en PDMS élevée (1500 ppm). Nous observons qu'en dessous d'une fraction de 42 % en décane, la moussabilité est nulle. Au-dessus de cette limite, la moussabilité augmente très fortement, jusqu'à dix fois celle du mélange sans PDMS. Cette frontière correspond à la limite de solubilité du PDMS dans le mélange décane/cyclopentanol, comme nous l'avons montré sur le diagramme de phase de la Fig. 2.2 : pour un mélange biphasique, le PDMS a un effet anti-moussant alors que

pour un mélange monophasique, il a un effet pro-moussant. Pour des concentrations en PDMS plus faibles (inférieures à 400 ppm), nous retrouvons le même comportement pour les grandes fractions en décane. En revanche, pour des fractions inférieures à 42 %, la moussabilité n'est pas nulle.



(a) En fonction de la proportion décane/cyclopentanol et pour différentes concentrations en PDMS. La flèche indique la fraction en décane en-dessous de laquelle se produit une séparation de phase.

(b) En fonction de la concentration en PDMS pour un mélange constitué de 30% en masse de décane.

FIGURE 3.3 – Moussabilité relative du mélange ternaire cyclopentanol/décane/PDMS $60\ 000\ \text{mm}^2\ \text{s}^{-1}$. La ligne pointillée correspond à $f = 1$, c'est-à-dire que la moussabilité est la même que celle du mélange décane/cyclopentanol en l'absence de PDMS. Les barres d'erreurs sont calculées en supposant une erreur de $\pm 0.2\ \text{mm}$ sur la hauteur de mousse mesurée sur le mélange ternaire et sur le mélange binaire. Par souci de clarté, elles ne sont tracées que pour une série de mesures.

Nous nous intéressons maintenant au mélange ternaire biphasique et nous examinons plus précisément l'effet de la concentration en PDMS. Les mesures précédentes ont été réalisées avec un débit suffisamment faible ($0.625\ \text{mL s}^{-1}$) pour que les solutions les plus moussantes atteignent une hauteur de mousse stable et ne dépassent pas la hauteur de la colonne. Les mélanges ternaires biphasiques moussant peu, nous effectuons donc les mesures avec un débit plus élevé ($1.53\ \text{mL s}^{-1}$) qui permet d'obtenir des résultats plus précis pour ces mélanges peu moussants. Sur la Fig. 3.3b, nous présentons la moussabilité du mélange biphasique en fonction de la concentration en PDMS pour une fraction massique en décane fixée (30 %). Nous remarquons que pour des faibles concentrations en PDMS, celui-ci a un effet pro-moussant sur le mélange décane/cyclopentanol ($f > 1$), puis f diminue avec la concentration jusqu'à atteindre $f = 0$.

Notons que, pour un temps donné après la fabrication du mélange ternaire biphasique, varier la concentration en PDMS revient à faire varier la taille des gouttes en suspension dans le liquide mais pas leur nombre. En effet, dans la section 2.2.5, nous avons montré que le rayon des gouttes

augmentait selon l'équation :

$$R_d \simeq R_0 \left(\frac{t}{\tau_c} \right)^{1/3},$$

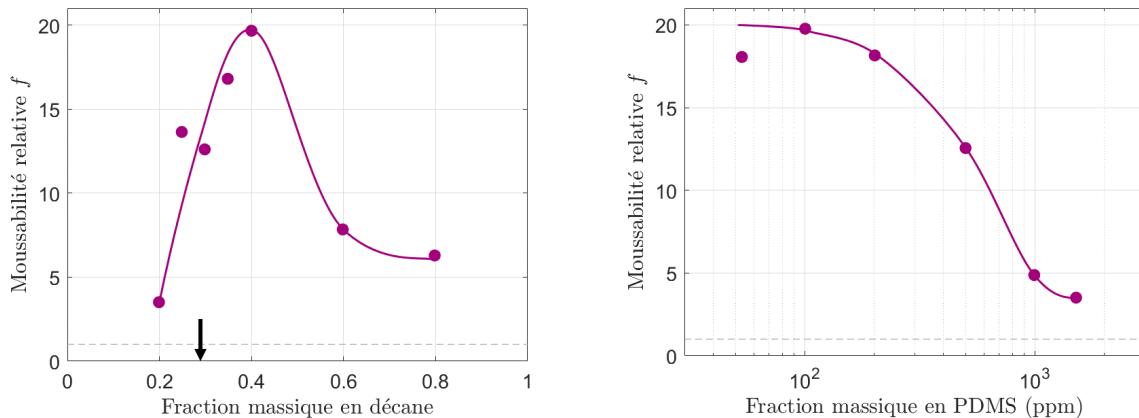
où

$$\tau_c = \frac{2\pi\eta R_0^3}{k_B T \phi_0},$$

avec ϕ_0 la fraction volumique en gouttes et R_0 le rayon des gouttes pour $t = 0$, c'est-à-dire l'instant auquel est fait le mélange. Le nombre de gouttes N dans un volume V_{tot} de mélange se calcule comme suit :

$$N = \frac{\text{volume des gouttes}}{\text{volume d'une goutte}} = \frac{V_{tot}\phi_0}{\frac{4}{3}\pi R_d^3} = V_{tot} \frac{3\eta}{2k_B T t}.$$

Remarquablement, N ne dépend pas de ϕ_0 . Si l'on suppose que les mesures sont réalisées au même temps t , nous pouvons donc considérer que seul le rayon des gouttes varie lorsqu'on change la concentration en PDMS. Sur la Fig. 3.3b, l'axe des abscisses supérieur indique le rayon des gouttes. Celui-ci varie de 0.5 à 1.8 μm. Nous constatons que la moussabilité décroît avec l'augmentation du rayon des gouttes.



(a) En fonction de la proportion décane/cyclopentanol et pour une concentration en PDMS de 1500 ppm. La flèche indique la fraction en décane en-dessous de laquelle se produit une séparation de phase.

(b) En fonction de la concentration en PDMS pour un mélange constitué de 20% en masse de décane.

FIGURE 3.4 – Moussabilité relative du mélange ternaire cyclopentanol/décane/PDMS 100 mm² s⁻¹. La ligne pointillée correspond à $f = 1$, c'est-à-dire que la moussabilité est la même que celle du mélange décane/cyclopentanol en l'absence de PDMS. Les lignes en traits pleins sont des guides pour les yeux.

Nous commentons maintenant les résultats obtenus pour le PDMS moins visqueux. Sur la Fig. 3.4a, nous remarquons une forte augmentation de la moussabilité entre 20% et 40% en décane. Au maximum, la moussabilité est 20 fois supérieure à celle du mélange sans PDMS. De même que pour le PDMS plus visqueux, cette limite correspond à la limite de solubilité du PDMS (voir la Fig. 2.2). En revanche, quelle que soit la fraction en décane et l'état du système, nous

avons toujours $f > 1$, ce qui signifie que le PDMS a toujours un effet pro-moussant. De même, lorsque nous faisons varier la concentration en PDMS pour une fraction en décane fixée (voir la Fig. 3.4b), nous observons que la moussabilité décroît avec l'augmentation de la concentration en PDMS mais nous avons toujours $f > 1$ et donc un effet pro-moussant.

Comme discuté dans la section 1.3.3, nous confirmons que si le PDMS est soluble dans le mélange, il a un effet pro-moussant. Toutefois, la réciproque n'est pas vraie : même s'il est présent sous forme de gouttes, le PDMS peut augmenter la moussabilité. Dans la suite, nous proposons d'expliquer ces liens entre la solubilité ou non du PDMS et son effet pro- ou anti-moussant.

3.2.2 Lien avec la solubilité

3.2.2.1 Mélange monophasique : effet promoussant du PDMS

Tout d'abord, nous expliquons pourquoi, dans un mélange monophasique, le PDMS a un effet pro-moussant sur le mélange. D'après la littérature [23, 84, 97], cela est dû au fait que le PDMS réduit la mobilité de l'interface en s'adsorbant à la surface, ce qui engendre des gradients de tension de surface et stabilise les films de liquide. La moussabilité est d'autant plus élevée que l'on s'approche d'une transition de phase car il deviendrait plus favorable pour les molécules de PDMS d'être à la surface plutôt que dans le volume. Toutefois, le mécanisme de stabilisation de ces mousses n'est pas décrit clairement.

Pour l'expliquer, nous proposons de revenir au mécanisme décrit dans la section 1.2 et au modèle présenté dans la première partie de ce chapitre (voir la section 3.1.2). En effet, ce qui est valable pour les mélanges binaires l'est aussi pour un mélange ternaire (voir le schéma sur la Fig. 3.5), c'est-à-dire que l'élasticité de Gibbs s'oppose au drainage des films. Ainsi, le PDMS, dont la tension de surface est plus faible que celle des deux autres composants (décane et cyclopentanol), sera plus concentré à la surface que dans le volume, comme le montre l'équation de Butler (voir l'Eq. (3.4)) qui pourrait être adaptée à un mélange ternaire. Lorsque le film est étiré à volume constant à cause du mécanisme de succion capillaire, la tension de surface augmente dans le film mais pas dans le bord de Plateau. C'est cet effet de réservoir fini qui serait à l'origine de l'augmentation des temps de vie des films. La présence du PDMS augmente le temps de vie des films composés du mélange ternaire par rapport au mélange décane/cyclopentanol car sa tension de surface est plus faible et sa surface molaire est plus grande.

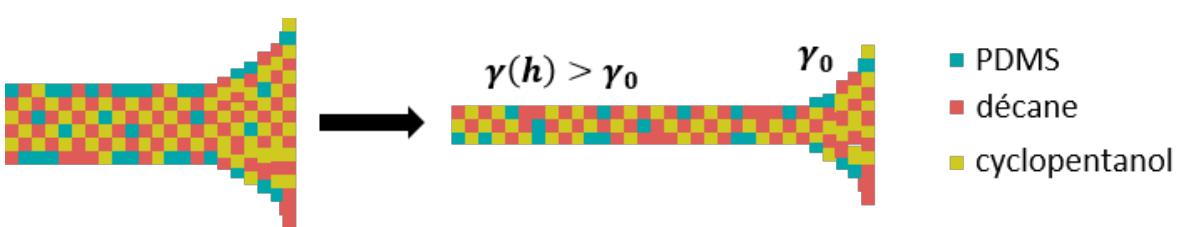


FIGURE 3.5 – Schéma décrivant l'élasticité de Gibbs pour un mélange ternaire

Outre cet effet de réservoir fini pourrait s'ajouter un effet stabilisant dû au temps d'adsorption du PDMS. En effet, le PDMS est un polymère dont la masse molaire varie de 770 à 204000 g mol⁻¹ dans notre cas : le temps de diffusion de ces molécules est plus élevé que celui

des molécules de décane et de cyclopentanol. Il est possible que les échanges entre le volume et la surface ne puissent pas être considérés comme instantanés par rapport au temps caractéristique d'étirement du film. Pour le prouver, nous mesurons la tension de surface au cours du temps d'une solution monophasique avec un tensiomètre à bulle montante. Les mesures sont réalisées pour le PDMS de viscosité $60\ 000\ \text{mm}^2\ \text{s}^{-1}$ et à différentes concentrations. Sur la Fig. 3.6, nous observons que la tension de surface diminue au cours du temps et se stabilise entre 10 et 100 secondes après la formation de la bulle, en fonction de la concentration en PDMS. Cela montre que le PDMS ne s'adsorbe pas instantanément à la surface, ce qui, dans un film mince de liquide, peut générer un gradient de tension de surface qui s'ajoute à celui provoqué par l'effet de réservoir fini. Les mesures réalisées ne permettent toutefois pas de discriminer ces deux mécanismes.

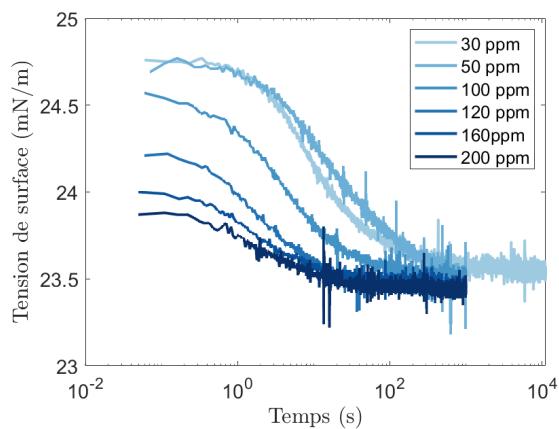


FIGURE 3.6 – Tension de surface au cours du temps pour un mélange monophasique constitué de 60% de décane et pour différentes concentrations en PDMS.

Finalement, nous avons montré que, dans un mélange monophasique, le PDMS a un effet pro-moussant et nous avons expliqué qualitativement le phénomène. Nous analysons maintenant la moussabilité des mélanges biphasiques.

3.2.2.2 Mélange biphasique : effet pro- ou anti-moussant du PDMS ?

Lorsque le mélange est monophasique, le PDMS a toujours un effet pro-moussant. Pour un mélange biphasique, l'effet peut être pro- ou anti-moussant. D'après la littérature, (voir la section 1.3), le PDMS dispersé sous forme de gouttes provoque l'éclatement des films liquides qui composent la mousse via différents mécanismes (voir par exemple la référence [39]) : soit en s'étalant à la surface soit en le pontant. Notons que l'on peut estimer les coefficients d'entrée, d'étalement et de pontage, respectivement E , S , B à partir des mesures de tension de surface présentées dans la section 3.1. Ces coefficients sont définis par les Eqs. (1.7), (1.8) et (1.14) et permettent de déterminer si ces mécanismes antimousses sont énergétiquement favorables. Pour les estimer, nous prenons en compte la variation de la tension de surface entre l'huile et l'air γ_{gl} selon la proportion décane/cyclopentanol. Ainsi, nous prenons $\gamma_{gl} \in [25 ; 32.7]\ \text{mN m}^{-1}$,

$\gamma_{dl} = 0.8 \text{ mN m}^{-1}$ et $\gamma_{dg} = 21.7 \text{ mN m}^{-1}$, et nous trouvons :

$$E \in [4.1 ; 11.8] \text{ mN m}^{-1}$$

$$S \in [2.5 ; 10.2] \text{ mN m}^{-1}$$

$$B \in [155 ; 599] \text{ mN}^2 \text{ m}^{-2}.$$

Les trois coefficients sont positifs quel que soit le mélange, ce qui signifie que ces mécanismes sont possibles. Nous nous attendons donc à ce que les gouttes riches en PDMS aient un effet antimoussant. C'est le cas pour le PDMS le plus visqueux pour une concentration supérieure à 200 ppm, c'est-à-dire lorsque le rayon des gouttes est supérieur à 0.9 μm . Comment expliquer que dans les autres situations l'ajout de PDMS ait un effet pro-moussant ? Nous supposons que cela vient du fait qu'une fraction du PDMS ajouté est dissous dans la phase continue. En effet, après la séparation de phase, la majorité du PDMS se trouve dans la phase dispersée sous forme de gouttes. Néanmoins, bien que la phase continue soit pauvre en PDMS, une fraction du PDMS y est tout de même dissoute. Cette fraction est d'autant plus élevée que le PDMS est peu visqueux. Or, comme pour un mélange monophasique, la fraction de PDMS dissous dans un mélange biphasique peut augmenter le temps de vie des films de liquide, même pour des concentrations faibles (voir la section 3.1). Il existe donc une compétition entre deux effets : d'un côté, la fraction de PDMS dissous dans la phase continue, qui augmente la moussabilité ; de l'autre, les gouttes qui tendent à la faire diminuer. Nous constatons bien que, pour un mélange biphasique, l'effet promoussant à des concentrations faibles en PDMS est plus important pour le PDMS le moins visqueux qui est aussi plus soluble dans le mélange. Remarquons que faire varier la viscosité du PDMS a une influence sur la proportion de PDMS dissous mais aussi sur la taille de la zone biphasique : la limite de solubilité passe ainsi d'une fraction en décane de 26% à 44% lorsque la viscosité augmente de 100 à 60 000 $\text{mm}^2 \text{ s}^{-1}$.

Par ailleurs, notons que, lorsqu'il existe, l'effet antimoussant est d'autant plus important que le rayon des gouttes augmente. On peut s'y attendre car une goutte plus grande

- soit s'étalera plus longtemps à la surface du film et l'amincira d'autant plus, ce qui conduit à une fraction plus élevée de films qui éclatent prématurément ;
- soit pontera le film à un stade plus précoce et réduira son temps de vie par rapport au pontage par une goutte plus petite.

Nous étudierons précisément ces phénomènes dans le Chapitre 5. En conséquence, nous déduisons qu'il existe une concentration minimale à atteindre pour que la moussabilité du mélange soit nulle.

En conclusion, l'utilisation d'un système contrôlé tant en terme de nature chimique du mélange que de solubilité et de taille des gouttes nous a permis d'identifier les paramètres importants pour le choix d'un antimousse à base de PDMS : l'additif doit être peu soluble dans le mélange, car la fraction soluble est toujours pro-moussante, et contenir le maximum de fraction insoluble, qui, elle, a un effet anti-moussant. Afin de décrire précisément les mécanismes antimousses à l'œuvre dans les mousses d'huiles, nous allons nous intéresser aux interactions des gouttes riches

en PDMS avec la surface air-liquide. C'est l'objet des chapitres suivants. Dans le Chapitre 4, nous modélisons les mécanismes de transport et l'étalement des gouttes à la surface d'une bulle immergée dans le mélange. Dans le Chapitre 5, nous étudions la rupture d'un film de liquide suspendu due à ces gouttes.

Chapitre 4

Dynamique d'entrée et d'étalement de gouttes à l'interface air-liquide

Résumé

Les mécanismes antimousses décrits pour les mousses aqueuses reposent sur le transport et l'entrée de gouttes de PDMS aux interfaces air-liquide des films minces composants les mousses. Dans les mélanges d'huiles, on s'attend à ce que l'absence de tensioactifs modifie les interactions entre les gouttes et l'interface.

Dans ce chapitre, nous décrivons les mécanismes de transport qui régissent la coalescence des gouttes d'émulsion riches en PDMS avec une interface air-liquide nouvellement créée. Pour cela, nous mesurons la tension de surface des solutions avec un tensiomètre à bulle. Nous montrons que, lorsqu'une bulle est créée dans le mélange ternaire biphasique, les gouttes riches en PDMS coalescent avec l'interface air-liquide et s'étalent à la surface, formant ainsi une couche mince de liquide. Nous mettons en évidence deux mécanismes de capture de gouttes par l'interface : l'advection des gouttes vers l'interface lors du gonflement de la bulle, suivie par leur diffusion sur une échelle de temps plus longue. À partir de ces deux mécanismes, nous modélisons la croissance de la couche mince à l'interface et, finalement, nous déterminons l'énergie de surface de ce film mince riche en PDMS piégé entre l'air et le mélange d'huile en fonction de son épaisseur. Enfin, nous montrons que, contrairement aux mousses aqueuses, aucune barrière énergétique ne s'oppose à l'entrée et à l'étalement des gouttes à l'interface. Cela permettra par la suite de mieux comprendre l'effet antimousse de gouttes riches en PDMS sur des mousses d'huiles.

*Ce chapitre a donné lieu à la publication d'un article (Soft Matter, 2022, **18**, 5060-5066), présenté dans l'Annexe F. Une partie des mesures a été réalisée par Charlotte Veillon dont j'ai encadré le stage au laboratoire.*

Sommaire

4.1	Introduction	60
4.2	Tension de surface du mélange ternaire	61
4.3	Modèle diffusif pour le calcul de l'épaisseur de la couche de PDMS à la surface	63
4.4	Comparaison avec les expériences	66
4.5	Conclusion	70

Pour comprendre les mécanismes d'action anti-mousse dus aux microgouttelettes riches en PDMS présentes dans les mélanges ternaires biphasiques, nous proposons d'examiner le système en deux temps. D'abord, nous décrirons le comportement des gouttelettes à une interface du mélange avec l'air, puis dans un film mince pour lequel il y a deux interfaces avec l'air, ce qui induit un effet de confinement supplémentaire. Le problème à une interface est l'objet du Chapitre 4. Le Chapitre 5 portera sur le cas des films minces.

4.1 Introduction

Pour étudier l'interaction des gouttelettes avec une interface unique air-mélange d'huiles, nous nous intéressons à l'évolution au cours du temps d'une bulle nouvellement créée dans un mélange ternaire biphasique. Ainsi, nous mesurons les variations temporelles de la tension de surface d'une bulle formée à la pointe d'une aiguille dans le mélange dont nous connaissons la composition et l'âge. À partir de l'[Eq. \(2.4\)](#), nous calculons ainsi la taille des gouttes tout au long des mesures. Le principe de la mesure est schématisé sur la [Fig. 4.1](#). Le PDMS ayant la

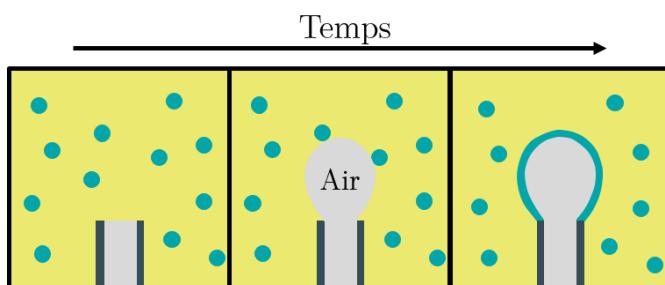


FIGURE 4.1 – Schéma de principe des mesures de tension de surface. Une bulle est formée dans le mélange ternaire à la pointe d'une aiguille. Le PDMS ayant une tension de surface plus faible que celle de la phase continue constituée d'un mélange décane/cyclopentanol, une diminution de la tension de surface du mélange au cours du temps indique l'étalement de gouttes riches en PDMS à la surface de la bulle.

tension de surface la plus faible des trois composés du mélange, si la bulle présente une tension interfaciale plus faible que celle du mélange décane/cyclopentanol sans PDMS, cela indique qu'un film constitué de la phase riche en PDMS s'est étalé à la surface de la bulle et est continu. C'est ce à quoi on s'attend, compte tenu des valeurs du paramètre d'étalement mesurées dans le chapitre précédent :

$$S = \gamma_{gl} - \gamma_{dl} - \gamma_{dg} \in [2.5 ; 10.2] \pm 0.7 \text{ mN m}^{-1}.$$

S est positif quel que soit le mélange donc la phase riche en PDMS est en mouillage total à l'interface air-liquide. Pour le confirmer, nous réalisons une expérience indépendante consistant à déposer une goutte de la phase riche en PDMS sur un bain du mélange décane/cyclopentanol. Sur la Fig. 4.2, nous observons que la goutte s'étale rapidement à la surface du bain et forme un film sub-micrométrique, comme le confirme la présence de teintes de Newton dues à des interférences lumineuses en lumière blanche. Dans d'autres systèmes, l'équilibre énergétique conduit à une situation de mouillage partiel dans laquelle le liquide non mouillant forme une lentille à la surface libre du substrat liquide sans former de film [82, 101]. Nous nous attendons donc à ce que les gouttes de PDMS, si elles parviennent à l'interface air-mélange d'huiles, s'y étalent et abaissent la tension interfaciale. C'est cette dynamique que nous allons étudier dans ce chapitre.

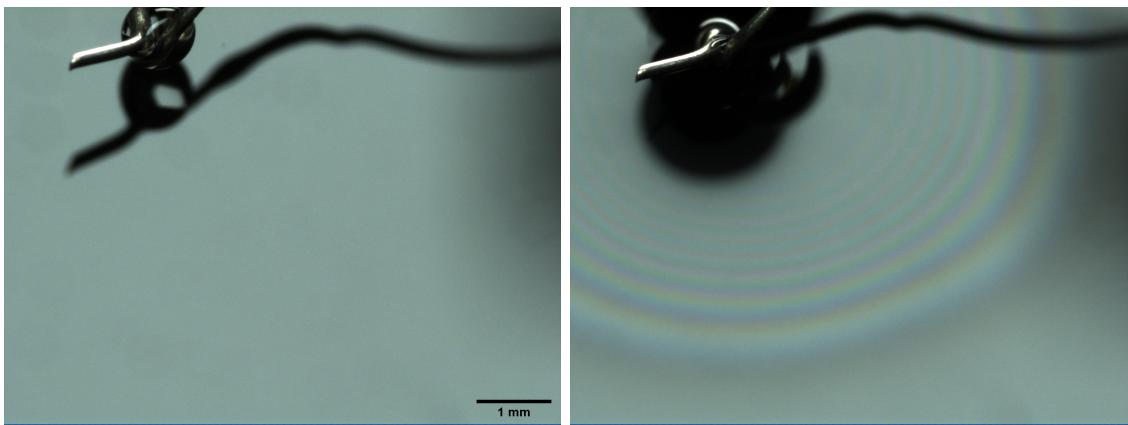


FIGURE 4.2 – Gauche : goutte constituée de la phase riche en PDMS tenue par un fil en métal avant le contact avec le bain de liquide. Droite : après le contact entre la goutte et le liquide. Les irisations qui apparaissent reflètent l'étalement de la goutte sur des épaisseurs sub-micrométriques. La goutte est en mouillage total sur le bain de liquide.

4.2 Tension de surface du mélange ternaire

Afin d'étudier la cinétique d'évolution de la tension interfaciale du mélange ternaire avec l'air, nous choisissons de fixer la fraction massique en décane dans le mélange à 30% et de faire varier la fraction massique en PDMS. Le volume de la bulle formée dans le mélange ternaire est de $4 \mu\text{L}$, ce qui correspond à un rayon de 1 mm. Ainsi, la taille de la bulle est inférieure à la longueur capillaire κ^{-1} que l'on estime comme suit : $\kappa^{-1} = \sqrt{\frac{\gamma}{\rho g}} \approx \sqrt{\frac{27 \cdot 10^{-3}}{870 \cdot 9.81}} \approx 1.8 \cdot 10^{-3} \text{ m}$. La forme de la bulle est donc bien fixée par l'équilibre entre capillarité et gravité, ce qui permet de mesurer sa tension interfaciale connaissant la densité du mélange. La densité est calculée en utilisant l'Eq. (2.1) qui suppose l'additivité des volumes. Avant chaque mesure, dix bulles sont éjectées rapidement (en 12 secondes) afin de s'assurer que l'interface air-liquide initiale à la pointe de l'aiguille est bien renouvelée, c'est-à-dire vierge de toute trace de PDMS. La bulle est ensuite gonflée en une seconde. Ce protocole nous permet effectivement d'obtenir des résultats reproductibles. Le processus est schématisé sur la Fig. 4.1. Les résultats des mesures de tension

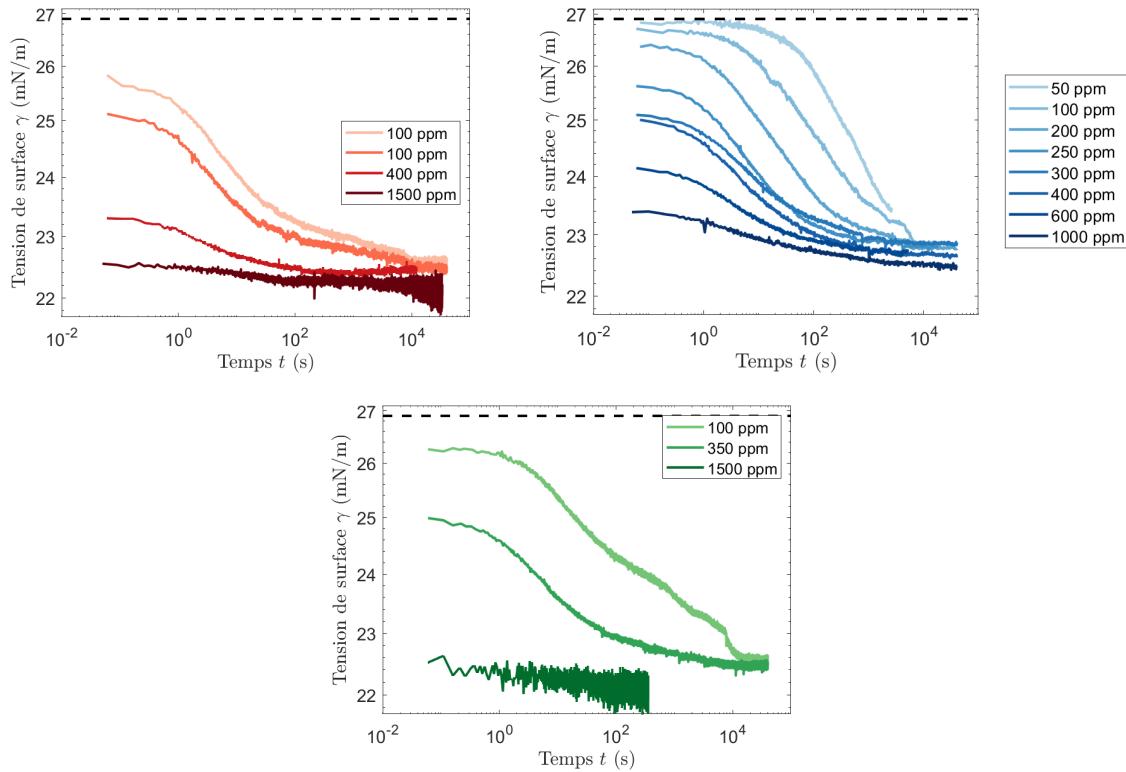


FIGURE 4.3 – Tension de surface au cours du temps pour un mélange ternaire constitué de 30% de décane et pour différentes concentrations en PDMS. Les trois figures correspondent chacune à une viscosité de PDMS : $5\ 000\ \text{mm}^2\ \text{s}^{-1}$ (rouge), $60\ 000\ \text{mm}^2\ \text{s}^{-1}$ (bleu), $300\ 000\ \text{mm}^2\ \text{s}^{-1}$ (vert). La ligne pointillée correspond à la tension de surface du mélange décane/cyclopentanol sans PDMS. L'incertitude sur les mesures de tension de surface est $\Delta\gamma = \pm 0.1\ \text{mN m}^{-1}$; les barres d'erreur sont trop petites pour être représentées.

de surface au cours du temps sont présentées sur la Fig. 4.3 pour trois viscosités de PDMS ($5\ 000$, $60\ 000$ et $300\ 000\ \text{mm}^2\ \text{s}^{-1}$) et différentes fractions massiques en PDMS, indiquées en ppm.

Dans un premier temps, nous commentons les résultats obtenus pour le PDMS de viscosité intermédiaire ($60\ 000\ \text{mm}^2\ \text{s}^{-1}$, en bleu). Tout d'abord, nous observons une baisse de la tension de surface jusqu'à ce qu'un plateau soit atteint après plusieurs heures. Pour de faibles concentrations en PDMS (50 et 100 ppm), la valeur initiale de tension de surface correspond à celle du mélange décane/cyclopentanol sans PDMS, c'est-à-dire $\gamma_{gl} = 26.9\ \text{mN m}^{-1}$, comme indiquée par la ligne pointillée. Cela confirme que, pour ces fractions en PDMS, la surface de la bulle est initialement uniquement constituée d'un mélange décane/cyclopentanol sans PDMS. Par la suite, les microgouttelettes riches en PDMS diffusent dans le mélange. Lorsqu'elles rencontrent l'interface, nos mesures indiquent qu'elles s'étalent et forment un film riche en PDMS à la surface de la bulle : cela provoque une diminution de la tension de surface. Finalement, pour des fractions en PDMS plus élevées, la tension de surface initiale décroît avec l'augmentation de la fraction massique, ce qui montre que des gouttes constituées de la phase riche en PDMS se sont déjà étalées à la surface de la bulle pendant le gonflement. Nous supposons que la capture de

gouttes par l'interface lors du gonflement de la bulle est favorisée par l'advection due à l'écoulement élongationnel créé dans le liquide pendant la formation de la bulle (voir les schémas sur la Fig. 4.4a-c). Pour que ce processus d'advection soit pertinent, la capture et l'étalement des gouttes doivent être plus rapides que le gonflement de la bulle. Par ailleurs, on s'attend à ce que la quantité de gouttes advectées soit d'autant plus importante que la concentration en PDMS est élevée. C'est en accord avec la diminution de la tension de surface initiale observée lorsque la fraction en PDMS augmente. De plus, l'observation d'un plateau pour des temps courts suggère que les gouttes s'étalent quasi-instantanément à la surface une fois capturées. Après cette étape initiale de gonflement de la bulle, comme schématisée sur la Fig. 4.4e, l'épaisseur du film riche en PDMS à la surface de la bulle augmente à cause de la diffusion des gouttes due au mouvement Brownien. Nous allons maintenant introduire un modèle qui va permettre de quantifier l'ensemble de ces mécanismes.

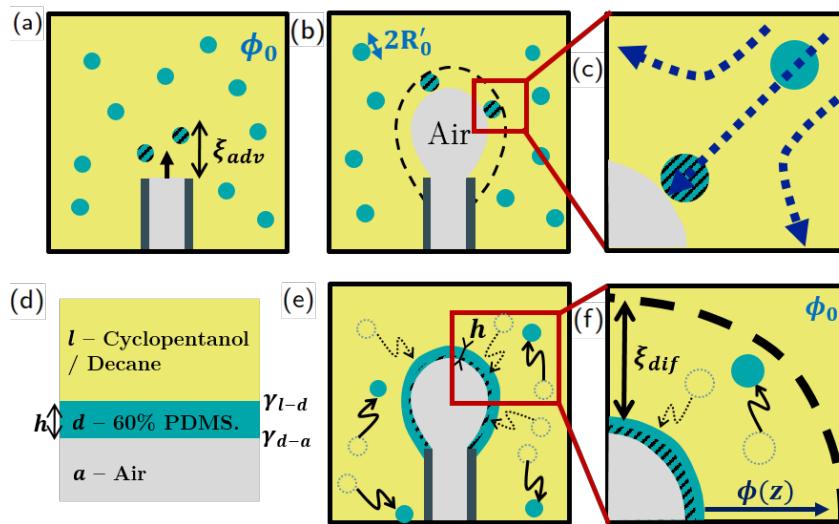


FIGURE 4.4 – Schéma représentant le transport des gouttes à l'interface air-mélange d'huiles. Le schéma n'est pas à l'échelle : le rayon de la bulle est d'environ 1000 μm alors que le rayon des gouttes n'excède pas 2 μm . a) Avant et b) pendant le gonflement de la bulle. Les gouttes hachurées sont convectées vers l'interface pendant le gonflement. R'_0 est le rayon des gouttes au temps $t = 0$ quand la mesure de tensiométrie débute. c) Zoom sur deux gouttes dans le référentiel de l'interface de la bulle. Elles sont soumises à l'écoulement généré par le gonflement de la bulle. La goutte hachurée va entrer et s'étaler à l'interface air-mélange d'huiles. d) Zoom sur les différentes interfaces impliquées dans le problème. e) Transport des gouttes dû au mouvement brownien. f) Zoom : les gouttes qui diffusent vers l'interface et qui se situent dans la couche de déplétion ξ_{dif} sont capturées.

4.3 Modèle diffusif pour le calcul de l'épaisseur de la couche de PDMS à la surface

Nous modélisons maintenant ce mécanisme en deux étapes d'advection-diffusion afin de décrire l'évolution temporelle de l'épaisseur h du film mince riche en PDMS à la surface de la bulle.

Nous supposons ici que les gouttes qui entrent à l'interface s'y étalent immédiatement et que leur volume se répartit uniformément à la surface de la bulle pour former un film d'épaisseur effective notée h . Comme décrit plus haut ainsi que dans la Fig. 4.4, h est la somme de deux contributions : l'advection des gouttes vers l'interface air-liquide h_{adv} et leur diffusion h_{dif} .

Dans un premier temps, nous modélisons le transport par advection (voir la Fig. 4.4 a-c). L'incompressibilité du liquide impose qu'une particule de fluide initialement située à une distance d_i de l'interface air-liquide (en forme de disque) soit déplacée, après le gonflement de la bulle, à une distance $d_e = d_i S_i / S_e$ par simple conservation du volume, où S_i et S_e représentent respectivement la surface initiale et finale de l'interface air-liquide. Lors du gonflement de la bulle, une goutte entre en contact avec cette interface si elle est située à une distance inférieure à $d_e = R'_0$, le rayon des gouttes. Avant le gonflement, ces gouttes sont situées à une distance $\xi_{adv} = \alpha d_i$ de l'interface, où α est un facteur numérique de l'ordre de 1 qui prend en compte la différence entre les trajectoires des particules du fluide et celles des gouttes. La coalescence des gouttes avec l'interface se produit donc dans un volume d'émulsion $\xi_{adv} S_i = \alpha R'_0 S_e$, ce qui correspond à un volume $\alpha R'_0 S_e \phi_0$ de la phase riche en PDMS, où ϕ_0 est la fraction volumique initiale en gouttes. Ces gouttes s'étalent à la surface de la bulle sur une surface S_e , de sorte que l'épaisseur h_{adv} due à l'advection s'écrit :

$$h_{adv} = \alpha R'_0 \phi_0. \quad (4.1)$$

Ainsi, l'épaisseur de gouttes capturées par advection ne dépend pas du taux d'élongation de la surface, mais seulement du rayon des gouttes et de leur fraction volumique. Ce paradoxe provient du fait que lorsque l'interface est étirée, une quantité de plus en plus grande de gouttes est capturée, mais la surface à couvrir est elle-même de plus en plus grande.

Dans un second temps, nous calculons la contribution de la diffusion à la croissance du film riche en PDMS, notée $h_{dif}(t)$ (voir la Fig. 4.4 e-f). L'épaisseur h_{dif} correspond à des gouttes situées dans la couche limite de diffusion d'épaisseur $\xi_{dif} = h_{dif}/\phi$ autour de la bulle. Le transport de ces gouttes par diffusion vers l'interface air-liquide se fait avec un temps caractéristique de l'ordre de $t_{dif} = \xi_{dif}^2 / 2D$. Nous comparons ce temps au temps caractéristique de croissance du rayon des gouttes τ_c défini par l'Eq. (2.3) dans la section 2.2.5 :

$$\frac{t_{dif}}{\tau_c} = \left(\frac{h_{dif}}{h^*} \right)^2, \quad (4.2)$$

avec $h^* = R_0 \sqrt{\frac{2}{3} \phi}$. Pour une épaisseur de film supérieure à h^* , la coalescence des gouttes pendant la durée de la mesure doit être prise en compte. Or, pour des valeurs typiques de $R_0 = 10^{-7}$ m et $\phi = 10^{-4}$, nous montrons que h^* est de l'ordre du nanomètre. Nous verrons par la suite que nos épaisseurs h sont souvent supérieures à h^* . Dans la suite, nous combinons donc l'évolution au cours du temps du rayon des gouttes dans le volume avec le transport diffusif vers l'interface.

Nous commentons d'abord la densité en nombre de gouttes proche de l'interface. Celle-ci décroît sur une zone de déplétion d'épaisseur ξ_{dif} et passe de sa valeur en volume, considérée comme constante, à zéro au niveau de l'interface, les gouttes coalesçant avec cette dernière. Sur

cette épaisseur ξ_{dif} , le taux de coalescence des gouttes $1/\tau_c$ est donc plus faible que dans le volume. Étant donné que le taux de coalescence dépend de la densité en nombre de gouttes dans la zone de déplétion via l'Eq. (2.3), une valeur approximative de τ_c est donnée par la densité moyenne dans la couche de déplétion, que nous choisissons approximativement comme étant la moitié de la valeur dans le volume. Cette estimation serait juste si la densité évoluait linéairement en fonction de la distance avec l'interface. Par conséquent, dans la zone de déplétion, le taux de croissance est approximativement $\frac{1}{2\tau_c}$. Notons que ce facteur apparaîtra dans le résultat final à la puissance $-1/6$. L'erreur commise sur ce coefficient 2 n'est donc pas cruciale. Nous vérifions ensuite que la capture des gouttes par l'interface ne diminue pas significativement la concentration en gouttes loin de la surface : le volume total de gouttes étant environ mille fois plus grand que le volume capturé par l'interface, nous pouvons considérer ϕ_0 constante.

Par conséquent, la fraction volumique en gouttes $\phi(z, t)$ dans la zone de déplétion suit une équation de diffusion qui dépend de z , la distance à l'interface air-liquide, et t , le temps depuis le début de la mesure de tensiométrie et donc depuis la formation de la bulle :

$$\frac{\partial \phi}{\partial t} = D(t) \frac{\partial^2 \phi}{\partial z^2}, \quad (4.3)$$

où le coefficient de diffusion dépendant du temps $D(t)$ est calculé par l'équation de Stokes-Einstein :

$$D(t) = \frac{k_B T}{6\pi\eta R(t)},$$

le rayon des gouttes $R(t)$ étant donné par l'Eq. (2.4). Nous obtenons finalement :

$$D(t) = \frac{k_B T}{6\pi\eta R'_0 \left(1 + \frac{t}{2\tau'_c}\right)^{1/3}}, \quad (4.4)$$

avec R'_0 le rayon des gouttes au début de la mesure de tensiométrie calculé à partir de l'Eq. (2.2) et τ'_c calculé à partir de l'Eq. (2.3) en utilisant R'_0 pour le rayon des gouttes. La condition initiale correspond à une fraction homogène $\phi = \phi_0$. Nous substituons la variable t par τ telle que $d\tau = D(t)dt$. Le problème décrit par l'Eq. (4.3) après ce changement de variable devient alors :

$$\begin{cases} \frac{\partial \phi}{\partial \tau} = \frac{\partial^2 \phi}{\partial z^2} \\ \phi(z, \tau = 0) = \phi_0 \\ \phi(z = 0, \tau) = 0. \end{cases}$$

C'est un problème analogue au problème classique de diffusion de la chaleur près d'une interface à température constante avec une condition initiale de température homogène mais différente de celle de l'interface et avec un coefficient de diffusion égal à l'unité [21, 35]. La solution à ce problème est :

$$\phi = \frac{\phi_0}{\sqrt{\pi}} \int_0^{z/\sqrt{\tau}} e^{-\frac{v^2}{4}} dv. \quad (4.5)$$

Selon les Eqs. (4.4) et (4.5), le flux j de la phase riche en PDMS vers l'interface pour $z = 0$ est :

$$j(t, \tau(t)) = D \frac{\partial \phi}{\partial z} \Big|_{z=0} = D(t) \frac{\phi_0}{\sqrt{\pi \tau}}.$$

L'épaisseur h_{dif} de la couche de gouttes capturées au cours du temps est alors obtenue en intégrant le flux au cours du temps :

$$h_{dif}(t) = \int_0^t j(t') dt' = \frac{\phi_0}{\sqrt{\pi}} \int_0^t \frac{D(t')}{\sqrt{\tau(t')}} dt'.$$

Nous effectuons le changement de variable suivant avec la variable τ déjà utilisée précédemment : $d\tau = D(t')dt'$, ce qui donne :

$$h_{dif} = \frac{\phi_0}{\sqrt{\pi}} \int_0^\tau \frac{d\tau'}{\sqrt{\tau'}}.$$

En intégrant, nous trouvons :

$$h_{dif} = 2\phi_0 \sqrt{\frac{\tau}{\pi}}. \quad (4.6)$$

Nous calculons ensuite τ en fonction de la variable de temps réelle t en utilisant l'Eq. (4.4). Rappelons que τ est défini tel que $d\tau = D(t)dt$, d'où :

$$\tau(t) = \int_0^t D(u)du = \frac{k_B T}{6\pi\eta R'_0} \int_0^t \left(1 + \frac{u}{2\tau_c}\right)^{-\frac{1}{3}} du = \frac{k_B T \tau_c}{2\pi\eta R'_0} \left(\left(1 + \frac{t}{2\tau_c}\right)^{\frac{2}{3}} - 1\right).$$

En remplaçant τ par son expression en fonction du temps réel t dans l'Eq. (4.6), nous obtenons finalement l'expression de h_{dif} :

$$h_{dif}(t) = 2R'_0 \sqrt{\frac{\phi_0}{\pi}} \left(\left(1 + \frac{t}{2\tau'_c}\right)^{2/3} - 1\right)^{1/2}. \quad (4.7)$$

Aux temps courts (c'est-à-dire pour $t < \tau'_c$), la croissance se fait en $t^{1/2}$ comme dans le cas diffusif simple. Néanmoins, aux temps longs, la croissance est plus lente en $t^{1/3}$ car la coalescence qui a lieu simultanément ralentit le processus de capture des gouttes par diffusion.

Finalement, le volume total de gouttes capturées en fonction du temps correspond à une épaisseur :

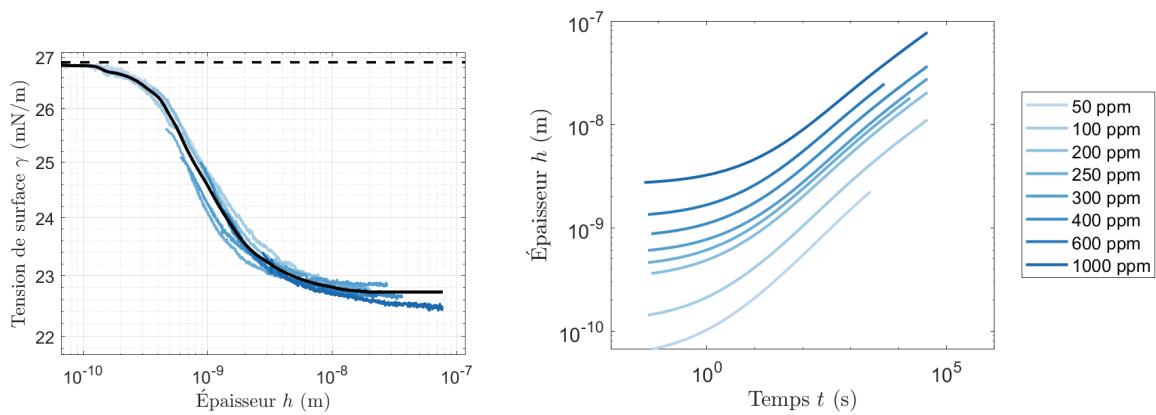
$$h(t) = h_{adv} + h_{dif}(t). \quad (4.8)$$

Nous allons maintenant comparer nos prédictions théoriques et nos résultats expérimentaux.

4.4 Comparaison avec les expériences

Nous calculons l'épaisseur h de la couche riche en PDMS en utilisant l'Eq. (4.8). Pour cela, il est nécessaire d'ajuster la valeur du facteur géométrique α . Pour la déterminer, nous faisons l'hypothèse que les courbes représentant la tension de surface en fonction de l'épaisseur $\gamma(h)$ doivent former une courbe maîtresse indépendante de la fraction volumique initiale en gouttes ϕ_0 .

En effet, bien que nous ne connaissions pas la relation entre la tension de surface γ et l'épaisseur h , nous pouvons prévoir que, pour différentes valeurs de ϕ_0 , nous retrouvons la même épaisseur h à des temps différents. Rappelons que les gouttes sont composées d'environ 60% de PDMS (voir la section 2.2.3) et que ϕ_0 peut être déterminée à partir de la fraction massique en PDMS en utilisant l'Eq. (2.5). Nous ajustons donc α afin d'obtenir une courbe maîtresse. Le résultat est présenté sur la Fig. 4.5a pour le PDMS de viscosité $60\ 000\ \text{mm}^2\ \text{s}^{-1}$: en choisissant $\alpha = 4$, toutes les données se regroupent remarquablement bien sur une seule courbe. Nous obtenons ainsi une mesure de $\gamma(h)$. Sur la Fig. 4.5b, nous traçons l'évolution de l'épaisseur h du film riche en PDMS au cours du temps que nous avons calculée avec l'Eq. (4.8). Nous remarquons que les variations couvrent une large gamme d'épaisseurs, de quelques Angström à une centaine de nanomètres.



(a) Tension de surface d'un mélange biphasé en fonction de l'épaisseur h du film mince riche en PDMS à la surface de la bulle. h est calculée à partir des mesures de la Fig. 4.3 et de l'Eq. (4.8). La courbe noire est un guide pour les yeux.
(b) Épaisseur h en fonction du temps, calculée grâce à l'Eq. 4.8 pour le PDMS de viscosité $60\ 000\ \text{mm}^2\ \text{s}^{-1}$ à différentes concentrations (en ppm).

FIGURE 4.5 – Application du modèle de croissance de la couche mince pour le PDMS de viscosité $60\ 000\ \text{mm}^2\ \text{s}^{-1}$. Cette couche mince constituée de la phase dispersée riche en PDMS est piégée entre l'air et le mélange d'huile. α est ajusté de sorte que l'on obtienne une courbe maîtresse pour $\gamma(h)$.

Nous appliquons la même procédure pour les mesures de la Fig. 4.3 concernant les deux autres PDMS. Comme précédemment, nous trouvons que la valeur $\alpha = 4$ permet d'obtenir une courbe maîtresse pour $\gamma(h)$. Les courbes maîtresses pour les trois PDMS sont présentées sur la Fig. 4.6. Pour chaque PDMS, les mesures de tension de surface pour différentes fractions volumiques de gouttes ϕ_0 se regroupent avec une excellente précision. Cela prouve que nous modélisons correctement la capture des gouttes et la croissance de la couche riche en PDMS à la surface de la bulle. De plus, cela permet d'avoir une relation entre la tension superficielle et l'épaisseur de cette couche mince. Nous observons que la tension de surface décroît à partir de la valeur de tension de surface du mélange décane/cyclopentanol sans PDMS ($26.9\ \text{mN}\ \text{m}^{-1}$) jusqu'à atteindre un plateau autour de $22.5\ \text{mN}\ \text{m}^{-1}$ pour des épaisseurs supérieures à $10\ \text{nm}$.

Nous remarquons que, pour une même épaisseur, par exemple 1 nm, les tensions de surface des PDMS de viscosité $60\ 000\ \text{mm}^2\ \text{s}^{-1}$ et $300\ 000\ \text{mm}^2\ \text{s}^{-1}$ sont très proches (respectivement $24.7\ \text{mN m}^{-1}$ et $24.5\ \text{mN m}^{-1}$). En revanche, pour le PDMS de viscosité $5\ 000\ \text{mm}^2\ \text{s}^{-1}$, la tension de surface est inférieure ($\gamma = 23.2\ \text{mN m}^{-1}$ pour $h = 1\ \text{nm}$). Nous suggérons que ce décalage est dû au fait que la tension de surface de ce PDMS est inférieure de $0.2\ \text{mN m}^{-1}$ par rapport aux deux autres (voir le Chapitre 2). Ces résultats montrent que nous mesurons l'énergie de surface d'un mélange d'huile couvert d'un film de liquide riche en PDMS à l'interface avec l'air.

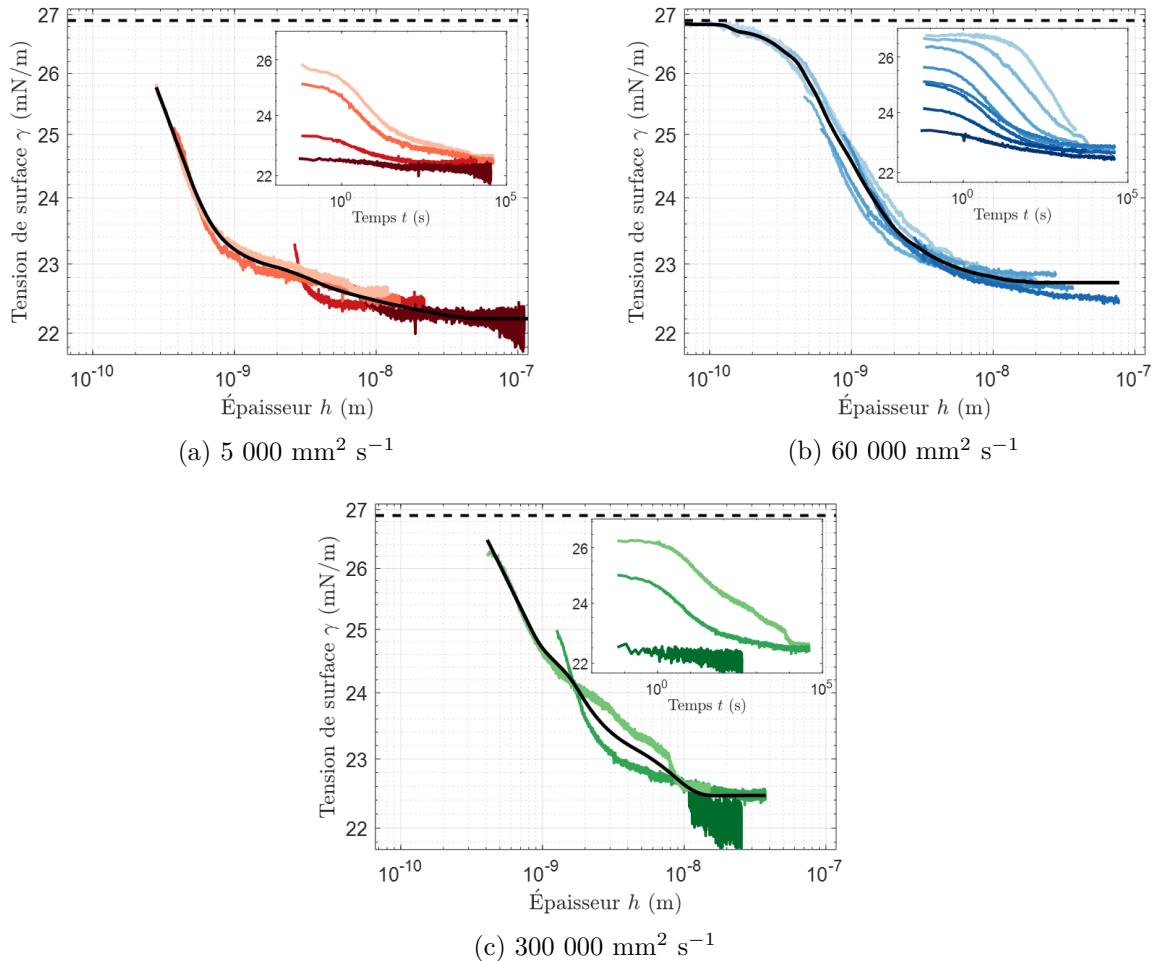


FIGURE 4.6 – Tension de surface d'un mélange biphasique en fonction de l'épaisseur h du film mince riche en PDMS à la surface de la bulle. h est calculée à partir des mesures de la Fig. 4.3 et de l'Eq. (4.8) : application du modèle aux différents PDMS. Les courbes noires sont des guides pour les yeux. Inserts : tension de surface en fonction du temps pour les différentes concentrations en PDMS (voir la Fig. 4.3).

Pour un film d'épaisseur négligeable, c'est-à-dire typiquement de l'ordre d' $1\ \text{\AA}$, la phase riche en PDMS n'a pas d'effet sur l'énergie de surface, qui est égale à celle du mélange d'huiles sans PDMS. La surface n'est pas densément couverte par les molécules de PDMS, et l'énergie de surface est peu modifiée. Il est intéressant de noter que l'épaisseur d'une monocouche de PDMS

étalée à la surface d'un bain d'eau a été mesurée à 8 \AA , indépendamment de la longueur du polymère [77]. Cette valeur est plus faible que la longueur de Kuhn du PDMS qui est de 13 \AA , ce qui peut indiquer que la couche de polymère n'est pas dense dans ce cas. Cependant, il est difficile de comparer quantitativement la structure du PDMS à la surface de l'eau avec celle de la phase riche en PDMS à la surface d'un bain d'huiles.

La Fig. 4.6 montre également que, pour des épaisseurs supérieures à 10 nm , la tension de surface atteint un plateau avec une valeur $\gamma_\infty = 22.7 \pm 0.2\text{ mN m}^{-1}$. Nous interprétons cette valeur comme la somme des deux tensions interfaciales entre la phase riche en PDMS et, respectivement, l'air et le substrat liquide (mélange d'huiles). Nous les avons mesurées séparément et nous trouvons bien : $\gamma_{d-a} = 21.7\text{ mN m}^{-1}$ et $\gamma_{l-d} = 0.8 \pm 0.7\text{ mN m}^{-1}$ (voir la Fig. 4.4d). Par conséquent, γ_∞ correspond à l'énergie du système air/film/mélange d'huiles dans lequel l'air et le mélange d'huiles n'interagissent pas car l'épaisseur du film riche en PDMS est trop grande. Toutefois, pour des épaisseurs plus faibles, ces interactions ont une contribution significative sur la tension de surface du système qui augmente quand l'épaisseur décroît. Dans ce qui suit, nous discutons ces variations.

Pour cela, sur la Fig. 4.7, nous traçons l'énergie de surface du film mince définie comme $\gamma - \gamma_\infty$. Nous observons que l'énergie décroît avec l'augmentation de l'épaisseur selon une loi de puissance proche de h^{-1} . Nous soulignons que les interactions de Van der Waals, pour lesquelles l'énergie décroît en h^{-2} ne permettent pas de décrire l'énergie de surface mesurée. De plus, en utilisant une valeur de 10^{-20} J pour la constante de Hamaker, nous trouvons que l'énergie de Van der Waals calculée est inférieure d'un ordre de grandeur à l'énergie mesurée (voir la Fig. 4.7). Nous suggérons que les variations de l'énergie du film en fonction de son épaisseur sont dues à l'existence d'une contribution énergétique provenant du confinement du polymère à l'interface. De plus, pour de très faibles épaisseurs, la couche de la phase riche en PDMS à l'interface n'est probablement pas dense et ne peut donc pas être décrite par les interactions de Van der Waals. L'analyse de ces effets dépasse le cadre de cette étude. À notre connaissance, la structure de films minces constitués d'un fondu de polymère en solvant déposé sur un substrat liquide n'a jamais été étudié dans ce type de système composé d'un mélange d'huiles.

Nous nous concentrons maintenant sur le comportement des gouttes à l'interface air-liquide. Notre analyse suggère qu'elles coalescent sans retard avec l'interface. C'est en accord avec le coefficient d'entrée E défini dans la section 1.3.2 qui compare l'énergie associée à deux situations : lorsque la goutte est immergée dans le liquide ou lorsqu'elle est à la surface. Dans le Chapitre 3, nous avons estimé ce coefficient pour le mélange étudié et nous avons trouvé : $E = 6.0 \pm 0.7\text{ mN m}^{-1}$. E est donc positif ce qui signifie qu'il est énergétiquement plus favorable que la goutte soit à la surface. De plus, ces résultats indiquent qu'il n'existe pas de barrière énergétique significative pour l'entrée des gouttes à l'interface. C'est cohérent avec les valeurs des indices de réfraction n_i des différents fluides (voir le Chapitre 2) qui vérifient $n_a < n_d < n_l$ avec n_a , n_d et n_l respectivement les indices de l'air, de la phase dispersée riche en PDMS et de la phase continue (mélange décane/cyclopentanol). Lorsqu'une goutte atteint l'interface (voir le schéma sur la Fig. 4.8), un film mince du mélange décane/cyclopentanol (l) est piégé entre la goutte (d) et l'air (a). Comme expliqué dans la section 1.1.4, la constante de Hamaker du système est

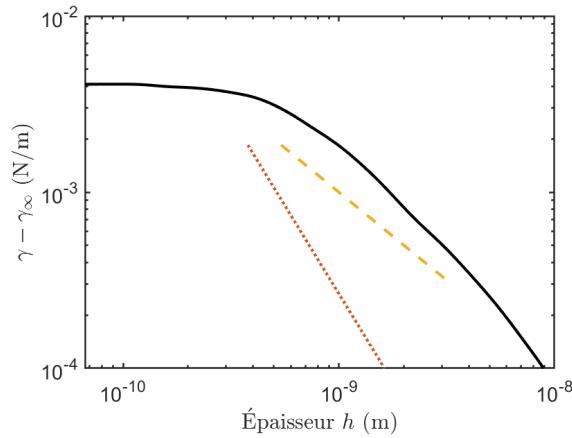


FIGURE 4.7 – Énergie du film mince, définie comme $\gamma - \gamma_\infty$, en fonction de son épaisseur h . Le calcul est fait à partir du guide pour les yeux de la Fig. 4.6b, c'est-à-dire pour le PDMS de viscosité intermédiaire ($60\ 000\ \text{mm}^2\ \text{s}^{-1}$). Les lignes pointillées et en tirets montrent respectivement les lois de puissance $A/12\pi h^2$ avec $A = 10^{-20}\text{J}$ (rouge) et h^{-1} (jaune).

proportionnelle à $(n_d^2 - n_a^2)(n_l^2 - n_a^2)$ [66], et est donc positive. De ce fait, le film d'huile est instable et l'entrée des gouttes à l'interface est favorable. Au contraire, un film de la phase riche en PDMS piégé entre de l'air et le mélange d'huiles est stable (voir la 4.8). Ceci explique donc qu'une goutte de la phase riche en PDMS va toujours s'étaler à l'interface entre l'air et la phase pauvre en PDMS. C'est une différence majeure avec les solutions aqueuses dans lesquelles l'entrée des gouttes à l'interface air-liquide peut être empêchée à cause de la présence de tensioactifs, ce qui crée une barrière d'entrée élevée comme décrit dans la littérature [39, 64].

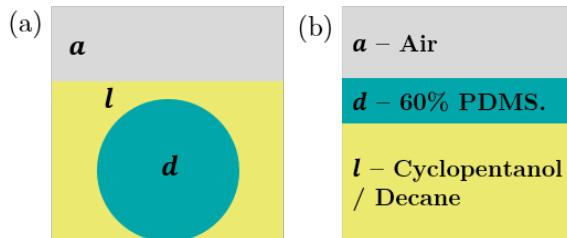


FIGURE 4.8 – (a) Lorsqu'une goutte s'approche de la surface, un film mince du mélange d'huiles (l) est piégé entre la goutte (d) et l'air (a). Le film est instable. (b) Un film mince composé de la phase riche en PDMS (d) piégé entre le mélange d'huiles et l'air est stable.

4.5 Conclusion

D'un point de vue fondamental, nous avons mesuré l'énergie d'un film mince de liquide piégé entre l'air et un mélange d'huiles en fonction de son épaisseur. Nous explorons une gamme d'épaisseur nanométrique, qui, à notre connaissance, n'avait pas encore été étudiée.¹ Par ailleurs, nous avons montré que les gouttes d'émulsion riches en PDMS entrent sans retard à l'interface

1. Nous avons également mesuré l'évolution temporelle de la tension de surface d'une bulle dans un mélange monophasique. Les résultats sont présentés dans l'Annexe C.

entre l'air et le mélange d'huiles. C'est une observation importante pour la compréhension des mécanismes antimousses dans les mousses d'huiles car l'entrée des gouttes à la surface des films minces est indispensable pour que les mécanismes d'étalement ou de pontage décrits dans la section 1.3.2 se produisent. Par la suite, nous étudions ces mécanismes en nous focalisant sur des films de liquide suspendus, que l'on suppose représentatifs des films présents entre les bulles de la mousse.

Chapitre 5

Rupture d'un film de liquide suspendu par des microgouttelettes

Résumé

Dans le chapitre précédent, nous avons montré que les gouttes de PDMS s'étalent totalement à l'interface air-liquide, ce qui provoque une diminution de la tension interfaciale. Dans ce chapitre, nous nous demandons quelles en sont les conséquences sur la stabilité et l'éclatement d'un film suspendu. Pour cela, nous utilisons le montage décrit dans la section 2.4, qui permet de former un film unique de liquide et d'en contrôler le drainage. Nous observons que les gouttes provoquent parfois la formation d'une dépression locale dans le film, ce qui conduit à son éclatement prématué par rapport au cas sans goutte. Nous montrons que cela est dû à l'étalement d'une goutte à la surface du film qui entraîne un drainage accéléré du film sous-jacent. Nous montrons ainsi que le temps de vie des films est d'autant plus court que le rayon des gouttes est grand. Par ailleurs, nous mettons en évidence la diminution du temps de vie des films avec l'augmentation de la viscosité des gouttes. Pour expliquer cet effet de viscosité, nous suggérons le mécanisme suivant : si les gouttes s'étalent trop vite à la surface libre des films suspendus, l'étalement est terminé alors que le film d'huile est encore trop épais pour éclater. Les gouttes s'étalant plus lentement à l'interface avec l'air font donc des antimousses plus efficaces.

Sommaire

5.1	Films liquides composés de la phase continue de l'émulsion	74
5.2	Films "d'émulsion" : différents cas observés	77
5.2.1	Goutte qui conduit à la rupture du film	77
5.2.2	Goutte qui ne conduit pas à la rupture du film	77
5.2.3	Absence de goutte	79
5.2.3.1	Evolution temporelle et éclatement du film	79
5.2.3.2	Discussion sur l'épaisseur de rupture	80
5.3	Influence de la viscosité et de la taille des gouttes sur le temps de vie des films	83
5.4	Discussion	84
5.4.1	Rupture par étalement ou pontage ?	85
5.4.1.1	Comparaison des deux mécanismes	85
	Étalement	85
	Pontage	87
5.4.1.2	Analyse des dépressions observées et réponse	87
5.4.2	Dynamique d'étalement des gouttes à la surface du film suspendu	89
5.4.2.1	Etat de l'art	89
5.4.2.2	Influence de la viscosité élongationnelle du PDMS : loi d'échelle	89
5.4.2.3	Conséquences pour les expériences de films suspendus	91
	Nombre de gouttes dans un film	91
	Arrêt de l'étalement de la goutte	92
	Taille des gouttes	92
5.4.3	Formation d'un sous-dimple	92
5.4.4	Conclusion sur les liens entre temps de vie et présence de goutte dans les films	93
5.5	Une comparaison entre les mesures de moussabilité et le temps de vie de films uniques est-elle possible ?	94
5.6	Conclusion	97

Dans le but de comprendre les mécanismes antimousses dans les mousses d'huiles, nous nous intéressons maintenant à la stabilité de films uniques de liquide. En effet, nous supposons que la stabilité des mousses est liée au temps de vie des films minces qui séparent les bulles. Précédemment, nous avons étudié le comportement des gouttes avec une interface air-liquide. Dans ce chapitre, nous nous demandons quel est l'effet du confinement des gouttes sur la stabilité et la morphologie de films liquides suspendus. Pour cela, nous utilisons le montage de "thin film balance" décrit dans la section 2.4. À l'aide d'une puce microfluidique et d'un contrôleur de pression, nous formons un film de liquide suspendu auquel nous appliquons une différence de pression connue. Nous choisissons d'appliquer une différence de pression de 40 Pa car c'est l'ordre de grandeur de la pression capillaire responsable du drainage entre les films et les bords de Plateau dans les mousses étudiées.

5.1 Films liquides composés de la phase continue de l'émulsion

Nous commençons par une expérience avec une solution sans gouttes qui servira de référence et que nous obtenons en isolant la phase continue de l'émulsion. Pour cela, nous réalisons un mélange avec 1500 ppm de PDMS, 70% de cyclopentanol et 30% de décane. Nous laissons ensuite les gouttes sédimenter puis nous filtrons le surnageant. Nous avons donc une solution homogène composée d'environ 70% de cyclopentanol et 30% de décane mais avec des traces possibles de

chaînes de PDMS dissoutes. Dans la suite, cette solution est appelée "phase continue". Nous mesurons les temps de vie et les profils de 60 films. Nous supposons que le film est symétrique et que les deux interfaces sont déformées, comme représenté sur le schéma Fig. 5.1. Sur les profils d'épaisseur, nous représentons l'épaisseur totale h en fonction de la distance au centre du film r .

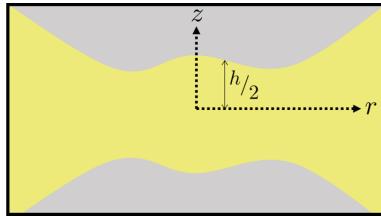
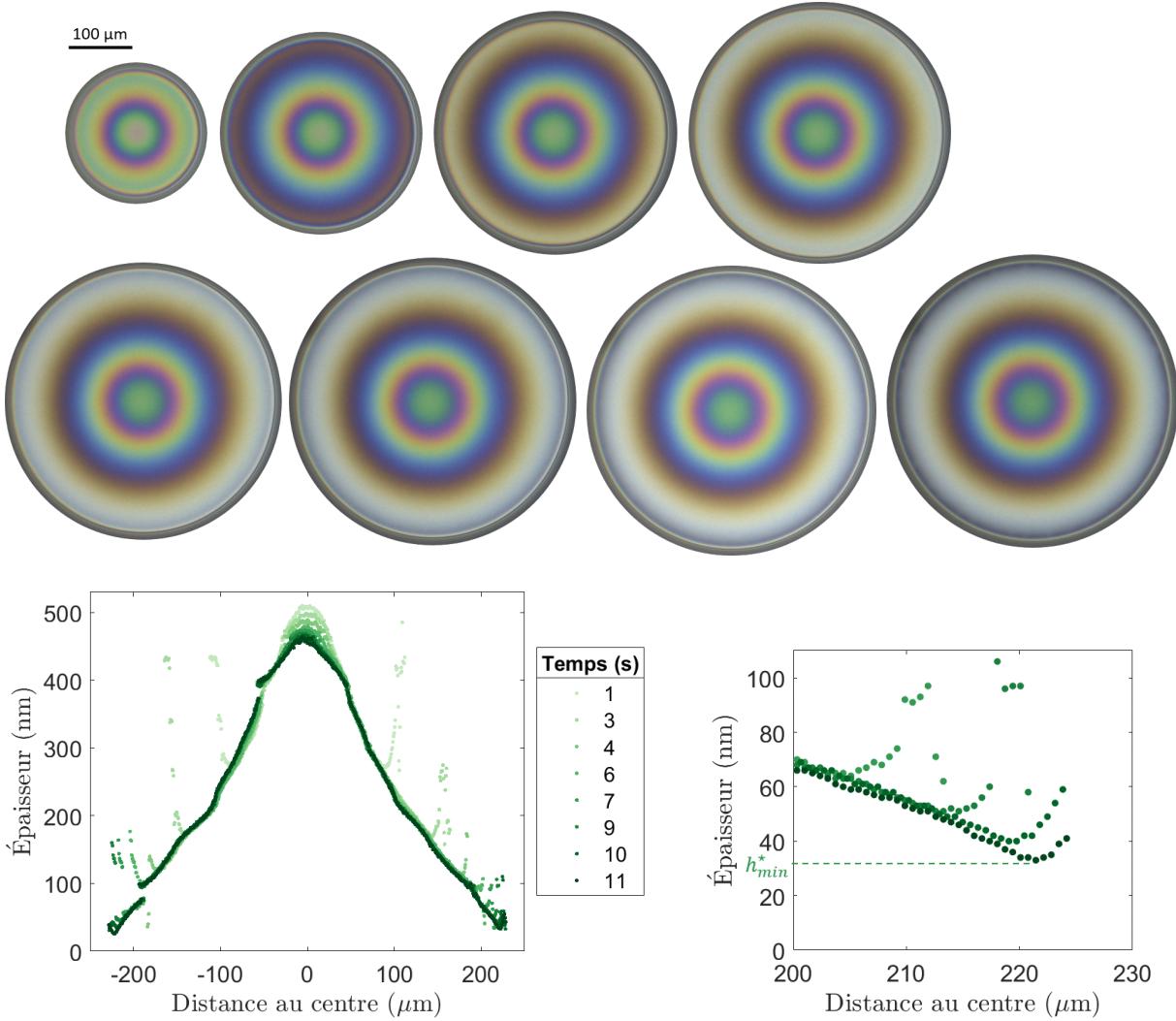


FIGURE 5.1 – Schéma représentant un film suspendu vu de côté. Définition du profil d'épaisseur

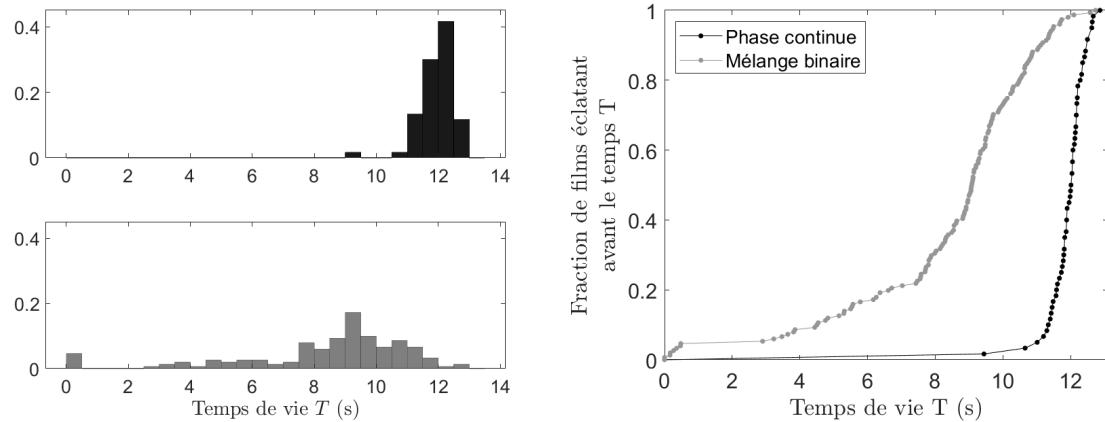
L'évolution typique d'un film formé à partir de la phase continue est présentée sur la Fig. 5.2a avec les images et profils correspondants. Nous observons la formation d'un dimple, c'est-à-dire que le film est plus épais au centre que sur les bords, comme schématisé sur la Fig. 5.1. Nous constatons que le col du dimple se décale et s'amincit au cours du temps. Le film finit alors par éclater. Notons qu'un film est d'autant plus vieux que son rayon est grand. Dans le cas du film composé de la phase continue présenté sur la Fig. 5.2a, l'éclatement se produit pour un rayon de $220\text{ }\mu\text{m}$ et une épaisseur minimale h_{min}^* de 30 nm mesurée au niveau du col du dimple. Ces valeurs sont très reproductibles.

L'origine du dimple, expliquée dans la section 1.1.3, est le cisaillement visqueux dans l'épaisseur du film. Celui-ci induit l'existence d'une surpression au centre du film et la formation du dimple. Si la condition aux limites à l'interface était une condition de contrainte nulle, nous aurions un écoulement purement élongationnel, sans gradient de vitesse. La présence d'un dimple et donc d'un gradient de vitesse dans l'épaisseur du film montre que les interfaces sont seulement partiellement mobiles. En effet, elles sont stabilisées par le mécanisme d'élasticité de Gibbs, présenté dans les chapitres 1 et 3 pour expliquer la moussabilité des mélanges d'huiles, et qui conduit à la formation d'un gradient de tension de surface entre le film mince et le bord de Plateau.

Nous nous intéressons ensuite à la distribution des temps de vie des films composés de la phase continue (Fig. 5.2b). Nous observons que le temps de vie moyen des films est de $12 \pm 0.5\text{ s}$: la distribution est très piquée. Nous comparons ces résultats avec les temps de vie de films composés du mélange binaire avec 70% de cyclopentanol et 30% de décane mais qui n'a pas été en contact avec le PDMS : dans ce dernier cas, nous trouvons une distribution beaucoup plus large avec un temps de vie de $8.4 \pm 2.7\text{ s}$. Comme nous l'avons évoqué dans le Chapitre 3, cette différence provient, selon toute vraisemblance, de la présence de traces de PDMS dissous en solution que nous ne contrôlons pas. En revanche, lorsque nous utilisons une solution composée d'une quantité contrôlée de PDMS, comme c'est le cas avec la phase continue de l'émulsion, les mesures sont reproductibles. Dans la littérature, Poulain *et al.* [91] ont mis en évidence une modification des distributions de temps de vie de bulles formées dans l'eau en fonction de la concentration en polluants. Ils montrent que, pour une solution peu contaminée, la distribution est unimodale alors que, pour une solution très polluée, elle est bimodale avec l'apparition de temps beaucoup



(a) Images et profils correspondants. Légende : temps écoulé depuis la formation du film (en secondes). Le temps des images est le même que celui des profils. Droite : zoom sur les profils précédant la rupture du film. Au moment de l'éclatement, l'épaisseur minimale au niveau du col du dimple h_{min}^* est de 30 nm.



(b) Temps de vie des films pour la phase continue de l'émulsion (en noir) et pour le mélange binaire 70% cyclopentanol/30% décane (en gris). Gauche : histogrammes normalisés. Droite : distributions cumulées.

FIGURE 5.2 – Evolution temporelle d'un film liquide composé de la phase continue de l'émulsion (sans goutte). La différence de pression appliquée est de 40 Pa.

plus longs. De manière similaire, nous constatons un élargissement des distributions de temps de vie des films suspendus pour des solutions polluées. Dans la suite, nous utilisons donc la solution composée de la phase continue comme référence et nous comparons ces résultats avec ceux obtenus en présence de gouttes riches en PDMS.

5.2 Films "d'émulsion" : différents cas observés

Afin d'identifier le rôle des gouttelettes de PDMS, nous nous intéressons ensuite à des films suspendus composés de l'émulsion contenant la même phase continue et des gouttes (1500 ppm de PDMS, 70% de cyclopentanol et 30% de décane). Nous observons alors trois types de comportement que nous décrivons puis discutons dans la suite.

5.2.1 Goutte qui conduit à la rupture du film

Le premier cas observé est illustré sur la Fig. 5.3 : une dépression se forme dans le film, ce qui conduit à l'éclatement du film en moins d'une seconde. Cela représente entre 2 et 30 % des films, selon la viscosité du PDMS utilisé et sa concentration. Nous insistons sur le fait que la dépression se forme dans le ménisque et entre ensuite dans le film lorsque le col du dimple se déplace. Au centre de la dépression, qui se trouve elle-même au centre du dimple aux derniers instants, nous constatons aussi la formation d'un "sous-dimple", c'est-à-dire que la dépression est plus épaisse au centre que sur les bords. Ce phénomène sera discuté dans la section 5.4.3. Le film éclate quand l'épaisseur au sein de la dépression atteint environ 50 nm. Par ailleurs, des images en caméra rapide pour un cas similaire montrent que le film éclate bien au niveau de la dépression (voir la Fig. 5.4).

Nous attribuons la formation de ces dépressions aux gouttes présentes en solution. En effet, sur certaines images (voir la Fig. 5.5), nous voyons une goutte (marquée par une flèche rouge) dont le rayon augmente et qui provoque l'éclatement du film avant même la formation du dimple. Notons que les gouttes ne sont visibles que lorsqu'elles se trouvent dans la zone lumineuse au centre, la courbure du film rendant l'intensité réfléchie très inhomogène, et que nous ne voyons pas les autres gouttes présentes dans le ménisque en périphérie du dimple.

Finalement, ces films ont des temps de vie inférieurs ou de l'ordre de la seconde, ce qui est très court par rapport aux films composés uniquement de la phase continue.

5.2.2 Goutte qui ne conduit pas à la rupture du film

Le deuxième cas observé est présenté sur la Fig. 5.6. Entre 0 et 0.7 s, une dépression se forme dans le film (voir zoom). Cependant, elle se résorbe avant d'avoir atteint l'épaisseur critique d'éclatement du film h_{min}^* : l'épaisseur minimale dans la dépression n'est que de 200 nm. Le film évolue ensuite comme dans le cas de la phase continue : le col du dimple se déplace vers l'extérieur, s'amincit et éclate. Selon la viscosité du PDMS, cela concerne entre 5 et 20 % des films. Dans le cas présenté, qui est représentatif de l'ensemble des mesures, l'épaisseur d'éclatement est de 56 nm. C'est supérieur à ce qui est observé pour un film de phase continue pour lequel

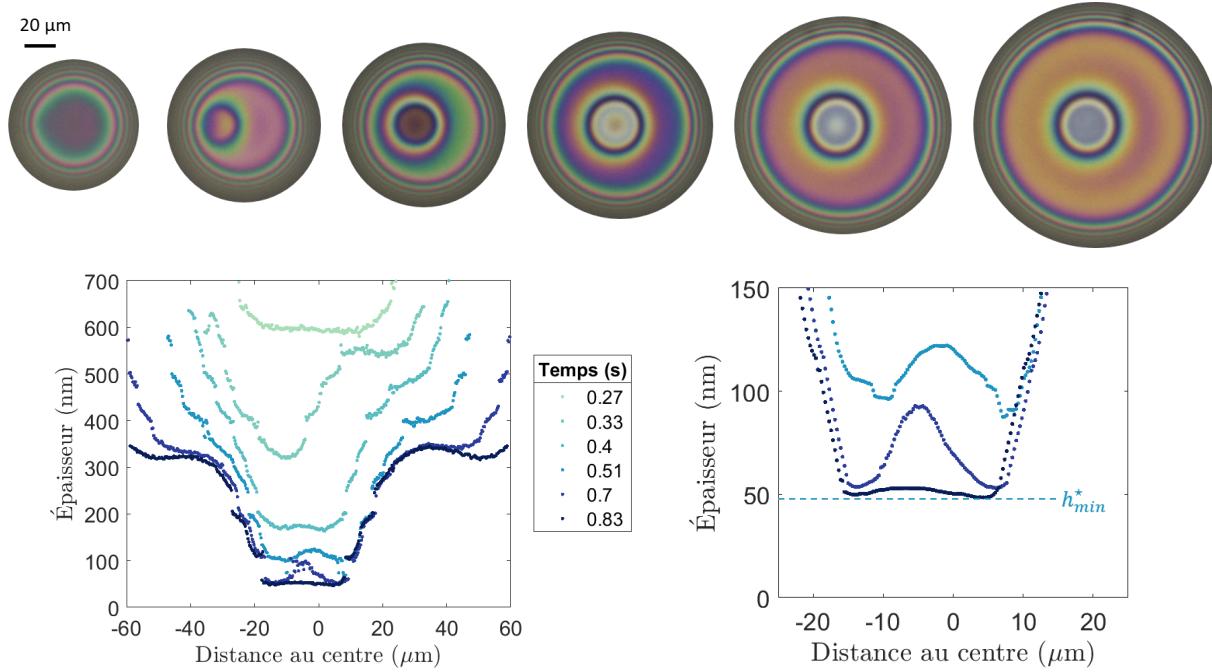


FIGURE 5.3 – Gauche : évolution temporelle d'un film liquide pour lequel on observe la formation d'une dépression. Le temps des images est le même que celui des profils. Le temps de vie du film est de 0.83 s. La dépression se forme sur le côté gauche et se déplace ensuite jusqu'au centre du film. Droite : zoom sur la dépression pour les trois derniers profils. Par souci de clarté, les profils ont été lissés. Le film éclate pour une épaisseur minimale h_{min}^* de 50 nm. De plus, la dépression est plus épaisse au centre que sur les bords : c'est ce que l'on appelle le "sous-dimple".

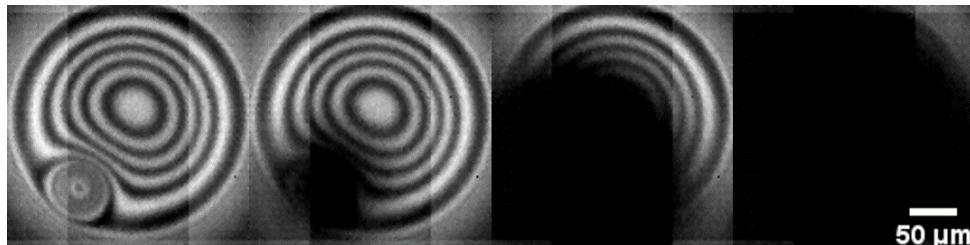


FIGURE 5.4 – Éclatement du film en présence d'une dépression observé en caméra rapide avec une fréquence d'acquisition de 76500 images par seconde. Le film éclate au niveau de la dépression en environ 50 μs. Le temps de vie du film est de 0.2 s.

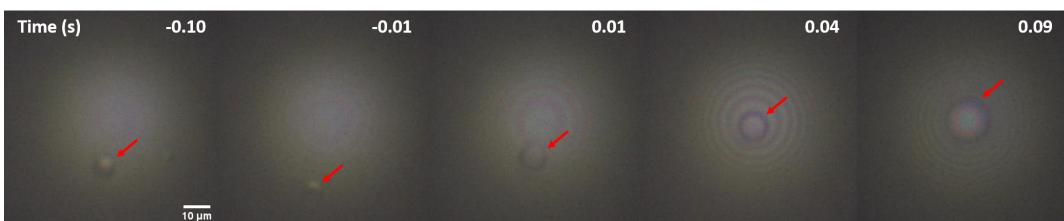


FIGURE 5.5 – Autre exemple de goutte provoquant l'éclatement du film. La goutte entre très tôt dans le film : on observe les premières franges d'interférences qui correspondent à une épaisseur de quelques micromètres. L'épaisseur du film est donc du même ordre de grandeur que celle de la goutte. Le temps de vie du film est très court : moins de 0.1 s.

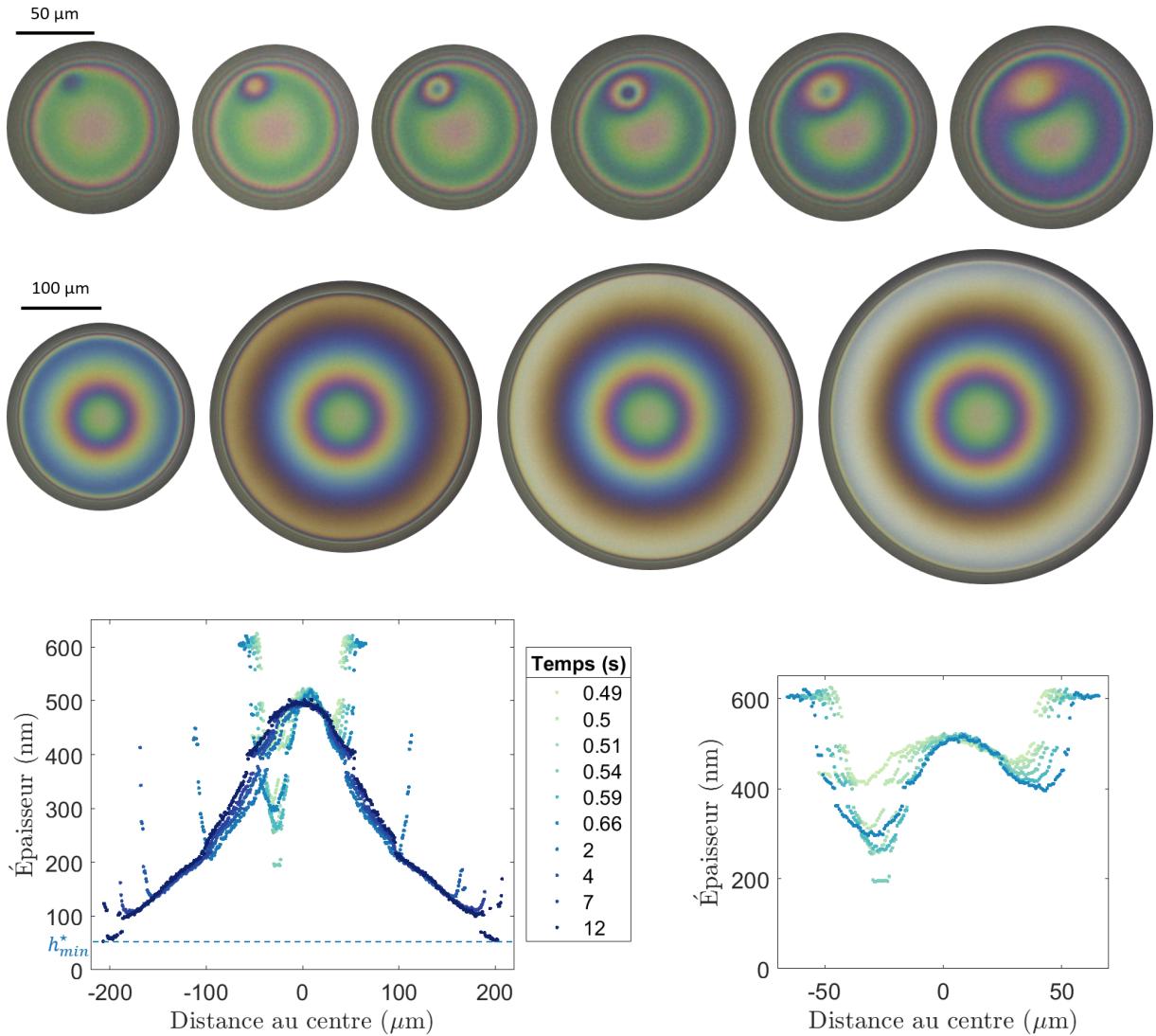


FIGURE 5.6 – Gauche : évolution temporelle d'un film liquide pour lequel on observe la formation d'une dépression qui disparaît sans conduire à l'éclatement du film. Le temps des images est le même que celui des profils. Droite : zoom sur les profils associés à la première ligne d'images, entre $t = 0.49$ s et 0.66 s. Nous observons le creusement puis la cicatrisation de la dépression entre $t = 0.54$ et 0.66 s. Le film éclate finalement au bout de 12 s lorsque le col du dimple atteint une épaisseur h_{min}^* de 56 nm.

$h_{min}^* = 30$ nm (voir la section 5.9). De plus, le temps de vie du film est de 12 s : il est identique à celui d'un film composé de la phase continue de l'émulsion (voir la section 5.1).

5.2.3 Absence de goutte

5.2.3.1 Evolution temporelle et éclatement du film

Le troisième et dernier cas observé est celui d'un film dont l'évolution est très similaire au cas de la phase continue (sans goutte). Les profils (voir la Fig. 5.7) présentent encore une fois une forme en dimple : de forme classique et similaire même au cas de la phase continue. De

même, le temps de vie du film est d'environ 12 s. Notre interprétation est qu'aucune goutte n'a été piégée dans le film et qu'elles ont toutes été éjectées dans le ménisque. C'est le cas le plus fréquent : il représente entre 60 et 80 % des films, en fonction des conditions expérimentales.

Nous nous intéressons ensuite à la dynamique d'éclatement du film. Nous observons en caméra rapide (Fig. 5.8) que le film éclate au niveau du col du dimple. C'est cohérent car c'est l'endroit le plus mince du film.

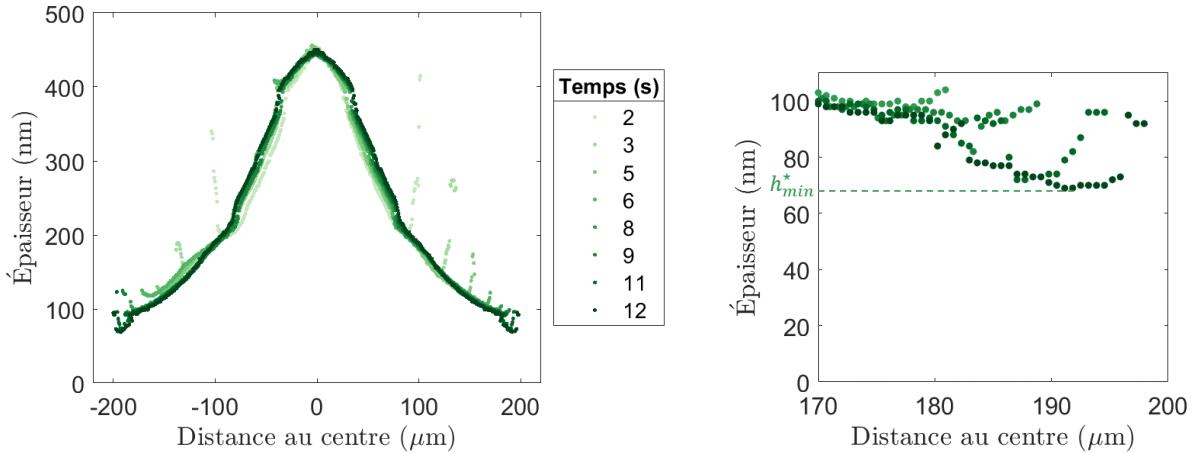


FIGURE 5.7 – Gauche : profils montrant l'évolution temporelle d'un film liquide pour lequel l'amincissement est similaire à celui du film de phase continue (sans gouttes). Droite : zoom sur les profils précédant la rupture du film. L'épaisseur d'éclatement h_{min}^* est de 65 nm, ce qui est plus élevé que dans le cas de la phase continue (Fig. 5.2a). Légende : temps écoulé depuis la formation du film (s). La différence de pression appliquée est de 40 Pa.

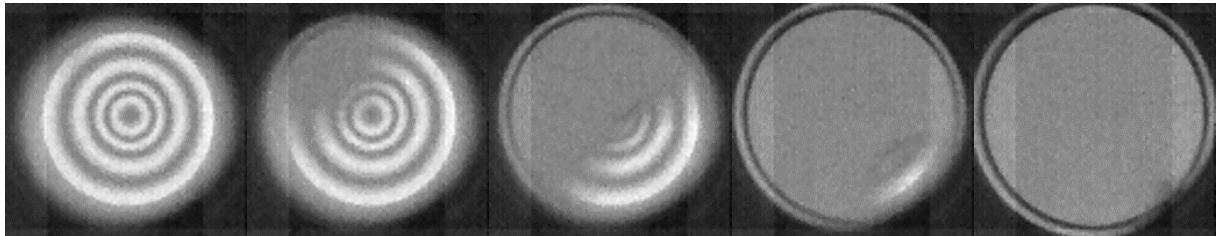


FIGURE 5.8 – Eclatement du film : le trou s'ouvre au niveau du col du dimple. (100 000 fps)

À l'instar du cas dans lequel la goutte ne conduit pas à l'éclatement du film, nous notons une différence au niveau de l'épaisseur minimale à laquelle les films éclatent. Dans le cas de la phase continue, le film éclate lorsque le col du dimple atteint une épaisseur de $h_{min}^* = 30$ nm, alors que dans le dernier cas mis en évidence, c'est-à-dire un film sans goutte ni dépression visible mais pour lequel la solution contient des gouttes, l'épaisseur d'éclatement est d'environ $h_{min}^* = 65$ nm. Cette observation est discutée par la suite.

5.2.3.2 Discussion sur l'épaisseur de rupture

Dans cette section, nous discutons la différence d'épaisseur d'éclatement h_{min}^* constatée entre les films de phase continue et les films d'émulsion dans lesquels nous n'observons pas de gouttes.

Tout d'abord, nous traçons l'évolution de l'épaisseur minimale du film (au niveau du col du dimple) au cours du temps et pour des concentrations en PDMS différentes (Fig. 5.9, gauche). Pour chaque concentration, nous mesurons l'évolution de deux films différents. Nous constatons que l'amincissement des films est très reproductible et nous observons que l'épaisseur minimale diminue au cours du temps jusqu'à ce qu'elle atteigne une valeur pour laquelle le film éclate notée h_{min}^* . Nous remarquons que h_{min}^* varie en fonction de la fraction en PDMS. Sur la Fig. 5.9 (droite), nous reportons les variations de h_{min}^* avec la concentration en PDMS. Chaque point représente une mesure moyenne sur au moins 30 films. Le point à 0 ppm correspond à une solution composée de la phase continue de l'émulsion, comme présentée au début du chapitre. Nous observons que l'épaisseur moyenne avant éclatement augmente avec la concentration en PDMS : elle passe de 30 à 64 nm. Dans la suite, nous tentons de comprendre pourquoi.

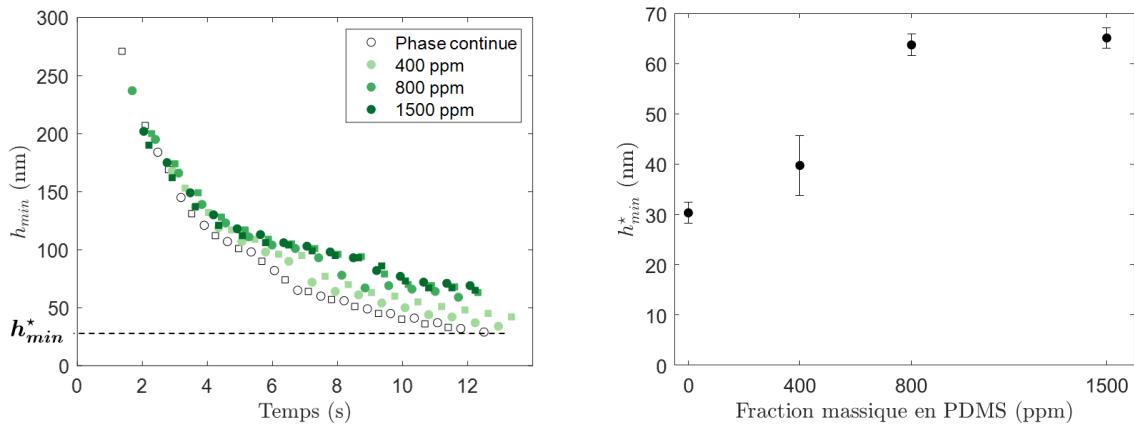


FIGURE 5.9 – Gauche : épaisseur minimale du film (au col du dimple) au cours du temps. Droite : épaisseur minimale moyenne du film juste avant l'éclatement en fonction de la concentration en PDMS. Les barres d'erreur correspondent à l'écart-type mesuré sur l'ensemble des films (entre 30 et 60 films suivant la concentration en PDMS). Pour ces mesures, nous utilisons le PDMS de viscosité $300\,000\text{ mm}^2/\text{s}$.

Dans la littérature, plusieurs modèles ont été développés pour calculer l'épaisseur de rupture d'un film suspendu [30, 33, 117]. Nous présentons le modèle de Vrij [117] qui considère que l'épaisseur de rupture est fixée par la compétition entre les forces de Van der Waals, qui tendent à déstabiliser le film, et les forces capillaires, qui tendent à lisser les fluctuations d'épaisseur qui peuvent apparaître spontanément. Dans ce cas, l'épaisseur de rupture est estimée comme suit :

$$h_{min}^* = 0.222 \left(\frac{A_H R^2}{f \gamma} \right)^{\frac{1}{4}}, \quad (5.1)$$

avec A_H la constante de Hamaker, R le rayon du film, γ la tension de surface air/liquide et $f \approx 7$.

Pour notre système air/huile/air (sans PDMS), nous pouvons estimer la constante de Hamaker $A_{oil} \approx 4 \cdot 10^{-20}\text{ J}$ à partir de l'Eq. (1.6) et des indices optiques des différents liquides. En prenant $R \approx 0.5\text{ mm}$ et $\gamma = 27\text{ mN m}^{-1}$, nous trouvons une épaisseur de rupture de 19 nm,

relativement proche des 30 nm mesurés pour la phase continue de l'émulsion dans laquelle le PDMS se trouve sous forme de traces. Selon l'[Eq. \(5.1\)](#), deux paramètres pourraient expliquer l'augmentation de l'épaisseur d'éclatement lors de l'ajout de PDMS : une variation de la tension de surface ou de la constante de Hamaker. En ce qui concerne la tension de surface γ , nous avons constaté dans le [Chapitre 4](#) une diminution de γ en présence de PDMS, de 27 à 22 mN m⁻¹. Cependant, cette diminution est trop faible pour avoir un impact significatif sur l'épaisseur d'éclatement. Notre hypothèse est donc que la présence de PDMS modifie les interactions de Van der Waals. En effet, pour un film mince composé de gouttes riches en PDMS dispersées dans le mélange d'huiles, nous supposons qu'une partie des gouttes se sont étalées à la surface lors de la formation du film. Par conséquent, nous aurions un système à 4 couches air/huile/PDMS/air. La présence d'une couche de liquide supplémentaire libre de fluctuer également modifie l'énergie du film.

Dans l'[Annexe E](#), nous adaptons le modèle de Vrij au cas d'un film suspendu constitué de deux couches de liquides. Nous résumons ici les principales étapes. D'après les références [99, 100], l'énergie de Van der Waals par unité de surface d'un film d'épaisseur totale h composé d'une épaisseur h_1 du mélange décane/cyclopentanol et h_2 de la phase riche en PDMS est :

$$E_{VdW} = -\frac{A_{PDMS}}{12\pi h_1^2} + \frac{A_{PDMS} - A_{oil}}{12\pi(h_1 + h_2)^2}.$$

Cette énergie est calculée en considérant que le système à 4 couches est constitué de deux sous-systèmes à 3 couches dont on connaît l'énergie : un sous-système air/huile/PDMS (constante de Hamaker A_{PDMS}) avec une épaisseur d'huile h_1 , auquel on additionne le sous-système air/huile/air (constante de Hamaker A_{oil}) avec une épaisseur $h_1 + h_2$, corrigé pour prendre en compte l'épaisseur de la phase riche en PDMS h_2 . Nous calculons la variation d'énergie d'un film soumis à des fluctuations d'épaisseur des deux couches de liquide. Le problème est schématisé sur la [Fig. 5.10a](#). Nous en déduisons l'épaisseur d'éclatement réduite H_c en fonction de X . X est défini tel que $h_1 = x(h_1 + h_2)$ et représente la fraction d'épaisseur du film composé du mélange décane/cyclopentanol. Sur la [Fig. 5.10b](#), nous traçons les variations de H_c en fonction de X avec et sans couche de liquide supplémentaire. Nous montrons que la présence d'une couche de la phase riche en PDMS à la surface du film provoque une augmentation de l'épaisseur d'éclatement, ce qui est en accord avec nos mesures.

Finalement, une piste d'amélioration du modèle serait de prendre en compte l'énergie du film riche en PDMS à l'interface air-mélange d'huiles. En effet, cette énergie n'est pas parfaitement décrite par les interactions de Van der Waals, comme nous l'avons expliqué dans le [Chapitre 4](#). Intégrer ce dernier facteur pourrait permettre d'obtenir des résultats quantitatifs.

Dans cette section, nous avons présenté qualitativement les différentes situations observées pour un film mince d'émulsion. Nous avons mis en évidence que les gouttes dispersées en solution peuvent provoquer la rupture des films. Dans la suite, nous menons une étude statistique sur les variations des temps de vie des films en fonction de différents paramètres.

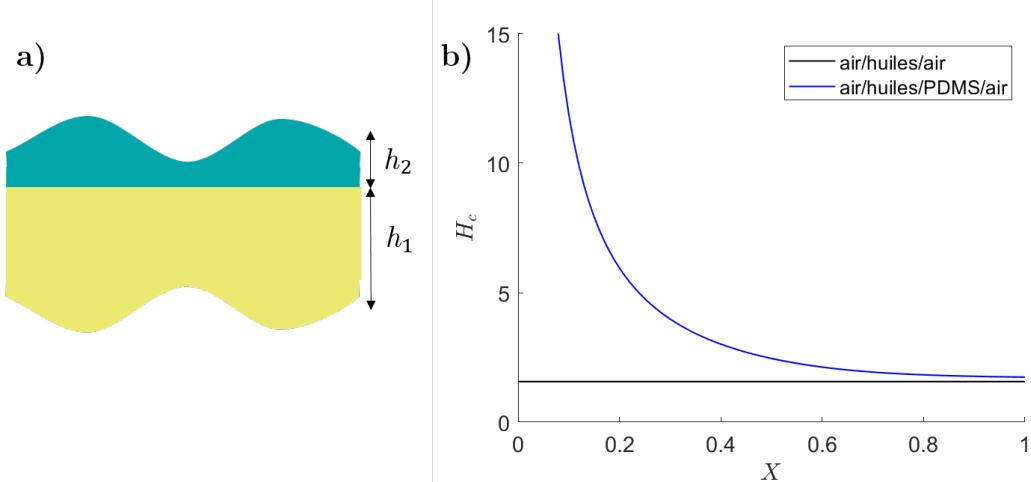


FIGURE 5.10 – a) Schéma d'un film composé de deux couches de liquide et soumis à des fluctuations d'épaisseur. b) Comparaison des épaisseurs d'éclatement H_c avec et sans PDMS. X représente la fraction du film composée du mélange d'huiles (décane/cyclopentanol).

5.3 Influence de la viscosité et de la taille des gouttes sur le temps de vie des films

Nous réalisons maintenant des mesures statistiques des temps de vie des films en faisant varier deux paramètres : la taille des gouttes et la viscosité du PDMS dont elles sont composées.

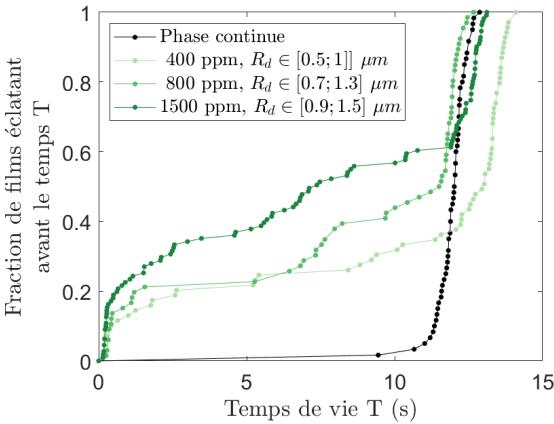
Afin de contrôler la taille des gouttes, nous balayons différentes concentrations en PDMS. En effet, comme mentionné dans le Chapitre 2, pour un temps donné après la préparation du mélange ternaire, changer la concentration en PDMS fait varier la taille des gouttes mais pas leur nombre. Les expériences étant réalisées entre 20 minutes et 2 heures après avoir fait le mélange, le rayon des gouttes (et leur concentration en nombre) évolue donc légèrement au cours de l'expérience. Nous pouvons calculer le rayon moyen et les intervalles correspondants à chaque concentration avec l'[Eq. \(2.2\)](#), ce qui donne :

- pour 400 ppm, un rayon moyen de 0.7 µm avec $R_d \in [0.5; 1]$ µm,
- pour 800 ppm, un rayon moyen de 1 µm avec $R_d \in [0.7; 1.3]$ µm,
- pour 1500 ppm, un rayon moyen de 1.2 µm avec $R_d \in [0.9; 1.5]$ µm.

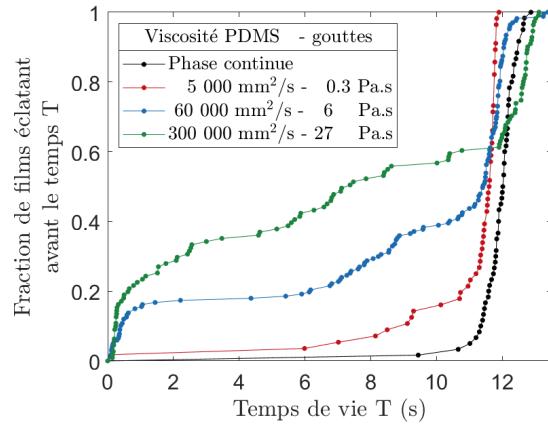
Pour ces concentrations variables, les expériences sont réalisées avec le PDMS de viscosité 300 000 mm² s⁻¹. De plus, nous faisons varier la viscosité du PDMS de 5 000 à 300 000 mm² s⁻¹ pour une concentration en PDMS fixée à 1500 ppm. Cela a pour effet de modifier la viscosité dynamique des gouttes qui sont composées d'environ 60% de PDMS. Nous avons mesuré leur viscosité dans la section 2.2.3. Notons que, pour une même concentration en PDMS, nous avons vérifié que la taille des gouttes ne varie pas en fonction de la viscosité du PDMS.

Les distributions cumulées des temps de vie des films sont présentées sur la [Fig. 5.11](#) en fonction de ces deux paramètres et sont comparées avec la courbe de référence (phase continue sans gouttes) en noir. Tout d'abord, en l'absence de gouttes, nous obtenons une distribution monodisperse avec un temps de vie moyen de 12 s. Nous rappelons que les films sont stabilisés

via le mécanisme décrit dans la section 1.2, qui est basé sur le fait que le liquide est constitué d'un mélange d'huiles miscibles.



(a) Distribution cumulée des temps de vie des films en fonction de la concentration en PDMS. On utilise le PDMS de viscosité $300\ 000\ \text{mm}^2/\text{s}$. Rappelez-vous que faire varier la concentration en PDMS revient à changer la taille des gouttes. La taille des gouttes évoluant au cours des mesures, nous indiquons les intervalles de rayons (en μm) correspondant à chaque concentration.



(b) Distribution cumulée des temps de vie des films en fonction de la viscosité du PDMS. La fraction massique en PDMS est fixée à 1500 ppm. La viscosité dynamique de cisaillement des gouttes riches en PDMS a été mesurée (voir la section 2.2.3). La légende indique la viscosité cinématique du PDMS utilisé (en mm^2/s) ainsi que la viscosité dynamique des gouttes (en Pa s).

FIGURE 5.11 – Distributions cumulées des temps de vie des films en fonction de la concentration en PDMS et de la viscosité du PDMS

Ensuite, en présence de gouttes dans la solution, quelle que soit la taille des gouttes, nous mesurons une distribution de temps de vie bimodale. Nous retrouvons des temps de vie longs (autour de 12 s) similaires aux films composés uniquement de la phase continue. Cela correspond aux films pour lesquels nous n'observons pas de dépression sur les images (section 5.2.3) ou pour lesquels la dépression se résorbe (section 5.2.2). Nous trouvons aussi des temps de vie beaucoup plus courts (inférieurs à 1 seconde) qui correspondent aux films pour lesquels nous observons une dépression juste avant leur éclatement (section 5.2.1).

Nous constatons que la proportion de temps de vie courts augmente avec le rayon des gouttes et donc que le temps de vie moyen diminue. Sur la Fig. 5.11b, nous remarquons que le temps de vie des films diminue aussi lorsque nous augmentons la viscosité du PDMS et donc des gouttes. Dans le cas du PDMS le moins visqueux, nous n'observons pas de temps de vie courts. Par la suite, nous cherchons à expliquer ces observations.

5.4 Discussion

Nous nous intéressons ici aux films pour lesquels une dépression se forme, que celle-ci se résorbe ou non. Nous nous demandons :

- Comment expliquer la formation de ces dépressions ?
- Pourquoi certaines aboutissent à l'éclatement du film et d'autres non ?

5.4.1 Rupture par étalement ou pontage ?

Dans un premier temps, nous revenons aux hypothèses émises par Denkov [39] pour expliquer l'effet antimousse de gouttes ou de particules dispersées en solution. Ces hypothèses sont résumées sur la Fig. 1.9. Nous rappelons que dans le cas de gouttes, celles-ci sont supposées casser les films de liquide soit par étalement à une interface, soit par pontage du film. Nous nous demandons quel mécanisme est à l'œuvre dans notre cas. Pour trancher, nous comparons les caractéristiques de ces deux mécanismes.

5.4.1.1 Comparaison des deux mécanismes

Ces deux mécanismes provoquent l'amincisement local du film suspendu (au niveau de la goutte) mais les forces pilotant l'amincisement sont différentes (voir la Fig. 5.12). Cela implique que les caractéristiques des dépressions ainsi formées sont également différentes, notamment en ce qui concerne leur taille. Dans la suite, nous détaillons ces mécanismes et nous évaluons le rayon maximal des dépressions que l'on pourrait observer pour chaque mécanisme.

	Étalement	Pontage
Force motrice de l'amincisement	$\gamma_{oil} - (\gamma_{PDMS-oil} + \gamma_{thin\ film}(h_d)) = S(h_d)$	$2(\gamma_{oil} - \gamma_{PDMS}) \geq 2S$
Rayon maximal d'une dépression pour une goutte de rayon initial $R_d = 1 \mu m$	$S \rightarrow 0$ si $h \sim 1 nm$ $R = 35 \mu m$	Éclatement si l'épaisseur du film $\sim 50 nm$
	Réversible	Irréversible

FIGURE 5.12 – Résumé des différences entre les mécanismes d'étalement et de pontage

Étalement Dans le cas du mécanisme d'étalement, une goutte émerge à la surface du film et, à cause de la différence de tension de surface entre la goutte et le film, la goutte s'étale si le coefficient d'étalement S est positif. Bien que la différence de tension de surface ne se situe qu'à une interface air-liquide, l'autre interface est aussi entraînée par l'écoulement de la goutte et l'écoulement qui en résulte dans l'épaisseur du film, ce qui provoque l'amincisement du film. La force motrice est égale au coefficient d'étalement S de la goutte sur le liquide qui s'écrit en fonction des différentes tensions de surface du système :

$$S = \gamma_{oil} - (\gamma_{PDMS-oil} + \gamma_{thin\ film}), \quad (5.2)$$

où γ_{oil} , $\gamma_{PDMS-oil}$ et $\gamma_{thinfilm}$ sont respectivement les tensions de surface air/mélange d'huiles, mélange d'huiles/goutte et air/goutte. S dépend de l'épaisseur h_d de la goutte étalée via la tension de surface du film mince que constitue la goutte $\gamma_{thinfilm}(h_d)$. Or, dans le Chapitre 4, nous avons mesuré la tension de surface γ du système air / PDMS / huile en fonction de l'épaisseur de la phase riche en PDMS, ce qui donne directement $\gamma_{PDMS-oil} + \gamma_{thinfilm}$. Nous pouvons donc calculer S grâce à nos mesures. Sur la Fig. 5.13, nous montrons qu'il diminue lorsque l'épaisseur de la couche de PDMS diminue. La force motrice de l'amincissement diminue donc au cours de l'étalement de la goutte. Lorsque l'épaisseur h_d de celle-ci devient de l'ordre du nanomètre, le coefficient d'étalement S s'annule et la goutte arrête de s'étaler.

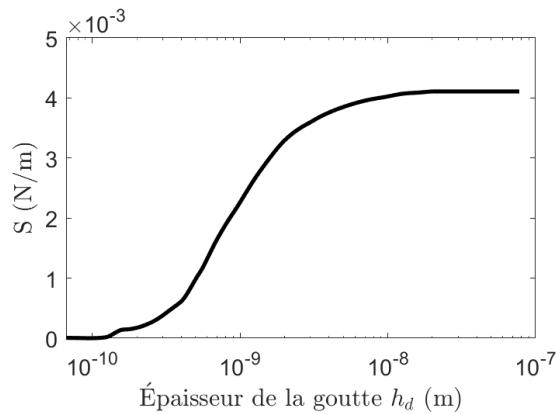


FIGURE 5.13 – Coefficient d'étalement de la goutte S en fonction de son épaisseur h_d calculé à partir des mesures du Chapitre 4.

Cela montre également qu'une dépression causée par l'étalement d'une goutte à la surface peut se résorber. En effet, soit la dépression formée à cause de l'étalement devient suffisamment profonde (épaisseur du film h d'environ 60 nm) pour causer l'éclatement du film, soit la goutte continue de s'étaler jusqu'à ce que l'épaisseur de la goutte h_d soit de 1 nm. Dans ce dernier cas, il n'y a plus de moteur pour amincir le film et la dépression se résorbe par capillarité : il existe donc une taille maximale de dépression qui dépend du volume de la goutte. Nous la calculons dans la suite.

Nous cherchons le rayon maximal des dépressions observables pour une goutte ayant un rayon initial de $R_d = 1 \mu\text{m}$. Il semble raisonnable de supposer que le rayon de la dépression formée par l'étalement de la goutte est égal à celui de la goutte en cours d'étalement. De plus, nous faisons l'hypothèse que la goutte étalée est un cylindre d'épaisseur h_d et de rayon R . Par conséquent, par conservation du volume de la goutte, nous avons :

$$\frac{4}{3}\pi R_d^3 = h_d \pi R^2.$$

Le rayon maximal des dépressions observables pour une goutte dont le rayon initial est de $R_d = 1 \mu\text{m}$ se calcule alors comme suit :

$$R = \sqrt{\frac{4R_d^3}{3h_d}}. \quad (5.3)$$

Pour $h_d = 1 \text{ nm}$, cela donne un rayon maximal R de $35 \mu\text{m}$. Notons aussi que la présence de gouttes déjà étalées à la surface peut diminuer le coefficient d'étalement S et stopper prématu-
rement l'amincissement du film.

Pontage Une autre hypothèse pour expliquer la formation de dépressions dans les films suspendus est le mécanisme de pontage. Dans ce cas, la goutte émerge au niveau des deux interfaces air-liquide et ponte le film. Comme pour le mécanisme d'étalement, la différence de tension de surface entre la goutte et le film d'huile provoque l'amincissement de la goutte si le coefficient de pontage B , défini par l'[Eq. \(1.14\)](#) : $B = \gamma_{oil}^2 + \gamma_{PDMS-oil}^2 - \gamma_{PDMS}^2$, est positif. La force motrice est alors supérieure à deux fois le coefficient d'étalement, la différence de tension de surface se situant cette fois au niveau des deux interfaces air-liquide. Le mécanisme de pontage est donc en principe plus rapide que le mécanisme d'étalement. De plus, le pontage est un phénomène irréversible : la goutte s'étire jusqu'à atteindre l'épaisseur d'éclatement.

Nous revenons à notre système et nous calculons le coefficient de pontage B . Nous trouvons $B = 2.5 \cdot 10^{-4} \text{ mN}^2 \text{ m}^{-2}$ et en particulier, $B > 0$, ce qui montre que le pont n'est pas stable. Le pontage puis l'étirement d'une goutte provoqueraient donc l'éclatement du film lorsque l'épaisseur de la goutte étirée est de l'ordre de $h_d = 60 \text{ nm}$. Par conservation du volume d'une goutte ayant un rayon initial de $R_d = 1 \mu\text{m}$, nous en déduisons que le rayon maximal d'une dépression dans ce cas serait, selon l'[Eq. \(5.3\)](#), de $R = 5 \mu\text{m}$.

Nous avons montré que le rayon théorique des dépressions qui se forment dans le film à cause des gouttes varie en fonction des conditions d'émergence de la goutte aux interfaces. Si la goutte s'étale à la surface du film, le rayon maximal observable est de $35 \mu\text{m}$ alors que si la goutte ponte le film, il est au maximum de $5 \mu\text{m}$. Nous concluons que l'analyse du rayon des dépressions qui se forment dans les films suspendus est un critère permettant de différencier les mécanismes d'étalement et de pontage. En effet, l'observation de dépressions dont le rayon est supérieur à $5 \mu\text{m}$ indiquerait la survenue du mécanisme d'étalement. Dans la suite, nous analysons les dépressions observées expérimentalement au regard de ce critère.

5.4.1.2 Analyse des dépressions observées et réponse

Nous mesurons le rayon des dépressions juste avant l'éclatement du film. La distribution cumulée de ces rayons est présentée sur la [Fig. 5.14](#) pour les différentes viscosités de PDMS. Nous excluons de l'analyse le PDMS moins visqueux ($5000 \text{ mm}^2 \text{ s}^{-1}$) car nous n'avons observé qu'une fois une dépression sur l'ensemble des films. Pour les autres PDMS, nous remarquons que 95% des dépressions ont un rayon supérieur à $5 \mu\text{m}$. Dans ces cas précis, nous pouvons donc affirmer que c'est un mécanisme d'étalement qui se produit.

Par ailleurs, le fait que l'on observe des dépressions qui se résorbent (voir la [Fig. 5.6](#)) est un autre argument en faveur de ce mécanisme d'étalement. En effet, dans le cas du pontage, l'étirement de la goutte est un phénomène irréversible car la différence de tension de surface ne diminue pas au fur et à mesure que la goutte s'amincit : lorsque l'épaisseur de la goutte atteint 60 nm , le film éclate. Au contraire, dans le cas de l'étalement de la goutte à la surface,

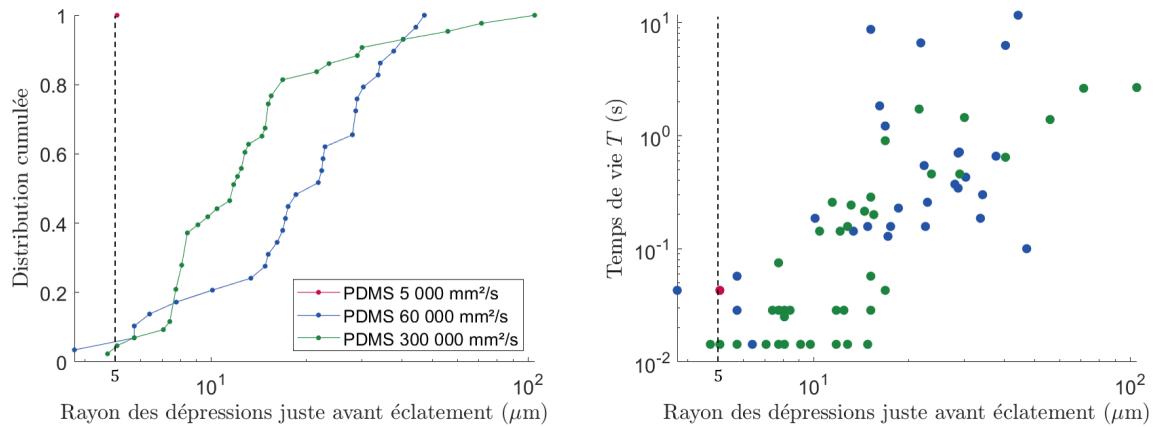


FIGURE 5.14 – Gauche : distribution cumulée du rayon des dépressions observées. Droite : temps de vie des films en fonction du rayon des dépressions.

le coefficient d'étalement diminue quand l'épaisseur de la goutte décroît. Si l'épaisseur dans la dépression n'est pas suffisamment faible pour causer l'éclatement du film et que l'épaisseur de la goutte atteint 1 nm, la dépression se résorbe. En effet, la baisse de tension superficielle de la couche de la phase riche en PDMS disparaît. Le film n'éclate donc pas à cause de la goutte. Dans la littérature, Denkov *et al.* [40] ont étudié les mécanismes antimousses dans des films suspendus composés d'une solution aqueuse de tensioactifs dans laquelle sont dispersées des gouttes de PDMS. Ils ont remarqué la formation de dépressions qu'ils ont attribuée au pontage du film par des gouttes. Ils expliquent que leurs observations ne sont pas compatibles avec un mécanisme d'étalement car les dépressions ne se résorbent pas. Cela montre que les mécanismes antimousses sont très dépendants du système étudié.

Lorsque le rayon des dépressions est inférieur à 5 μm, nous pouvons seulement faire des hypothèses sur le mécanisme à l'œuvre. Sur la Fig. 5.14, nous traçons le temps de vie des films en fonction du rayon des dépressions. Nous constatons que les rayons inférieurs à 5 μm correspondent à des temps de vie inférieurs à 0.1 s. Cela signifie que la goutte entre très tôt dans le film, avant même la formation du dimple, et le fait éclater très rapidement. Cela correspond par exemple aux images présentées sur la Fig. 5.5. Dans ce cas, la goutte émerge alors qu'elle est proche du centre du film. Or, son diamètre est similaire à l'épaisseur au centre du film (quelques micromètres) et nous avons montré au Chapitre 4 que les gouttes émergent sans délai à l'interface air-liquide. Nous proposons alors de considérer qu'un mécanisme de pontage se produit dans ces cas-là.

En résumé, grâce à notre analyse des différents mécanismes antimousses proposés par Denkov [39], nous avons déterminé que la rupture prématurée de films suspendus constitués d'une émulsion était principalement due à l'étalement des gouttes à la surface qui entraîne l'amincissement du film sous-jacent. Le mécanisme de pontage peut se produire : il est très efficace pour réduire le temps de vie des films, mais est extrêmement rare.

5.4.2 Dynamique d'étalement des gouttes à la surface du film suspendu

Nous cherchons maintenant à comprendre l'influence de la viscosité sur le temps de vie des films. Pour cela, nous nous intéressons à la dynamique d'étalement des gouttes et d'amincissement du film.

5.4.2.1 Etat de l'art

L'étalement d'une goutte à la surface d'un liquide a été largement étudié dans la littérature. Il est important de remarquer que l'étalement peut être piloté soit par la gravité soit par la tension de surface en fonction de la taille des gouttes par rapport à la longueur capillaire $\kappa^{-1} = \sqrt{\frac{\gamma}{\rho g}}$ [18]. Dans notre étude, le rayon des gouttes est de l'ordre de 1 µm et nous estimons que $\kappa^{-1} \approx \sqrt{\frac{27 \cdot 10^{-3}}{870 \cdot 9.81}} \approx 1.8 \cdot 10^{-3}$ m. Toutes les gouttes sont donc suffisamment petites pour négliger la gravité, nous considérons uniquement la capillarité.

Lorsque les viscosités de la goutte et du substrat liquide sont proches, l'évolution temporelle du rayon de la goutte $R(t)$ peut alors être décrite par l'expression [1, 49, 52, 68] :

$$R(t) = \sqrt{\frac{4}{3}} \frac{S^{1/2}}{\rho \eta^{1/4}} t^{3/4}, \quad (5.4)$$

où S est le coefficient d'étalement de la goutte sur le liquide, ρ et η respectivement la masse volumique et la viscosité du bain. Cette loi a été vérifiée expérimentalement pour plusieurs systèmes [11, 20, 116].

Cependant, le cas qui nous intéresse est celui d'une goutte plus visqueuse que le substrat. Ce problème a été étudié expérimentalement [5] et théoriquement [18, 67]. Ces articles montrent que le rayon évolue toujours avec une loi de puissance qui dépend du régime (capillaire ou gravitaire) et de la géométrie du système. Toutefois, ils s'intéressent seulement à l'évolution du rayon de la goutte et pas à la profondeur de la dépression créée par l'étalement de la goutte. Notamment, des interrogations demeurent sur le rôle et la dynamique du film précurseur qui précède l'étalement macroscopique de la goutte.

Dans la suite, nous écrivons un modèle qui prend en compte les spécificités de notre problème que l'on résume ici :

- la viscosité de la goutte est plus élevée que celle du substrat liquide,
- la gravité est négligeable, l'étalement est piloté par la tension de surface,
- le substrat n'a pas une profondeur infinie mais s'étend sur une épaisseur h ,
- l'interface inférieure n'est pas une interface solide-liquide mais air-liquide, ce qui modifie les conditions aux limites.

5.4.2.2 Influence de la viscosité élongationnelle du PDMS : loi d'échelle

Nous cherchons à expliquer qualitativement l'influence de la viscosité de la goutte sur son étalement. Pour cela, nous nous inspirons du calcul fait dans la référence [18] qui compare les puissances injectées et dissipées dans le système.

Nous nous plaçons en coordonnées cylindriques et nous considérons une goutte de rayon R et d'épaisseur h_d qui évolue au cours du temps t . La goutte s'étale sur un film liquide d'épaisseur h (voir la Fig. 5.15).

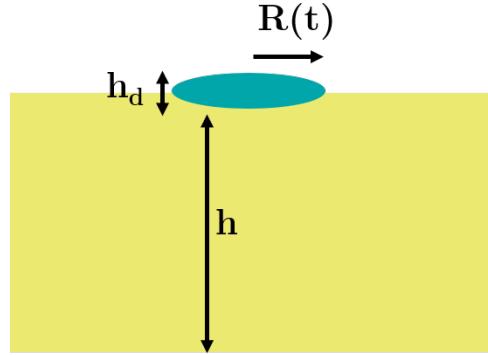


FIGURE 5.15 – Mouillage d'un mélange décane/cyclopentanol par une goutte riche en PDMS : définition des grandeurs utiles.

La puissance injectée dans le système $\mathcal{P}_{\text{injectée}}$ est due à la différence de tension de surface entre le film et la goutte, qui est caractérisée par le coefficient d'étalement S . Nous avons donc :

$$\mathcal{P}_{\text{injectée}} = S \cdot 2\pi R \cdot \dot{R}. \quad (5.5)$$

Nous négligeons les effets inertIELS et, étant donnée la différence de viscosité entre la goutte et le substrat, nous supposons que la dissipation se produit via un écoulement élongationnel dans la goutte. D'où :

$$\mathcal{P}_{\text{dissipée}} = 2\pi \dot{R}^2 \eta_e h_d, \quad (5.6)$$

où η_e est la viscosité élongationnelle de la goutte.

Puis $\mathcal{P}_{\text{injectée}} = \mathcal{P}_{\text{dissipée}}$ et la conservation du volume de la goutte ($h_d R^2 = V_0$) donnent la vitesse d'expansion radiale \dot{R} et d'amincissement \dot{h}_d de la goutte :

$$\dot{R} = \frac{S}{\eta_e} \frac{R^3}{V_0} \text{ et } \dot{h}_d = -2 \frac{S}{\eta_e}. \quad (5.7)$$

La viscosité élongationnelle est une grandeur difficile à mesurer. Pour les liquides newtoniens, elle est trois fois plus élevée que la viscosité de cisaillement [63]. Cependant, pour des fluides non-newtoniens comme des solutions de polymères, elle peut être encore plus élevée à cause de l'enchevêtrement des chaînes de polymères. Une étude [28] montre que dans le cas d'un PDMS de masse molaire 687 0000 g/mol, la viscosité élongationnelle est six fois supérieure à la viscosité de cisaillement. Rappelons que la masse molaire des PDMS étudiés dans ce chapitre est comprise entre 50 000 et 200 000 g mol⁻¹. Dans la suite, nous considérons donc que la viscosité élongationnelle varie d'un facteur 3 à 6 par rapport à la viscosité de cisaillement.

L'effet de la viscosité du PDMS sur la vitesse d'étalement d'une goutte est illustrée en Annexe D avec une expérience macroscopique consistant simplement à déposer une goutte sur un bain de liquide. Nous remarquons que lorsque la viscosité du PDMS passe de 5000 mm²/s à

$300\,000 \text{ mm}^2/\text{s}$, la vitesse d'étalement diminue d'au moins un ordre de grandeur. Cependant, les conditions étant très différentes des expériences de film suspendu (en ce qui concerne notamment la taille de la goutte et la présence d'un réservoir de liquide), il n'est pas possible de les comparer.

Finalement, nous montrons avec l'Eq. 5.7 que la vitesse d'étalement de la goutte \dot{R} est inversement proportionnelle à la viscosité élongationnelle : les gouttes plus visqueuses s'étalent plus lentement, comme on peut s'y attendre. Par continuité de la vitesse à l'interface liquide-goutte, cela signifie également que la vitesse d'amincissement du film sous-jacent et donc la vitesse de formation de la dépression diminue avec la viscosité de la goutte. Un raisonnement (trop) rapide serait de conclure que plus la profondeur de la dépression croît rapidement, plus le temps de vie du film suspendu est court. Or, nous mesurons l'inverse. Comment expliquer alors que les temps de vie des films suspendus diminuent quand la viscosité des gouttes augmente ? Nous répondons à cette question dans la suite.

5.4.2.3 Conséquences pour les expériences de films suspendus

Nombre de gouttes dans un film Pour commencer, nous nous intéressons au nombre de gouttes dans un film. Considérons un volume de liquide cylindrique de rayon $200 \mu\text{m}$ et d'épaisseur $2 \mu\text{m}$, dans lequel la fraction volumique en PDMS est de 1500 ppm avec un rayon de gouttes de $1 \mu\text{m}$. Le nombre théorique de gouttes dans ce volume est d'environ 100. Or, nous constatons expérimentalement que, quelles que soient les conditions testées, la proportion de films dont le temps de vie est réduit par l'étalement d'une goutte représente moins de 50% des films. Cela montre que la plupart voire la totalité des gouttes ont été expulsées ou se sont étalées dans le film mince au moment de sa formation. Nous avançons trois hypothèses pour expliquer cela.

Tout d'abord, nous avons observé des dépôts de PDMS dans la puce microfluidique en silice utilisée pour générer les films : un certain nombre de gouttes sont donc perdues dans la puce mais leur nombre est difficile à quantifier.

Ensuite, la formation d'un dimple est le reflet d'une surpression au centre du film et donc d'un gradient vertical de la vitesse radiale selon l'épaisseur du film : la vitesse est plus grande au cœur du film qu'à la surface. Notons que l'on appelle "coeur" le centre du film en z et "centre" le centre radial. Du fait de leur taille finie, nous faisons donc l'hypothèse que les gouttes loin des interfaces sont éjectées du film avec une vitesse supérieure à la vitesse moyenne de drainage du fluide. Cela pourrait expliquer qu'une partie des gouttes soient éjectées dans le ménisque avant même l'apparition des premières franges d'interférences et la formation du dimple.

Enfin, dans le Chapitre 4, nous avons montré que, lors de la formation d'une bulle dans le mélange, un nombre non négligeable de gouttes sont advectées vers l'interface air-liquide et s'y étalent rapidement. De même, nous supposons qu'un certain nombre de gouttes sont probablement déjà étalées à la surface lors des premières étapes de formation du film suspendu (avant l'aspiration du liquide) et lors de la phase de drainage précédant la formation du dimple. Cela se produit alors que le film est encore très épais, comme l'atteste le fait que nous ne voyons pas de franges d'interférences : l'étalement d'une goutte durant cette étape ne peut pas faire éclater le film.

En résumé, nous constatons expérimentalement que le nombre de gouttes dans le film ou

proches du centre du film est faible voire nul. Le facteur limitant la rupture des films par les gouttes est donc d'abord la probabilité d'entrée d'une goutte dans le film avant la vitesse d'amincisement.

Arrêt de l'étalement de la goutte Supposons maintenant qu'une goutte se trouve à la surface du ménisque mais relativement proche radialement du centre du film (voir le schéma sur la Fig. 5.16). La goutte va s'étaler et deux types d'événements peuvent se produire :

1. $h < 50 \text{ nm}$: le film éclate.
2. $h_d < 1 \text{ nm}$: S diminue et s'annule (Fig. 5.13). La dépression se résorbe alors par capillarité.

Pour une viscosité élongationnelle η_e faible, d'après l'Eq. (5.7), la goutte s'étale donc rapidement (\dot{h}_d est élevée). La goutte étant dans le ménisque, nous suggérons qu'elle s'étale dans une zone bien plus épaisse que la dépression qui se forme : S finit par s'annuler. La dépression se résorbe avant que le col du dimple n'ait atteint cette zone et que le film ait une épaisseur suffisamment faible pour éclater.

Au contraire, pour une viscosité élongationnelle η_e élevée, la goutte s'étale plus lentement : \dot{h}_d diminue car le coefficient d'étalement S ne varie pas significativement lorsque la viscosité du PDMS est modifiée. Nous avons donc deux phénomènes simultanés :

- l'étalement de la goutte avec la formation d'une dépression,
- la formation et le déplacement du col du dimple.

Lorsque le col du dimple arrive au niveau de la dépression, alors l'épaisseur locale peut être suffisamment faible pour que le film éclate, malgré le fait que la vitesse d'étalement de la goutte soit plus faible.

Ce mécanisme est résumé sur la Fig. 5.16. En conclusion, nous expliquons donc pourquoi le temps de vie des films diminue avec la viscosité du PDMS utilisé.

Taille des gouttes Par ailleurs, nous pouvons aussi expliquer l'effet de la taille des gouttes observé sur la Fig. 5.11. En effet, augmenter le rayon de la goutte augmente la durée d'étalement et la profondeur de la dépression. Cela augmente donc la probabilité de faire éclater le film.

5.4.3 Formation d'un sous-dimple

À présent, nous revenons à la Fig. 5.3. Nous avons remarqué qu'au niveau de la dépression se forme un "sous-dimple" : l'épaisseur est plus grande au centre de la dépression que sur les bords. Nous interprétons cela à partir du même phénomène présenté dans la section 1.1.3 et qui conduit à la formation du dimple "macroscopique".

Le dimple "macroscopique" est dû au drainage imposé par la différence de pression entre l'air et le réservoir de liquide. Si l'on suppose que les interfaces sont seulement partiellement mobiles, à cause des effets Marangoni stabilisant le film, cela produit un gradient de vitesse dans l'épaisseur du film qui conduit à la formation d'un dimple.

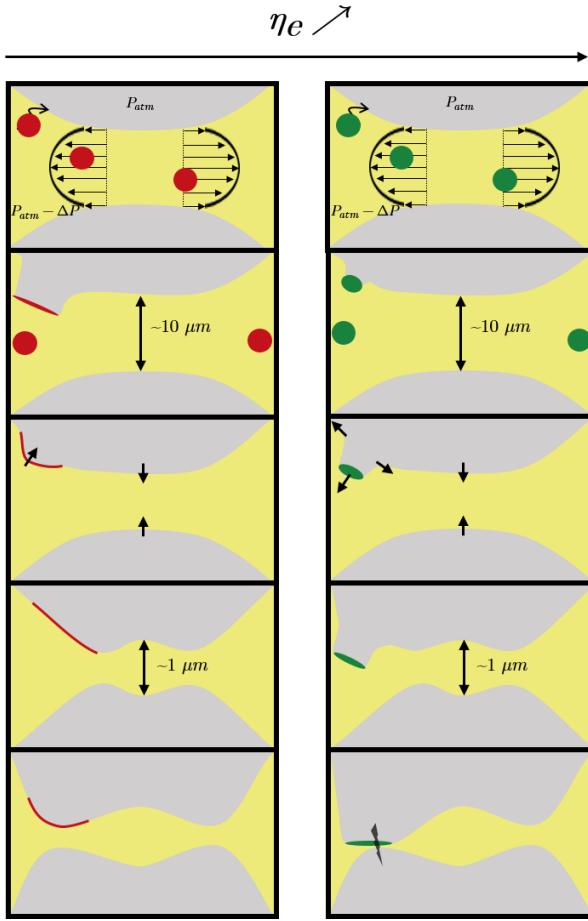


FIGURE 5.16 – Schéma résumant l'effet de la viscosité élongationnelle sur le temps de vie des films. Expérimentalement, nous n'observons les dépressions que lorsque l'épaisseur du film est inférieure à environ 1 μm , c'est-à-dire seulement pour la dernière vignette en bas à droite, juste avant que le film éclate.

Dans le cas d'une dépression formée par une goutte qui s'étale, le gradient de vitesse vertical vient du fait que les conditions aux limites à l'interface liquide-goutte et air-liquide sont différentes : à l'interface liquide-goutte, la vitesse est fixée par la vitesse élongationnelle d'étalement de la goutte. À l'interface air-liquide, la vitesse est fixée par le mécanisme de stabilisation du film similaire à l'élasticité de Gibbs (voir la section 1.2). Cela explique la formation d'un dimple localisé au niveau de la dépression.

5.4.4 Conclusion sur les liens entre temps de vie et présence de goutte dans les films

Pour finir, nous résumons le lien entre les distributions de temps de vie et les différentes morphologies de films présentées au début du chapitre. Pour une solution contenant des gouttes riches en PDMS dispersées dans le mélange décane/cyclopentanol, la distribution des temps de

vie est bimodale. Nous avons montré que les temps courts, inférieurs ou de l'ordre de la seconde, sont observés pour des films à la surface desquels une goutte s'étale et cause la formation d'une dépression qui le fait éclater (voir la Fig. 5.3). Les temps longs, environ 12 s, correspondent aux temps de vie des films composés uniquement de la phase continue. Dans ce cas, soit aucune goutte n'entre dans le film, soit une goutte entre dans le film mais ne le fait pas éclater car elle est déjà étalée à la surface (voir les Figs. 5.6 et 5.7). Ces résultats sont résumés sur la Fig. 5.17.

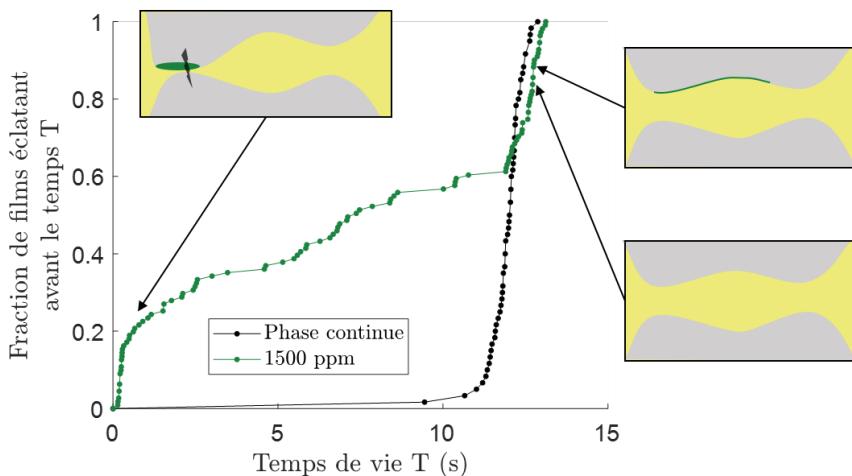


FIGURE 5.17 – Lien entre le temps de vie des films suspendus et la présence ou non de gouttes. La distribution des temps de vie est bimodale : les temps courts correspondent aux films pour lesquels une goutte entre dans le film et le fait éclater. Les temps longs correspondent à ceux pour lesquels il n'y a pas de goutte dans le film ou la goutte s'est étalée avant d'entrer dans le film et ne le fait pas éclater.

5.5 Une comparaison entre les mesures de moussabilité et le temps de vie de films uniques est-elle possible ?

Nous revenons maintenant aux statistiques sur les temps de vie des films uniques de liquide. Il serait intéressant de les comparer avec le temps de vie de bulles dans des colonnes de mousse afin de se ramener au système macroscopique qui nous intéressait en premier lieu. Avant de présenter plus en détails les expériences réalisées, nous précisons que nous n'avons pas trouvé de corrélation entre les deux systèmes bien que cela reste un sujet intéressant à approfondir.

Tout d'abord, la mesure du temps de vie de films uniques de liquide a mis en évidence l'influence de la viscosité des gouttes riches en PDMS sur l'éclatement des films : lorsque la viscosité augmente, le temps de vie moyen des films diminue. Ainsi, le temps de vie moyen passe de 11 s pour le PDMS de viscosité $5\ 000\ \text{mm s}^{-1}$, à 7 s pour le PDMS de viscosité $300\ 000\ \text{mm s}^{-1}$. De plus, lorsque nous faisons varier la concentration en PDMS (de 400 à 1500 ppm) et donc la taille des gouttes (de 0.7 à 1.2 μm), le temps de vie moyen passe de 10 à 7 s.

Nous comparons ces résultats à des mesures de moussabilité réalisées sur une mousse macroscopique avec la méthode de Bikerman. Les résultats des mesures de moussabilité en fonction de

5.5. Une comparaison entre les mesures de moussabilité et le temps de vie de films uniques est-elle possible ?

la concentration en PDMS sont présentés sur la Fig. 5.18. Nous traçons la moussabilité relative f , qui compare la moussabilité avec et sans PDMS, en fonction de la concentration en PDMS. Sans PDMS, le temps de vie moyen d'une bulle dans la mousse est de 1.5 s.

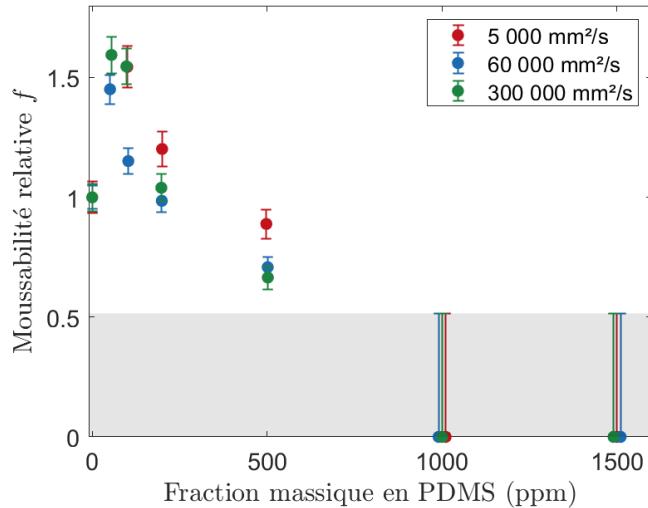


FIGURE 5.18 – Moussabilité relative en fonction de la fraction massique en PDMS et pour des PDMS de différentes viscosités. La fraction massique en décane est fixée à 30%. La zone grise correspond aux valeurs non mesurables car ces hauteurs sont plus faibles qu'une hauteur de bulle : pour ces valeurs, la moussabilité est considérée comme nulle.

Quel que soit le PDMS utilisé, nous observons que la moussabilité augmente pour de faibles concentrations en PDMS puis qu'elle diminue autour de 50 ppm jusqu'à s'annuler pour une concentration de 1000 ppm. Comme nous l'avons expliqué dans le Chapitre 3, changer la concentration en PDMS revient à augmenter la taille des gouttes. L'effet antimousse est donc d'autant plus élevé que le rayon des gouttes est grand. Les valeurs trouvées pour les trois PDMS sont, pour la plupart, égales pour chaque concentration étant données les incertitudes sur la mesure de la hauteur de mousse (± 0.2 mm). Pour des concentrations intermédiaires de 200 et 500 ppm, la moussabilité du PDMS de viscosité $5\ 000\ \text{mm s}^{-1}$ est légèrement plus élevée ($f \approx 1.2$) que celle des PDMS plus visqueux ($f \approx 1$). Des mesures effectuées pour une concentration de 1500 ppm avec un débit plus élevé n'ont pas permis d'affiner les résultats. En effet, comme le montre la photo sur la Fig. 5.19, les bulles coalescent dans la colonne de liquide avant même d'atteindre la surface, formant des bulles plus grandes dont on ne contrôle pas bien la taille.

Les mesures faites sur les mousses et les films uniques se rejoignent sur le fait que l'augmentation du rayon des gouttes riches en PDMS améliore l'effet antimoussant. L'ampleur de l'effet est toutefois différent : alors que dans le cas de la mesure macroscopique les bulles éclatent quasi instantanément, dans le cas des films uniques, leur durée de vie est de plusieurs secondes. Par ailleurs, le PDMS de viscosité $5\ 000\ \text{mm s}^{-1}$ modifie peu le temps de vie des films uniques alors qu'il empêche totalement la formation de mousse dans le système macroscopique. Les autres PDMS réduisent la durée de vie des films uniques mais dans des proportions moins élevées qu'avec la méthode de Bikerman. Finalement, nous trouvons un accord qualitatif entre les deux



FIGURE 5.19 – Méthode de Bikerman avec un débit plus élevé (7.8 mL s^{-1}). Les bulles coalescent dans la colonne de liquide avant d'avoir atteint la surface.

techniques en ce qui concerne l'effet de la concentration en PDMS, c'est-à-dire que l'augmentation de la fraction en PDMS et donc du rayon des gouttes provoque un éclatement plus rapide des films. Toutefois, il n'y a pas d'accord, même qualitatif, en ce qui concerne l'effet de la viscosité des gouttes ; nous tentons de comprendre pourquoi.

Une première explication est que la concentration en gouttes pourrait être différente. En effet, nous constatons que des gouttes se déposent dans la puce microfluidique utilisée pour les expériences de film suspendu. Le volume de gouttes perdues est difficile à estimer mais cela réduit la concentration en gouttes et donc la probabilité que celles-ci fassent éclater les films. Dans la méthode de Bikerman, le dépôt de gouttes dans le poreux est limité par la silanisation de la surface qui empêche la pénétration du liquide dans le poreux. En revanche, lorsque le bullage est laissé en continu pendant 10 minutes, nous observons une augmentation de la hauteur de mousse au cours du temps ainsi que la présence d'un dépôt de PDMS sur le bord de la colonne (voir la Fig. 5.20). Notons que le dépôt se trouve au niveau de la mousse et non tout le long de la colonne de liquide. Cela suggère qu'il se forme lors de l'éclatement des bulles. Nous attribuons l'augmentation de la hauteur de mousse à la diminution du nombre de gouttes dans la solution au fur et à mesure que se crée le dépôt. Cela pourrait expliquer pourquoi l'effet anti-moussant est moins élevé avec la méthode du film suspendu.

Ensuite, dans l'expérience de film unique, nous avons choisi d'appliquer une différence de pression proche de la pression capillaire entre les bulles dans la mousse. Toutefois, c'est une valeur approchée puisque la valeur réelle dépend de la courbure des bulles et donc de leur taille et de la fraction liquide dans la mousse. Cela pourrait induire une différence de la vitesse d'écoulement du liquide dans les films en fonction de la technique utilisée, et ainsi modifier l'écoulement des gouttes riches en PDMS dans le liquide. Or nous avons montré dans ce chapitre que l'instant et la position à laquelle la goutte émerge à l'interface jouent un rôle crucial dans l'accélération de l'amincissement du film. Dans la littérature, les différences de courbures sont mises en avant pour expliquer que les temps de vie de bulles uniques soient un ordre de grandeur inférieures à ceux des mousses [112]. Cependant, dans ce cas, les variations relatives des temps de vie en fonction de la composition du mélange sont identiques.

Pour conclure, les expériences sur des mousses et sur des films suspendus ne peuvent pas être comparées car il est difficile de déterminer sous quelle forme se trouve le PDMS avec la méthode

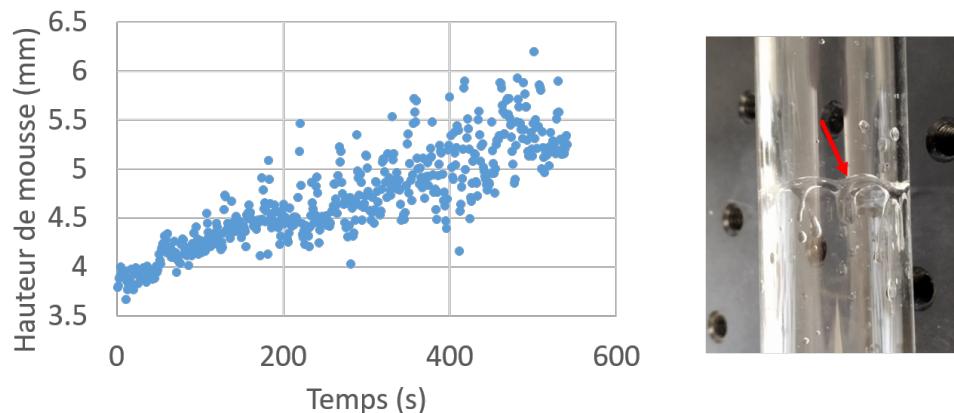


FIGURE 5.20 – Gauche : hauteur de mousse en fonction du temps mesurée avec la méthode de Bikerman pendant un bullage de 10 minutes et pour un mélange 30% décane / 70% cyclopentanol avec une concentration en PDMS de 1500 ppm. Droite : dépôt de la phase riche en PDMS observé sur le bord de la colonne après 10 minutes de bullage.

de Bikerman. En effet, il peut mouiller les bords de la colonne mais aussi se fragmenter lors de l'éclatement des bulles. Pour compléter notre travail, il serait intéressant d'étudier le devenir des gouttes riches en PDMS au cours du bullage.

5.6 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons mesuré les profils de films suspendus composés d'une émulsion de gouttes de PDMS dans un mélange d'huiles au cours du temps et jusqu'à leur éclatement. Nous avons observé que la présence de gouttes en solution entraîne l'éclatement prématûr d'une partie des films. Nous avons montré que dans la plupart des cas, un mécanisme d'étalement d'une microgoutte se produit. Ainsi, l'étalement de la goutte à la surface du film provoque le cisaillement du film d'huile sous-jacent, son amincissement et finalement sa rupture. Enfin, nous avons expliqué pourquoi, malgré un étalement plus rapide des gouttes de faible viscosité, celles-ci étaient moins efficaces pour faire éclater les films. Inversement, augmenter la viscosité du PDMS ou la taille des gouttes qui le contiennent permet d'augmenter la probabilité de rompre le film.

Conclusion et perspectives

L'objectif de cette thèse était de comprendre les mécanismes responsables des propriétés anti-moussantes de gouttes dispersées dans un mélange d'huiles. En particulier, le but était de faire le lien entre les propriétés macroscopiques de moussabilité de ces systèmes et les interactions interfaciales au niveau des films liquides qui composent la mousse.

Pour cela, nous nous sommes dotés d'un système contrôlé. Nous avons choisi un mélange moussant composé de deux huiles, le décane et le cyclopentanol, ainsi qu'un additif anti-moussant largement utilisé, le PDMS. Nous avons caractérisé ce mélange ternaire et nous avons notamment montré qu'une séparation de phase se produit lorsque la proportion en PDMS et/ou cyclopentanol augmente. Cela conduit, pour certains protocoles de mélange, à une émulsification spontanée et à la formation de microgouttelettes riches en PDMS. Nous avons modélisé la croissance de la taille de ces gouttes avec un mécanisme de coalescence limitée par la diffusion et avons obtenu un excellent accord avec les mesures. Nous avons réalisé des expériences préliminaires sur un système réel en remplaçant le cyclopentanol par un lubrifiant commercial non additivé. Comme pour le mélange étudié dans la thèse, nous avons observé l'autoémulsification du PDMS et nous avons montré que la croissance des gouttes était bien décrite par le modèle.

Afin d'établir une description des mécanismes en jeu dans l'effet anti-mousse, nous avons développé deux montages expérimentaux qui permettent d'étudier le système à différentes échelles. À l'échelle macroscopique, nous mesurons la moussabilité du mélange ternaire grâce à la méthode de Bikerman qui consiste à produire une mousse en injectant de l'air à travers un poreux avec un débit contrôlé. À l'échelle des films minces de liquide, nous analysons le drainage d'un film suspendu par interférométrie : nous détectons ainsi les variations d'épaisseur du film à l'échelle nanométrique tout en mesurant son temps de vie. Le dispositif choisi a permis l'accumulation de nombreux résultats et la réalisation d'une étude statistique.

Dans un premier temps, nous avons montré que le PDMS peut avoir à la fois un effet protégeant et anti-moussant en fonction de la nature du mélange. Nous avons associé ces observations au diagramme de phase du mélange ternaire. Ainsi, dans le cas d'un mélange monophasique, la solubilisation du PDMS entraîne un allongement de la durée de vie des films minces qui composent la mousse via un mécanisme d'élasticité de Gibbs. Pour un mélange biphasique, nous avons mis en évidence une compétition entre deux effets : d'une part, une fraction du PDMS est solubilisée dans la phase continue, ce qui a tendance à augmenter la moussabilité et d'autre part, les gouttes riches en PDMS peuvent provoquer la rupture prématuée des films de liquide.

En fonction de la quantité de PDMS solubilisée et de la taille des gouttes, l'effet peut alors être pro- ou anti-moussant.

Ensuite, nous nous sommes intéressés plus particulièrement aux mélanges biphasiques et aux mécanismes par lesquels les gouttes riches en PDMS accélèrent la rupture des films minces. Nous avons dans un premier temps étudié les interactions entre les gouttes et une bulle immergée dans le liquide. Nous avons démontré que les gouttes entrent à l'interface air-liquide et s'étalent sans retard à la surface de la bulle. Par ailleurs, grâce à un modèle d'advection-diffusion des gouttes, nous avons mesuré l'énergie du film mince riche en PDMS piégé entre le mélange d'huiles et l'air pour des épaisseurs comprises entre 0.1 et 100 nm.

Enfin, nous nous sommes penchés sur la dynamique de transport et d'étalement des gouttes dans un film de liquide suspendu en contact avec deux interfaces air-liquide. Grâce aux résultats obtenus précédemment, nous avons prouvé que les gouttes riches en PDMS provoquent l'éclatement des films par un mécanisme d'étalement à la surface, dans la majorité des cas. Ainsi, nous montrons que c'est l'étalement d'une goutte à la surface du film, lorsqu'il se produit en même temps que la formation du film, qui entraîne l'amincissement du film sous-jacent et, finalement, dans la plupart des cas, son éclatement. L'autre mécanisme proposé dans la littérature, qui consiste en un pontage des deux interfaces du film par une goutte, n'est pas compatible avec la taille des dépressions observées dans les films. Bien qu'il soit très rare, ce mécanisme se produit parfois et rompt les films très tôt : il est donc à la fois plus efficace mais moins probable. De plus, nous avons expliqué la diminution du temps de vie des films minces avec l'augmentation de la viscosité des gouttes : pour que l'éclatement ait lieu, les gouttes doivent entrer dans le film mince avant d'être déjà complètement étalées à la surface. Or, en s'étalant plus lentement, les gouttes plus visqueuses ont une probabilité plus élevée d'entrer à la surface du film pendant leur étalement.

Nous parvenons finalement à obtenir une compréhension globale des mécanismes de déstabilisation des mousses d'huiles par des gouttes dispersées en solution. Quelques questions restent toutefois en suspens. Ainsi, bien que les expériences de films suspendus soient présentées comme représentatives des phénomènes se déroulant dans une mousse, le lien entre le temps de vie de films uniques et de mousses n'est pas clairement établi. De plus, une autre question est le devenir d'une goutte d'antimousse une fois que celle-ci a fait éclater un film de liquide : est-elle redispersée dans la solution et sous quelle forme ? Ou reste-t-elle étalée à la surface ? Il serait également intéressant d'étudier l'effet de la présence d'un film d'antimousse pré-étalé à la surface : l'effet antimousse des gouttes est-il préservé ?

D'un point de vue industriel, ces résultats donnent des lignes directrices pour le choix d'un antimousse adapté à chaque huile rencontrée et éventuellement la formulation de nouveaux additifs antimousses. Nous concluons qu'il faut sélectionner l'additif le moins soluble dans le mélange et le plus visqueux possible, tant qu'il reste facile à manipuler. De plus, il existe une concentration optimale au-dessus de laquelle l'effet antimoussant n'est pas amélioré.

Annexes

A Viscosité des mélanges binaires	103
B Comparaison entre le temps de vie d'une bulle dans une mousse et celui d'un film unique de liquide	105
C Tension de surface des mélanges monophasiques : adsorption du PDMS	109
D Dynamique d'étalement d'une goutte sur un bain de liquide	111
E Épaisseur d'éclatement d'un film d'huile couvert de PDMS	113
F Publication	119

Annexe A

Viscosité des mélanges binaires

Comme expliqué dans le Chapitre 2, on s'attend à ce que le temps de vie des films minces de liquide et donc des mousses soit proportionnel à la viscosité de cisaillement du liquide [16]. Il est donc important de connaître les variations de viscosité en fonction de la composition du mélange ternaire, d'autant plus que le cyclopentanol, avec une viscosité de 10.1 mPa s, est environ dix fois plus visqueux que le décane (0.8 mPa s) et que nous utilisons des PDMS de viscosités variables.

Nous mesurons la viscosité des mélanges binaires décane/cyclopentanol et PDMS/décane en faisant varier la composition et la viscosité du PDMS. Les mesures sont réalisées sur un rhéomètre Low shear 400 avec une géométrie cône-plan. Nous faisons varier le taux de cisaillement entre 20 et 50 s⁻¹ et vérifions que la viscosité reste constante dans cet intervalle. Les résultats sont présentés sur la Fig. A.1. Ils sont utilisés dans le Chapitre 3 pour calculer la moussabilité des mélanges binaires.

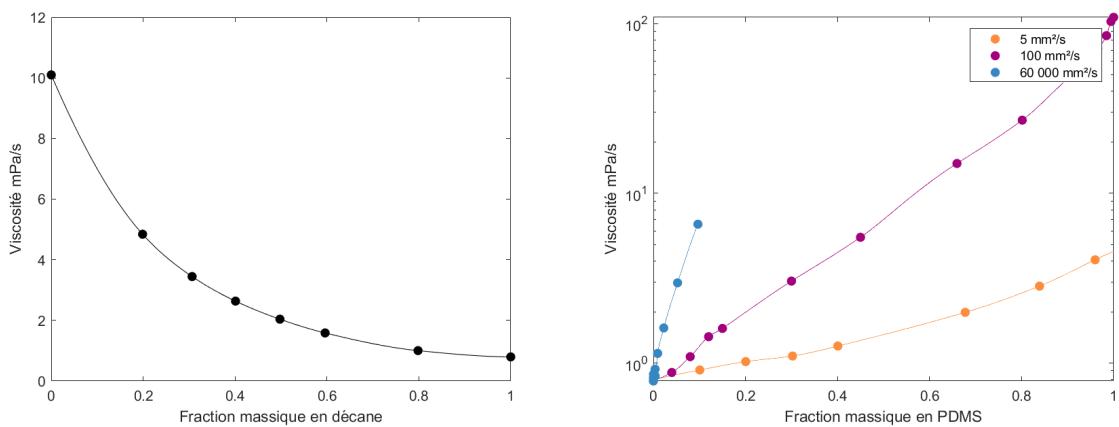


FIGURE A.1 – Gauche : viscosité du mélange binaire décane/cyclopentanol en fonction de la fraction massique en décane. Droite : viscosité du mélange binaire décane/cyclopentanol en fonction de la fraction massique en PDMS et pour des PDMS de différentes viscosités indiquées en légende.

Annexe B

Comparaison entre le temps de vie d'une bulle dans une mousse et celui d'un film unique de liquide

Comme évoqué dans le Chapitre 3, il serait intéressant de comparer la moussabilité mesurée avec la méthode de Bikerman avec le temps de vie d'un film de liquide suspendu. En effet, avec la méthode de Bikerman et plus généralement dans les mousses, le temps de vie d'une bulle correspond au temps pendant lequel la bulle reste dans la mousse, avant que les films liquides la séparant des autres bulles éclatent. Le temps de vie d'une bulle dans une mousse est donc supposé être relié au temps de vie d'un film unique de liquide. Afin de le vérifier, nous avons mesuré la stabilité de films uniques composés des mêmes mélanges binaires décane/cyclopentanol et PDMS/décane en utilisant le montage de "thin film balance" décrit dans la section 2.4.

Nous mesurons le temps de vie T de films uniques à partir duquel nous construisons une longueur $L = \frac{T\gamma}{\eta}$ qui est analogue à la longueur de moussabilité macroscopique. Sur les Figs. B.1 et B.3, nous traçons la distribution cumulée des longueurs L de films uniques composés respectivement d'un mélange décane/cyclopentanol (pour différentes compositions) et d'un mélange décane/PDMS. Environ 70 mesures sont réalisées pour chaque composition.

Pour le mélange décane/cyclopentanol (Fig. B.1), nous observons qu'excepté le cyclopentanol pur, tous les mélanges ainsi que le décane pur ont une longueur L moyenne similaire autour de 60 m avec toutefois un écart-type assez élevé d'environ ± 15 m, variable selon le mélange. Pour le cyclopentanol pur, nous trouvons $L = 5$ m, ce qui est significativement plus faible, comme attendu. Les variations de L avec la composition du mélange sont ainsi très différentes des variations de la longueur macroscopique L_F mesurées avec la méthode de Bikerman (voir le Chapitre 3 et les Figs. 3.1a et 3.2a) pour lesquelles on observe un maximum de moussabilité autour d'un pourcentage massique en décane de 60%.

Nous nous étonnons de la durée de vie des films de liquide purs, notamment celle, longue, du décane. En effet, pour un liquide pur, on s'attend à ce que le temps de vie des films soit très court : aucun des mécanismes stabilisants décrits dans le Chapitre 1 ne s'applique dans ce cas.

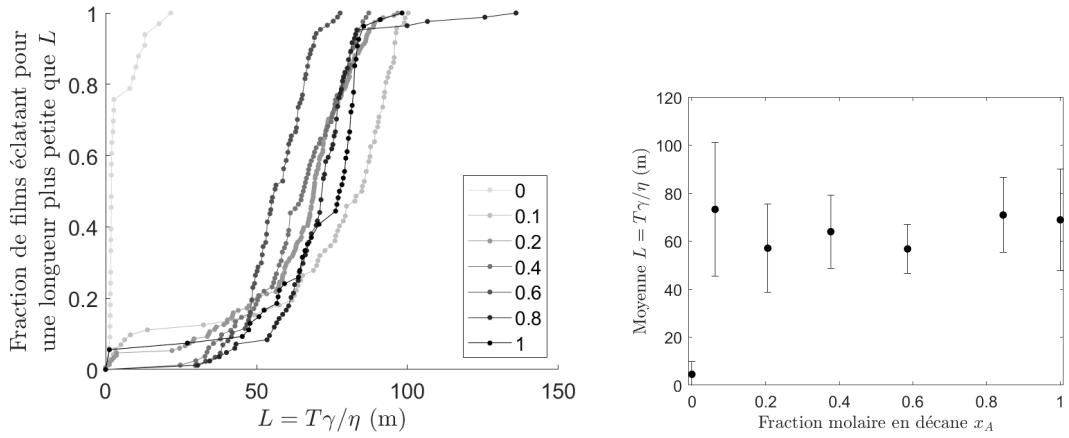


FIGURE B.1 – Gauche : distribution cumulée des temps de vie de films minces composés d'un mélange binaire décane/cyclopentanol en fonction de la fraction molaire en décane. Le temps de vie est normalisé par la viscosité du mélange. Droite : temps de vie moyen en fonction de la fraction molaire en décane. Les incertitudes correspondent à l'écart-type des distributions.

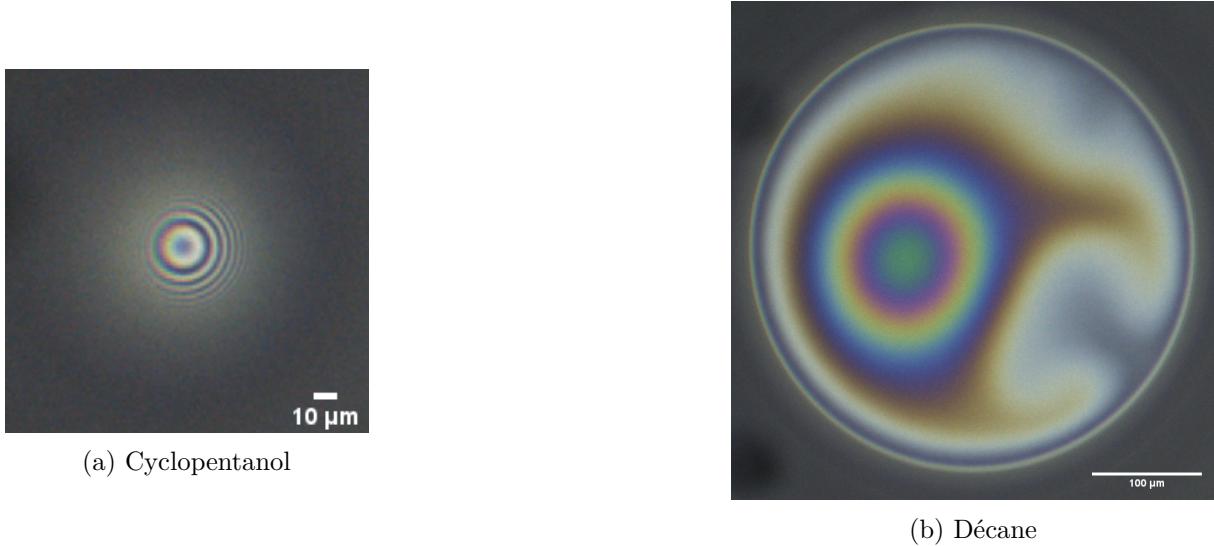


FIGURE B.2 – Dernière image avant éclatement du film pour des liquides purs.

On s'attend à ce que le film draine à cause de la succion capillaire et éclate. Cela semble bien être le cas pour le cyclopentanol. Toutefois, la valeur de L devrait être du même ordre que le rayon de courbure du ménisque (de l'ordre du millimètre), ce qui n'est pas le cas.

Ainsi, nous examinons les images des films juste avant leur éclatement pour les deux liquides purs, décane et cyclopentanol. Ces images sont présentées sur la Fig. B.2. Le profil des films est différent : pour le cyclopentanol, le film s'amincit au centre et éclate rapidement. Pour le décane, nous observons la formation d'un dimple, comme décrit dans la section 1.1.3, c'est-à-dire que le film est plus épais au centre que sur les bords. Ici, le dimple se déstabilise et se décale par rapport au centre. La formation d'un dimple dans les films composés de décane indique la présence d'un gradient de vitesse dans l'épaisseur du film et donc d'un phénomène de transport à l'interface susceptible de stabiliser le film. Cela montre que le liquide n'est en réalité pas pur. Bien que

la puce et la cellule aient été préalablement nettoyées avec soin, nous supposons qu'il restait tout de même des traces de PDMS ayant pour effet de stabiliser les films. Nous avons confirmé l'existence de ces traces de PDMS dans la section 5.1. Nous avons vu dans la section 3.1 qu'une très faible concentration en PDMS provoquait un moussage important. Or le PDMS est connu pour contaminer de façon efficace l'environnement dans lequel il est manipulé, ce qui explique que l'utilisation d'une puce neuve n'est pas suffisante. Ainsi, nous expliquons la durée de vie "longue" des films de décane pur par des traces de PDMS. Notons que, même en présence de traces de PDMS, les expériences avec le cyclopentanol ne sont pas affectées par ces traces car le PDMS y est insoluble.

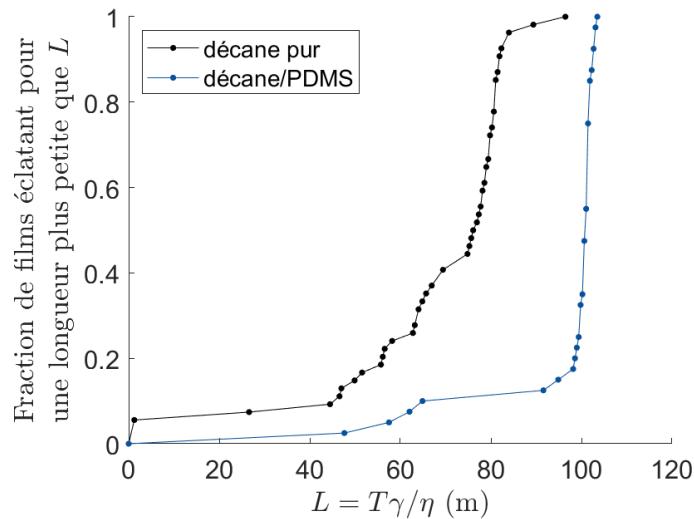


FIGURE B.3 – Distribution cumulée des temps de vie de films minces composés de décane ou d'un mélange PDMS ($60\ 000\ \text{mm}^2\ \text{s}^{-1}$) /décane avec une fraction massique en PDMS de 10^{-3}

En ce qui concerne le mélange PDMS/décane (Fig. B.3), nous remarquons que la moussabilité du mélange est plus élevée que celle du décane quasi-pur, ce qui est similaire aux mesures macroscopiques mais difficilement exploitable du fait de la probable contamination du décane. Cependant, on peut noter aussi que le mélange décane/PDMS a une distribution de temps de rupture beaucoup plus piquée (exceptées les 4 expériences pour lesquelles L se situe entre 40 et 70 m et où les ruptures sont sans doute dues à des phénomènes parasites). Ceci confirme que pour les systèmes bien contrôlés, dans lesquels le PDMS est ajouté de façon contrôlée et non subit sous forme de traces, les phénomènes de rupture sont beaucoup plus reproductibles. Ceci montre donc que pour le mélange décane/cyclopentanol toutes les expériences ont été polluées par des traces de PDMS. Notons que, pour un mélange moussant, les valeurs de la longueur L mesurées sur un film unique sont cinq fois plus faibles que celles mesurées sur une mousse macroscopique avec la méthode de Bikerman. Cette différence est également observée dans la référence [112] lorsque des mesures sur des bulles uniques et sur des mousses sont comparées. L'hypothèse pour l'expliquer est que la courbure du ménisque varie entre les deux types d'expérience, ce qui modifie la succion capillaire.

En conclusion, les mesures de moussabilité sur des films uniques sont trop sensibles aux

Annexe B. Comparaison entre le temps de vie d'une bulle dans une mousse et celui d'un film unique de liquide

pollutions pour être comparées à celles faites sur des mousses macroscopiques dans lesquelles le grand nombre de bulles limite leur effet. Cependant, quand la quantité de PDMS est bien contrôlée, les mesures sont reproductibles.

Annexe C

Tension de surface des mélanges monophasiques : adsorption du PDMS

Dans le Chapitre 4, nous avons étudié la tension de surface d'une bulle immergée dans un mélange ternaire biphasique. Nous avons développé un modèle d'advection-diffusion qui nous a permis de calculer l'épaisseur de la couche riche en PDMS qui croît à la surface de la bulle au fur et à mesure que des gouttes sont capturées par l'interface air-liquide. Nous en avons déduit l'énergie du système air/PDMS/mélange d'huiles en fonction de l'épaisseur de la couche riche en PDMS.

Nous avons réalisé des expériences similaires pour des mélanges monophasiques : c'est-à-dire que nous avons mesuré la tension de surface de mélanges ternaires constitués de 60% de décane, 40% de cyclopentanol et avec des concentrations faibles en PDMS. Les résultats sont présentés sur la Fig. C.1. Nous observons une diminution de la tension de surface qui est due à l'adsorption des chaînes de PDMS à l'interface air-liquide. L'adsorption n'est pas instantanée car le PDMS est un polymère qui diffuse donc plus lentement que les molécules de décane et de cyclopentanol. La tension de surface atteint ensuite un plateau au bout d'une centaine de secondes lorsque l'équilibre thermodynamique est atteint.

Pour analyser ces variations temporelles de tension de surface, nous nous appuyons sur un modèle diffusif utilisé classiquement pour décrire l'adsorption de tensioactifs à une interface [44, 96]. Ce modèle prédit une évolution temporelle de la tension de surface en $\frac{1}{\sqrt{t}}$. Sur la Fig. C.2, nous traçons donc la tension de surface mesurée en fonction de $\frac{1}{\sqrt{t}}$. La courbe obtenue n'étant pas linéaire, nous concluons que le modèle n'est pas adapté : l'adsorption des molécules de PDMS à l'interface air-liquide n'est pas uniquement limitée par leur diffusion. Une hypothèse est que le PDMS étant une molécule de grande taille, il existe une barrière d'adsorption.

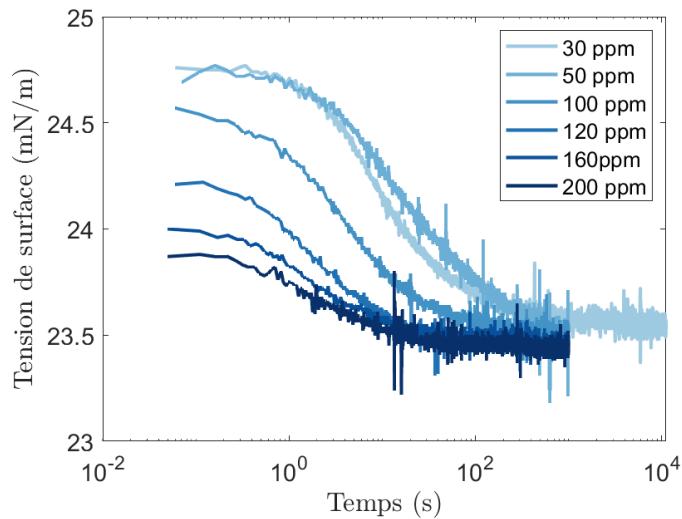


FIGURE C.1 – Tension de surface au cours du temps pour un mélange monophasique constitué de 60% de décane et pour différentes concentrations en PDMS. La viscosité du PDMS est de 60 000 mm²/s.

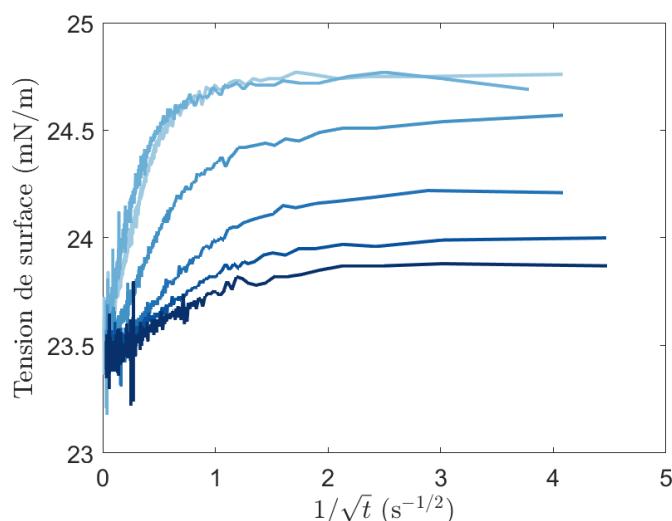


FIGURE C.2 – Tension de surface d'un mélange monophasique en fonction de $\frac{1}{\sqrt{t}}$.

Annexe D

Dynamique d'étalement d'une goutte sur un bain de liquide

Dans la section 5.4.2, nous avons modélisé l'étalement d'une goutte sur un film de liquide suspendu. Nous avons montré que la vitesse d'étalement de la goutte était inversement proportionnelle à sa viscosité élongationnelle. Afin de le mettre en évidence expérimentalement, nous réalisons des expériences de mouillage macroscopiques.

Comme représenté sur la Fig. D.1, l'expérience consiste à déposer une goutte de la phase riche en PDMS à la surface d'un bain de liquide d'environ 4 mm d'épaisseur. La goutte est tenue à l'aide d'un filament en acier de 200 μm de diamètre. Le diamètre des gouttes déposées est de l'ordre du millimètre. L'étalement de la goutte est observée en réflexion et son rayon est mesuré au cours du temps à l'aide d'une caméra couleur avec une fréquence d'acquisition de 30 images par seconde. Lors du dépôt de la goutte, nous observons le défilement de franges d'interférences qui montrent l'étalement d'un film d'épaisseur nanométrique. Le rayon R que nous mesurons est le rayon total comprenant la goutte macroscopique et le film nanométrique.

Sur la Fig. D.1, nous traçons le rayon de la goutte au cours du temps pour trois viscosités de PDMS différentes. La première observation est que l'étalement se déroule sur des temps très différents en fonction de la viscosité : pour le PDMS moins visqueux, le temps caractéristique de l'étalement est de l'ordre d'une seconde alors qu'il est de plus de 10 secondes pour le PDMS le plus visqueux. Ces résultats confirment l'importance de la viscosité de la goutte sur sa vitesse d'étalement et montre que la dissipation se produit principalement dans la goutte et non dans le substrat. Par ailleurs, nous constatons que le rayon suit une évolution très clairement logarithmique en fonction du temps, et ce quelle que soit la viscosité.

Une description quantitative et une comparaison directe avec l'étalement d'une goutte de taille micrométrique à la surface d'un film suspendu est difficile pour plusieurs raisons. Tout d'abord, dans l'expérience macroscopique, la goutte est suffisamment grande pour considérer que l'on a un réservoir de liquide infini. En revanche, dans le cas du film suspendu, le volume de la goutte est limité, ce qui modifie les équations de conservation. Ensuite, la géométrie du problème est très différente : pour les mesures macroscopiques, nous pouvons considérer que

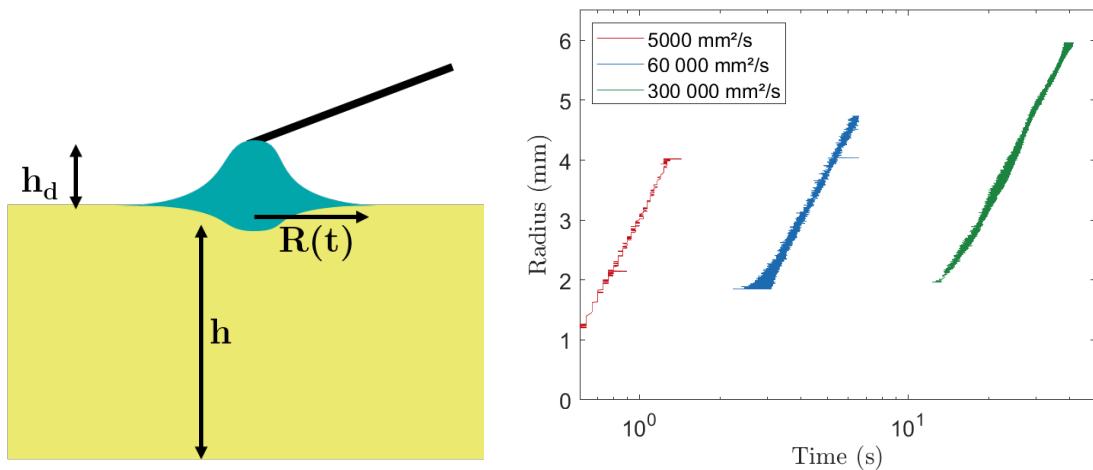


FIGURE D.1 – Mouillage d'un mélange décane/cyclopentanol par une goutte riche en PDMS. Gauche : schéma de l'expérience. Droite : évolution du rayon de la goutte au cours du temps pour différentes viscosités de PDMS.

l'épaisseur du substrat est infinie avec une condition aux limites de vitesse nulle au niveau de la paroi liquide/solide. Au contraire, le film suspendu a une épaisseur h finie et une condition de vitesse non nulle au niveau de l'interface air-liquide opposée à la goutte.

En résumé, ces mesures mettent en évidence que modifier la viscosité du PDMS fait varier la vitesse d'étalement d'une goutte sur au moins un ordre de grandeur.

Annexe E

Épaisseur d'éclatement d'un film d'huile couvert de PDMS

Dans le Chapitre 5, nous avons constaté une augmentation de l'épaisseur minimale d'éclatement d'un film suspendu composé d'un mélange décane/cyclopentanol lorsque l'on augmente la concentration en PDMS. Pour expliquer cela, nous supposons que la présence de gouttes riche en PDMS dans la solution provoque la formation d'une couche mince riche en PDMS à la surface du film suspendu, ce qui modifie les interactions de Van der Waals responsables de l'éclatement du film. L'épaisseur d'éclatement d'un film de liquide soumis à des fluctuations a été modélisée par Vrij [117] dans le cas d'un film composé d'une unique couche de liquide. Nous proposons d'adapter ce modèle au cas d'un film composé de deux couches de liquides.

Considérons un film unidimensionnel d'épaisseur totale h constitué d'une couche du mélange d'huiles d'épaisseur h_1 et d'une couche riche en PDMS d'épaisseur h_2 . Le problème est schématisé sur la Fig. E.1.

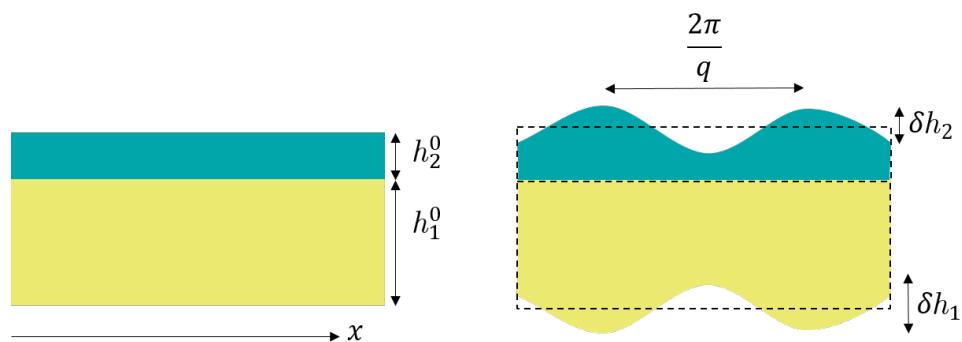


FIGURE E.1 – Schéma d'un film suspendu composé de deux couches de liquide : l'une est constituée d'un mélange décane/cyclopentanol (jaune), l'autre est une phase riche en PDMS (bleu). Gauche : sans fluctuations, film plat. Droite : fluctuations de l'épaisseur des deux couches composant le film.

On fait une analyse de stabilité linéaire : nous supposons que les interfaces subissent des fluctuations selon l'axe x avec un nombre d'onde q . Pour simplifier le calcul, nous supposons

que l'interface entre le mélange d'huiles et la phase riche en PDMS ne fluctue pas. Nous avons donc :

$$\begin{aligned} h_1 &= h_1^0 + \delta h_1 \cos(qx), \\ h_2 &= h_2^0 + \delta h_2 \cos(qx). \end{aligned} \quad (\text{E.1})$$

Les fluctuations font varier l'énergie de surface E_S et l'énergie de Van der Waals E_{VdW} . Nous allons maintenant calculer ces variations.

E.1 Variation de l'énergie de surface E_S

Les fluctuations d'épaisseur augmentent la surface du film et augmentent donc l'énergie de surface E_S . Pour simplifier le calcul, nous considérons que les tensions superficielles des deux phases sont égales (on sait qu'elles ne sont pas très différentes, seulement 5 mN m^{-1} de différence). On la note γ . Notons que E_S est une énergie par unité de surface en J m^{-2} .

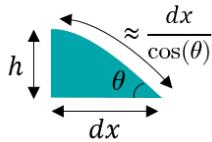


FIGURE E.2 – Calcul de l'excès de surface induit par les fluctuations

Pour une phase quelconque (c'est-à-dire $h = h_1$ ou $h = h_2$), l'excès de "surface" induit par les fluctuations sur une longueur de films L est (voir le schéma sur la Fig. E.2) :

$$E_S = \frac{\gamma}{L} \int_0^L \frac{1}{\cos(\theta)} dx = \frac{\gamma}{L} \int_0^L \sqrt{1 + \tan^2(\theta)} dx.$$

Or, θ est petit et $\tan(\theta) = \frac{dh}{dx}$ d'où, en faisant un développement limité :

$$E_S = \frac{\gamma}{L} \int_0^L \left(1 + \frac{1}{2} \left(\frac{dh}{dx} \right)^2 \right) dx.$$

D'après l'Eq. (E.1), nous avons : $\frac{dh}{dx} = -\delta h q \sin(qx)$, d'où :

$$E_S = \gamma \left(1 + \frac{(\delta h q)^2}{4} \right).$$

Cela est valable pour chaque couche d'épaisseur h_1 et h_2 . D'où la variation totale d'énergie de surface ΔE_S entre la situation avec et sans fluctuations :

$$\Delta E_S = \frac{q^2 \gamma^2}{4} (\delta h_1^2 + \delta h_2^2). \quad (\text{E.2})$$

E.2 Variation de l'énergie de Van der Waals E_{VdW}

Nous avons déterminé la variation d'énergie de surface due aux fluctuations, nous calculons maintenant la variation d'énergie due aux forces de Van der Waals ΔE_{VdW} . D'après la référence [100], l'énergie de Van der Waals du système air/huile/PDMS/air sans fluctuations est :

$$E_{VdW}^0 = -\frac{A}{(h_1^0)^2} + \frac{A-B}{(h_1^0 + h_2^0)^2}, \quad (\text{E.3})$$

où $A = \frac{A_{PDMS}}{12\pi}$ et $B = \frac{A_{oil}}{12\pi}$ avec A_{PDMS} et A_{oil} respectivement les constantes de Hamaker des systèmes air/PDMS/huile et air/huile/air. Cette énergie est calculée en considérant que le système à 4 couches est constitué de deux sous-systèmes à 3 couches dont on connaît l'énergie : un sous-système air/huile/PDMS avec une épaisseur d'huile h_1 , auquel on additionne le sous-système air/huile/air avec une épaisseur $h_1 + h_2$, corrigé pour prendre en compte l'épaisseur de la phase riche en PDMS h_2 .

Par ailleurs, nous avons :

$$\Delta E_{VdW} = \frac{1}{L} \int_0^L (E_{VdW}(h_1, h_2) - E_{VdW}(h_1^0, h_2^0)) dx.$$

On développe ensuite $E_{VdW}(h_1, h_2)$ en fonction de δh_1 et δh_2 grâce à la formule de Taylor :

$$\begin{aligned} E_{VdW}(h_1, h_2) &= E_{VdW}(h_1^0, h_2^0) + \frac{\partial E_{VdW}}{\partial h_1} \delta h_1 \cos(qx) + \frac{\partial E_{VdW}}{\partial h_2} \delta h_2 \cos(qx) \\ &\quad + \frac{1}{2} \frac{\partial^2 E_{VdW}}{\partial h_1^2} \delta h_1^2 \cos^2(qx) + \frac{1}{2} \frac{\partial^2 E_{VdW}}{\partial h_2^2} \delta h_2^2 \cos^2(qx) + \frac{\partial^2 E_{VdW}}{\partial h_1 \partial h_2} \delta h_1 \delta h_2 \cos^2(qx). \end{aligned}$$

Étant donné que $\int_0^L \cos(qx) = 0$ et $\int_0^L \cos^2(qx) = \frac{L}{2}$ (si $L = k \frac{2\pi}{q}$, k entier), nous obtenons :

$$\Delta E_{VdW} = \frac{1}{2} \left(\frac{1}{2} \frac{\partial^2 E_{VdW}}{\partial h_1^2} \delta h_1^2 + \frac{1}{2} \frac{\partial^2 E_{VdW}}{\partial h_2^2} \delta h_2^2 + \frac{\partial^2 E_{VdW}}{\partial h_1 \partial h_2} \delta h_1 \delta h_2 \right). \quad (\text{E.4})$$

E.3 Variation d'énergie totale

En utilisant les Eqs. (E.2) et (E.4), la variation d'énergie totale due aux fluctuations est :

$$\Delta E = \Delta E_S + \Delta E_{VdW},$$

qui peut s'écrire comme une forme quadratique :

$$\Delta E = \frac{1}{4} (m_{11} \delta h_1^2 + m_{22} \delta h_2^2 + 2m_{12} \delta h_1 \delta h_2),$$

avec m_{ii} les coefficients de la matrice M associée. D'où :

$$M = \begin{pmatrix} \gamma q^2 + \frac{\partial^2 E_{VdW}}{\partial h_1^2} & \frac{\partial^2 E_{VdW}}{\partial h_1 \partial h_2} \\ \frac{\partial^2 E_{VdW}}{\partial h_1 \partial h_2} & \gamma q^2 + \frac{\partial^2 E_{VdW}}{\partial h_2^2} \end{pmatrix}.$$

En dérivant l'Eq. (E.3), nous trouvons finalement :

$$M = \begin{pmatrix} \gamma q^2 - \frac{6A}{h_1^4} - 6\frac{B-A}{(h_1+h_2)^4} & -6\frac{B-A}{(h_1+h_2)^4} \\ 6\frac{B-A}{(h_1+h_2)^4} & \gamma q^2 - 6\frac{B-A}{(h_1+h_2)^4} \end{pmatrix} \quad (\text{E.5})$$

On cherche l'épaisseur à partir de laquelle le système est instable, c'est-à-dire telle que $\Delta E < 0$. Or, pour qu'une forme quadratique ait des valeurs négatives, il suffit qu'une des valeurs propres de sa matrice associée soit strictement négative. Soit les valeurs propres Λ_1 et Λ_2 de la matrice M , on a donc $\Delta E < 0 \Leftrightarrow \Lambda_1 < 0$ ou $\Lambda_2 < 0$.

En posant $h_1 = Xh$ et $h_2 = (1-X)h$, les valeurs propres de M sont :

$$\Lambda_{1/2} = \gamma q^2 - 3 \frac{2(B-A)X^4 + A \pm \sqrt{A^2 + 4A^2X^8 - 8ABX^8 + 4B^2X^8}}{h^4 X^4}.$$

$\Lambda_{1/2} = 0$ donne l'épaisseur critique h_c :

$$\gamma q^2 h_c = 3 \frac{2(B-A)X^4 + A + \sqrt{A^2 + 4A^2X^8 - 8ABX^8 + 4B^2X^8}}{h^4 X^4}. \quad (\text{E.6})$$

On choisit la valeur propre la plus grande car l'épaisseur critique est l'épaisseur la plus grande pour laquelle le film commence à être instable (i.e. pour lequel les valeurs propres sont nulles).

Notons que, pour un film plat sans fluctuations ($q \rightarrow 0$), $\Lambda_i < 0$ donc le film est toujours instable. Pour un film de taille finie ($q \neq 0$), l'énergie de surface stabilise le film alors que l'énergie de Van der Waals le déstabilise.

De plus, nous remarquons que le seuil d'instabilité dépend de q , le nombre d'onde de la fluctuation. C'est l'inverse de la taille caractéristique du film λ avec $q = \frac{2\pi}{\lambda}$. Il semble raisonnable de considérer que λ ne change pas selon le nombre de couches de liquide dans le système. Nous définissons donc une épaisseur critique réduite H_c :

$$H_c^4 = h_c^4 \frac{\gamma q^2}{B}.$$

Pour simplifier le calcul, nous posons $A = \frac{B}{3}$. Nous obtenons finalement :

$$H_c^4 = 4 + \frac{1 + \sqrt{1 + 16X^8}}{X^4}. \quad (\text{E.7})$$

Nous cherchons maintenant à calculer H_c pour un film composé d'une unique couche de liquide.

E.4 Cas d'un film sans PDMS

On veut comparer l'Eq. (E.7) avec le cas simple d'un film constitué d'une seule couche de liquide d'épaisseur h . Pour cela, on reprend le formalisme développé dans les sections précédentes et on l'adapte à ce cas plus simple. Notons que ce problème a été étudié par Vrij [117]. On

considère une fluctuation $h = h^0 + \delta h \cos(qx)$. L'énergie de Van der Waals est simplement :

$$E_{VdW} = -\frac{B}{h_2}.$$

D'où la variation d'énergie totale qui comprend les variations d'énergie de surface et de Van der Waals :

$$\Delta E = \frac{\delta h^2}{4} \left(\gamma q^2 - \frac{6B}{h^4} \right).$$

Le système devient instable pour $\Delta E = 0$, ce qui donne une épaisseur critique :

$$h_c^4 = \frac{6B}{\gamma q^2}, \quad (\text{E.8})$$

et :

$$H_c^4 = 6. \quad (\text{E.9})$$

E.5 Comparaison des épaisseurs d'éclatement avec et sans PDMS

Nous avons calculé l'épaisseur critique H_c à partir de laquelle la fluctuation d'un film suspendu le rend instable, dans le cas d'un système avec une ou deux couches de liquides. Nous comparons maintenant ces deux situations en traçant les Eqs. (E.7) et (E.9) en fonction de X , la fraction d'épaisseur du liquide 1. Le résultat est présenté sur la Fig. E.3.

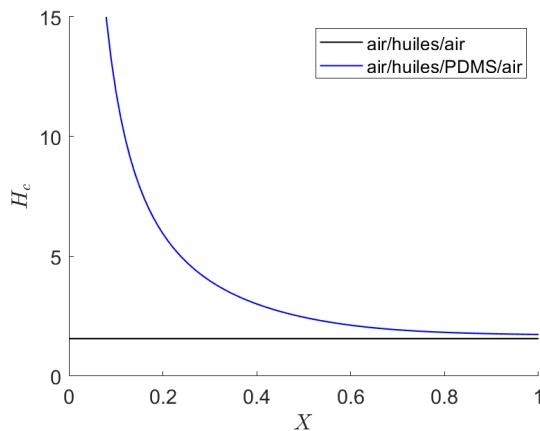


FIGURE E.3 – Comparaison des épaisseurs d'éclatement H_c avec et sans PDMS. x représente la fraction du film composée du film d'huiles (décane/cyclopentanol).

On voit qu'en présence d'une couche de la phase riche en PDMS ($X < 1$), l'épaisseur d'éclatement augmente. Pour $X \approx 0.4$, elle est doublée par rapport au cas sans PDMS. C'est cohérent avec nos mesures qui montrent également une augmentation de l'épaisseur minimale d'éclatement h_{min}^* quand on augmente la fraction en PDMS.

Notons que pour $X = 1$, c'est-à-dire pour une couche infiniment mince de PDMS, l'épaisseur trouvée est supérieure à celle obtenue avec le modèle de Vrij, sans PDMS. Cela est probablement dû au fait que même si l'épaisseur de la couche riche en PDMS est très petite, elle peut quand

même fluctuer librement, ce qui ajoute un degré de liberté.

De plus, dans le modèle, on considère uniquement des interactions de Van der Waals. Or, dans le Chapitre 4, on a montré qu'il y avait une énergie supplémentaire due au confinement des chaînes de PDMS, qu'il faudrait prendre en compte afin d'améliorer la description du problème.

En conclusion, bien qu'incomplet, le modèle permet de prédire que l'épaisseur d'éclatement augmente en présence d'une couche de PDMS, ce qui est en accord avec nos mesures.

Annexe F

Publication

Uptake kinetics of spontaneously emulsified microdroplets at an air-liquid interface,
Soft Matter, 2022, **18**, 5060-5066



Cite this: *Soft Matter*, 2022,
18, 5060

Uptake kinetics of spontaneously emulsified microdroplets at an air–liquid interface†

Léa Delance, abc Charlotte Veillon, ^{ab} Nicolas Passade-Boupat, ^{cd}
François Lequeux, ab Laurence Talini *^e and Emilie Verneuil^{ab}

Understanding the transfers occurring at the interfaces between emulsions and air is required to predict the properties of foamed emulsions, used for example as antifoaming lubricants or for oil extraction. Whereas bubbling oil-in-water emulsions have been studied in details, oil-in-oil emulsions have received less attention. We consider a phase-separating mixture of three oils being Polydimethylsiloxane (PDMS), decane and cyclopentanol. PDMS is dispersed as submicrometer-sized droplets by spontaneous emulsification. In bulk, we show that the time evolution of the emulsion is driven by undelayed coalescence of the Brownian microdroplets. At the freshly created interface of an air bubble created in the emulsion, we use tensiometry measurements to investigate the uptake kinetics of PDMS-rich microdroplets at the air–liquid interface. Specifically, we evidence two mechanisms of uptake: the advection of droplets at the interface during bubble swelling, followed by their diffusion on a longer time scale. We model the growth of the PDMS-rich layer at the interface and, finally, we establish the surface energy of a thin film of PDMS-rich phase squeezed between air and liquid as a function of its thickness.

Received 22nd April 2022,
Accepted 24th June 2022

DOI: 10.1039/d2sm00511e

rsc.li/soft-matter-journal

1 Introduction

The stability of foams is greatly enhanced by the addition to the liquid of surfactants or, as increasingly used, of colloidal particles, resulting in the formation of Pickering foams.¹ Along another line, foaming of emulsions has been recently considered.^{2,3} Foamed emulsions consist of air bubbles dispersed in a continuous liquid phase containing microdroplets of an immiscible liquid and of typical size much smaller than the bubble size.^{2,3} Over time, the stability of these foams depends on the transport mechanisms and coalescence of the droplets both in the bulk and with the air interface.⁴ Most studies in the literature focus on oil-in-water emulsions stabilized by surfactants.^{5,6} Depending on the oil fraction, droplet size or surfactant type, the emulsified phase has a stabilising or destabilising effect on the foam. From a practical perspective,

controlling foam destabilisation is of particular interest in the field of antifoaming additives. These additives consist of liquids that are immiscible with the continuous liquid phase, dispersed as microdroplets, and cause foam films to break by entering the air–liquid interface.^{7–10} PDMS droplets are often used for their antifoaming properties because the low surface tension of PDMS favours their emergence at the air interface.

Two physical parameters have been introduced to describe droplet entry at an air–liquid interface.⁸ The entry coefficient is defined as $E = \gamma_{a-l} + \gamma_{l-d} - \gamma_{d-a}$, where γ_{i-j} represents the surface tension between fluids i and j , the indices a , l , and d standing for air, liquid and dispersed phase respectively. E compares the total interfacial energy when the dispersed phase spreads at the air interface *versus* remains dispersed in the liquid. Hence, when E is positive, it is energetically favorable for droplets dispersed in the bulk to enter the air–liquid interface. However, this simple energetic point of view has been supplemented by an entry energy barrier which may hinder the coalescence of the antifoaming droplets with the air interface. This barrier characterises the stability of the thin liquid film squeezed between the air bubble and dispersed droplets as they migrate towards the bubble interface. The stability of this film is then related to its disjoining pressure and was shown to be controlled, in the case of aqueous foams, by addition of surfactants.¹¹ The entry of droplets at the air interface is allowed if the latter thin film breaks.

Antifoam mechanisms have been scarcely studied in the case of non-aqueous liquids without surfactants whereas oil-in-oil

^a Soft Matter Sciences and Engineering (SIMM), ESPCI Paris, PSL University, Sorbonne Université, CNRS, F-75005 Paris, France

^b Laboratoire Physico-Chimie des Interfaces Complexes, ESPCI Paris, 10 rue Vauquelin, F-75231 Paris, France

^c TOTALEnergies S.A., Pôle d'Etudes et de Recherches de Lacq, BP 47, 64170 Lacq, France

^d Laboratoire Physico-Chimie des Interfaces Complexes, Chemstartup, RD 817, 64170 Lacq, France

^e CNRS, Surface du Verre et Interfaces, Saint-Gobain, 93300 Aubervilliers, France. E-mail: laurence.talini@cnrs.fr

† Electronic supplementary information (ESI) available. See DOI: <https://doi.org/10.1039/d2sm00511e>

emulsions are commonly used as lubricants, with the dispersed phase acting as an antifoam.¹² In this paper, we offer to describe the transport mechanisms governing the coalescence of emulsion microdroplets with a newly created air interface. For this purpose, we use a ternary mixture of oils that spontaneously emulsifies, thereby allowing for a fine control of the sub-micrometer sized dispersed droplets. On the one hand, we observe the coalescence of the microdroplets in the bulk that we model. On the other hand, we study the time evolution of the newly created interface between air and emulsion at which microdroplets of the dispersed phase spread.

2 Material and methods

To create emulsified microdroplets of PDMS, we take advantage of spontaneous emulsification that appears when liquids of different solubility are brought into contact – also called Ouzo effect. For example, mixing a solution of ethanol and anethol with water causes spontaneous emulsification since anethol is miscible with ethanol but not with water.¹³ Here, we use a ternary system composed of Polydimethylsiloxane (PDMS, trimethylsiloxy terminated, viscosity 60 000 cSt, from ABCR), cyclopentanol (purity > 99%, from Sigma-Aldrich) and decane (purity > 99%, from GPR Rectapur). Decane is fully miscible with cyclopentanol and PDMS, whereas PDMS and cyclopentanol are only partially miscible. Therefore, when these three liquids are mixed, either a monophasic or biphasic solution is formed. The mixture's phase diagram can be found in the ESI.† In our study, we remain in the biphasic domain which corresponds to cyclopentanol mass fractions larger than 57 ± 1%. In this case, the solution is composed of a PDMS-poor continuous phase and a PDMS-rich dispersed phase. In the following, the PDMS-poor phase, which is mostly a cyclopentanol/decane mixture, will be referred to as the oil mixture.

We prepare two series of mixtures: firstly, cyclopentanol mass fraction in the oil mixture is varied from 60% to 95% with an added PDMS mass fraction set to $\Phi_{\text{PDMS}} = 400 \text{ ppm}$. Secondly, the cyclopentanol mass fraction is set to either 70% or 80%, and the PDMS fraction is varied between 10 ppm and 1500 ppm. In the latter series, Dynamic Light Scattering (ALV/CGS-3) experiments performed right after mixing the three liquids showed that autoemulsification always occurs. As a result, the solubility c of PDMS in the oil mixture is necessarily much smaller than the smallest fraction tested (10 ppm), which provides an estimate for $c = 1 \text{ ppm}$.

We measured the composition of the PDMS-rich phase by volumetric measurement. To do so, we gently poured a controlled volume of oil mixture over PDMS, and waited for the equilibrium between the two phases to be reached for typically 2 months. By pouring 5 mL of an oil mixture with a cyclopentanol and decane mass fraction of respectively 70% and 30% over 1.3 mL of PDMS, we found that the volume of the latter phase increased until 2.2 mL. This means that the volumic fraction of PDMS in the PDMS-rich phase is $60 \pm 1\%$. We could not determine the cyclopentanol nor decane volume fraction in

this phase. However, we expect a small concentration in cyclopentanol in the PDMS-rich phase, since cyclopentanol is only partially miscible with PDMS. Therefore, we assume the PDMS-rich dispersed phase is composed of 60% of PDMS and 40% of decane in volume. Thus, in the following, the droplet volume fraction ϕ_0 will be determined from the introduced PDMS mass fraction ϕ_{PDMS} through:

$$\phi_0 = \frac{\Phi_{\text{PDMS}}}{\Phi_{\text{PDMS}} + \frac{d_{\text{PDMS}}}{d_l}(1 - \Phi_{\text{PDMS}})} \frac{1}{0.6}, \quad (1)$$

where d_l is the continuous phase density and d_{PDMS} the PDMS density. Here, the densities of all mixtures were computed within the approximation of volume additivity from the pure liquid values reported in the ESI.† Assumption is made that, in our experiments, the transfer of oil mixture through evaporation is negligible.

The three interfacial tensions between oil mixture l, air a and dispersed phase d were measured using a rising drop or bubble tensiometer (Teclis). All experiments were performed at constant temperature of $295.0 \pm 0.5 \text{ K}$. For a cyclopentanol mass fraction of 70%, we find: $\gamma_{l-a} = 26.9 \pm 0.1 \text{ mN m}^{-1}$, $\gamma_{d-a} = 21.7 \pm 0.1 \text{ mN m}^{-1}$ and $\gamma_{l-d} = 0.8 \pm 0.7 \text{ mN m}^{-1}$. The interfacial tension γ_{l-d} between the oil mixture and dispersed phase exhibits a large uncertainty for two reasons. Firstly, density is an input parameter in tensiometry: the exact composition of the phases being unknown, uncertainties based on the densities of the phases are large. Secondly, the interfacial tension being small, it is close to the tensiometer accuracy.

The viscosities η of each decane/cyclopentanol mixtures according to their mass fractions were also measured with a rheometer (Low Shear 400, Lamy rheology). The results are reported in the ESI.† The addition of PDMS in small amounts (less than 0.2% of total mass) is assumed not to change the viscosity.

To prepare the emulsions, PDMS is first diluted in decane – with which it is fully miscible – and this mixture is then added to cyclopentanol – with which PDMS is only partially miscible – under gentle agitation for 10 seconds. Autoemulsification of a PDMS-rich phase spontaneously occurs, which is monitored over time by Dynamic Light Scattering (ALV/CGS-3) and the CONTIN algorithm.¹⁴ This allows us to measure the time variations of the microdroplet radius of the dispersed phase.

3 Time evolution of autoemulsified microdroplets within the bulk

We first characterise the microdroplets' behavior within the bulk emulsion immediately after the autoemulsification process has started. The variation of microdroplet radius with time is shown in Fig. 1 (inset) for two series of mixtures. First, the cyclopentanol over decane mass fraction was varied between 60% and 95% with a constant 400 ppm PDMS concentration (light to dark green). Second, the cyclopentanol-decane mass fraction was set to 80% and the PDMS ratio was increased from

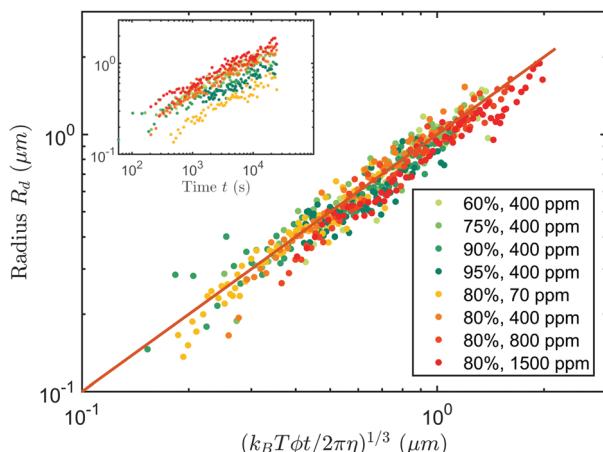


Fig. 1 Time-dependent measured radius R_d of autoemulsified microdroplets as a function of computed radius from eqn (4). Ternary mixture: cyclopentanol/decane/PDMS with different mass fractions in cyclopentanol (in %) and in PDMS (in ppm). The microdroplets are composed of a PDMS-rich phase and are dispersed in a cyclopentanol/decane mixture with traces of PDMS. Inset: Measured radius R_d as a function of time.

70 to 1500 ppm (yellow to red). In all mixtures, the radius increases according to a power law. Meanwhile, the width of the radius distribution (not shown) remains smaller than 10% of the average radius, evidencing the emulsions are rather monodisperse. Two mechanisms can explain the droplet growth: Ostwald ripening and the coalescence of droplets due to Brownian motion. Since PDMS is nearly insoluble in the oil mixtures, Ostwald ripening is likely to be negligible and we first test the growth law due to coalescence.

The coalescence of Brownian droplets right after collision has been described theoretically^{15,16} and the radius of droplets is expected to vary with time as

$$R_d = R_0 \left(1 + \frac{t}{\tau_c} \right)^{1/3}, \quad (2)$$

where R_0 is the radius of the droplets at time $t = 0$, and

$$\tau_c = \frac{2\pi\eta R_0^3}{k_B T \phi_0}, \quad (3)$$

where η the viscosity of the continuous liquid phase, $k_B T$ the thermal energy, and ϕ_0 is the droplet volume fraction, assumed here to be constant and homogeneous. An estimate of τ_c yields $\tau_c \sim 200$ s so that the approximation $1 \ll t/\tau_c$ holds. In this limit, eqn (2) is reduced to:

$$R_d \simeq R_0 \left(\frac{t}{\tau_c} \right)^{1/3}. \quad (4)$$

We plot the experimental radius as a function of the predicted radius from eqn (4) in Fig. 1. Remarkably, all data collapse onto the $y = x$ line. The excellent agreement between the experimental data and the prediction demonstrates that the microdroplet growth can be described by a mechanism of diffusion-limited coalescence, regardless of the composition of the oil mixture. In the following, we offer to check that this

mechanism overcomes ripening, *i.e.* growth of droplets by molecular diffusion, through the continuous phase, of the dispersed phase from smaller droplets. In the literature, the growth rate of droplets undergoing Ostwald ripening has been studied¹⁷ and follows the same equation as the one for coalescence eqn (2), but with a different time scale denoted τ_{OR} , where:

$$\tau_{OR} = \frac{9k_B T R_0^3}{8\gamma_{d-1} v_m c D}, \quad (5)$$

with v_m the molecular volume of the disperse phase, c its solubility and D the diffusion coefficient of its molecules in the continuous phase. Using the maximum value estimated for the solubility, $c = 1$ ppm, the ratio of the characteristics times of Ostwald ripening τ_{OR} versus coalescence τ_c verifies $\tau_{OR}/\tau_c > 20$.

Therefore, the effect of Ostwald ripening can be neglected, and the growth of the autoemulsified droplets is governed by diffusion-limited coalescence. This result also shows that there is no mechanism delaying or hindering droplet coalescence in oil: they coalesce immediately after collision.

4 Transport mechanisms at a freshly created gas interface

4.1 Results

We then focus on the time evolution of a freshly created air interface in the emulsion. To do so, we offer to measure the time variation of the surface tension of a bubble created at the tip of a needle in an autoemulsified ternary mixture of known age. Surface tensions smaller than the oil mixture/air value indicate that a PDMS-rich layer has spread over the bubble and is continuous. This is consistent with the positive value obtained for the spreading parameter $S = \gamma_{l-a} - \gamma_{l-d} - \gamma_{d-a} \simeq +4.4 \pm 0.7 \text{ mN m}^{-1}$: the PDMS-rich phase completely wets the air/liquid interface. This is further confirmed by independent experiments in which droplets of the PDMS-rich phase were deposited on a decane/cyclopentanol bath. They were observed to rapidly spread at the surface of the liquid bath and form a sub-micrometric layer, as confirmed by the presence of colours due to light interferences. In contrast, oil¹⁸ or water¹⁹ droplets deposited at the free surface of respectively water and oil are observed to float on the surface.

Here, we choose to set the mass fraction of cyclopentanol in the oil mixture to 70% and to vary the mass fraction of PDMS. The bubble volume is set to 4 μL , which corresponds to a radius of 1 mm. Before each measurement, ten bubbles are expelled quickly (in 12 seconds) to ensure that the initial air interface at the end of the needle is a fresh air/oil mixture interface. The bubble is then swollen in 1 second. The process is schematized in Fig. 2(a).

Results of surface tension measurements over time are shown in Fig. 3(a) for different PDMS mass fractions. Firstly, a decrease of surface tension is observed until a plateau is reached after several hours. Secondly, for small PDMS fractions (50 and 100 ppm), the initial surface tension corresponds to

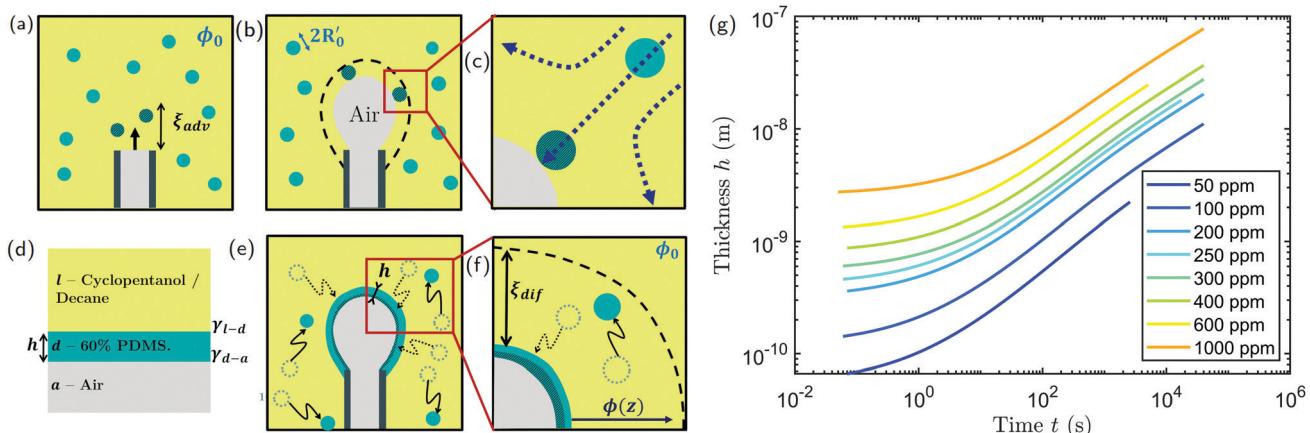


Fig. 2 Schematic representation of the transport of droplets to the air/oil interface. We emphasise that the scheme is not to scale: the bubble radius is about 1000 μm whereas the droplet radius does not exceed 2 μm . (a) Before and (b) During bubble swelling. Hatched droplets are advected towards the interface during swelling. R_0' is the droplet radius at time $t = 0$ when the tensiometry measurement starts. (c) Enlarged view showing two droplets in the reference frame of the bubble interface. They are subjected to the flow created by bubble swelling. The hatched droplet will coalesce with the interface. (d) Zoom on the different layers. (e) Droplets uptake due to Brownian motion. (f) Enlarged view: droplets that diffuse toward the interface and within the depletion layer ξ_{dif} are uptaken. (g) Thickness h as a function of time computed using eqn (12) for different concentrations in PDMS (in ppm).

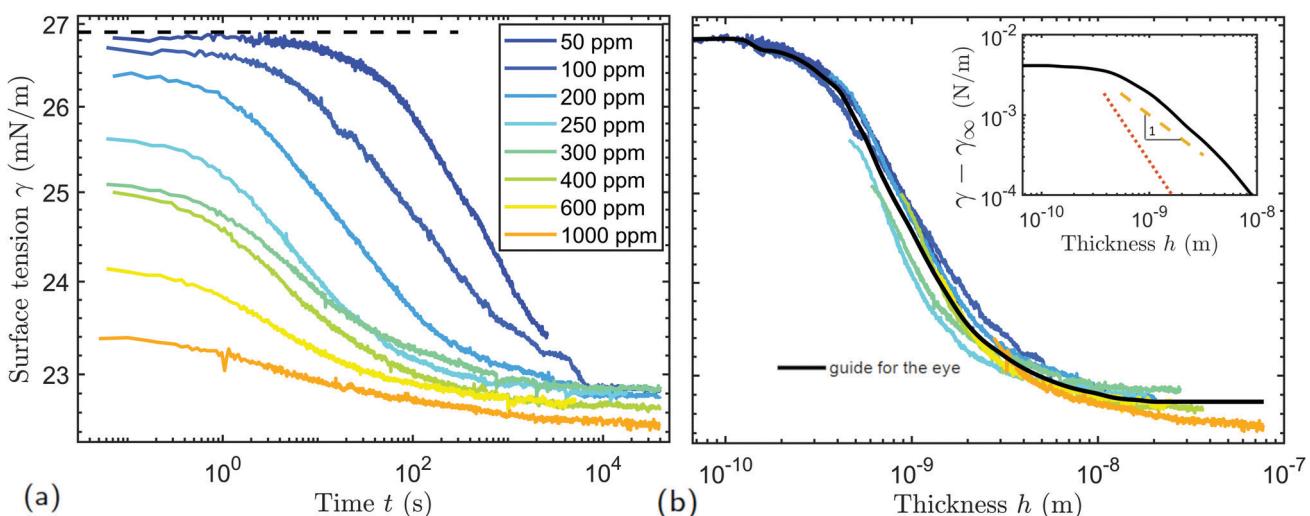


Fig. 3 (a) Surface tension as a function of time for different concentrations in PDMS. The oil mixture has a constant weight fraction in cyclopentanol of 70%. The dashed line corresponds to the surface tension of the oil mixture without PDMS. The uncertainty on surface tension is $\Delta\gamma = \pm 0.1 \text{ mN m}^{-1}$, and error bars are too small to appear. (b) Same data versus thickness h as computed from eqn (12). Inset: Energy of the thin film as a function of thickness h . Dotted and dashed lines respectively show the power laws $A/12\pi h^2$ with $A = 10^{-20} \text{ J}$ (red) and h^{-1} (yellow).

that of the pure decane/cyclopentanol mixture with air $\gamma_{a-l} = 26.9 \text{ mN m}^{-1}$, as shown by the dotted line in Fig. 3(a). This confirms that the air bubble initially exhibits a pure air/oil interface for these small PDMS fractions, and subsequently, microdroplets (composed of 60% in volume of PDMS) diffuse, meet the interface, and spread over it, forming a thin PDMS-rich layer at the bubble surface: this causes the surface tension to decrease. Thirdly, at larger PDMS fractions, the initial bubble surface tension decreases as PDMS mass fraction increases, thereby demonstrating that the PDMS-rich phase has already spread over the bubble interface during swelling. Microdroplets capture during bubble swelling is promoted by

advection due to the extensional flow in the liquid created by bubble growth (see Fig. 2(a)–(c)). For this advection transport to be relevant, it should be faster than bubble swelling. PDMS transport to the air interface by advection is expected to increase with PDMS mass fraction. This is in agreement with the observed decrease of initial surface tension as PDMS mass fraction increases. Moreover, observation of a plateau at short times suggests that microdroplets spread quasi-instantaneously at the surface once captured. After this initial bubble swelling step, the thickness of the PDMS-rich layer at the bubble interface further increases by diffusion of the Brownian droplets.

4.2 Discussion

4.2.1 Model for the growth of the PDMS-rich layer. This two-step advection-diffusion mechanism is now modelled to account for the time-dependence of thickness h of the PDMS-rich layer at the surface of the bubble. As depicted in Fig. 2, h is the sum of two contributions, the advection of droplets towards the air/oil interface h_{adv} , and the diffusion of droplets h_{dif} .

Firstly, transport by advection is modelled (Fig. 2(a)–(c)). We consider that all the fluid particles initially located at a distance d_i from the initial disk-shaped air/oil interface will be moved, after swelling, to a distance $d_e = d_i S_i / S_e$, where S_i and S_e are the initial and final areas of the air interface. During bubble swelling, a droplet experiences a collision with the interface if located at distance $d_e = R_0'$, the droplet radius. Before swelling, these droplets are located at a distance $\xi_{\text{adv}} = \alpha d_i$ from the interface, where α is a numerical factor of order unity accounting for the difference between the trajectories of fluid particles and microdroplets. Capture hence occurs within a volume of emulsion $\xi_{\text{adv}} S_i = \alpha R_0' S_e$, which corresponds to a PDMS-rich phase of volume $\alpha R_0' S_e \phi_0$ that spreads over the bubble surface of area S_e , so that thickness h_{adv} due to advection can be written as:

$$h_{\text{adv}} = \alpha R_0' \phi_0 \quad (6)$$

We now discuss the contribution of diffusion to the growth of the PDMS-rich layer $h_{\text{dif}}(t)$. The thickness h_{dif} corresponds to droplets located in a layer of the oil mixture of thickness $\xi_{\text{dif}} = h_{\text{dif}}/\phi$. Their transport by diffusion to the air interface involves a typical timescale $t_{\text{dif}} = \xi_{\text{dif}}^2/2D$ which we compare to the timescale for droplet growth τ_c defined in Section 4:

$$\frac{t_{\text{dif}}}{\tau_c} = \left(\frac{h_{\text{dif}}}{h^*} \right)^2, \quad (7)$$

where $h^* = R_0' \sqrt{\frac{2}{3}} \phi$. For PDMS-rich layers thicker than h^* , coalescence between droplets during uptake by the interface should be taken into account. h^* is of the order of one nanometer. In the following, we offer to combine the time evolution of the droplet radius in bulk through eqn (2) with the diffusive transport of droplets to the interface. We first comment on the number density of droplets close to the interface: it decreases over the depletion layer of thickness ξ_{dif} from its bulk value to zero. The coalescence rate between droplets $1/\tau_c$ is thus smaller than in bulk. Since the rate of coalescence depends on the droplet number density through eqn (3), its approximate value in the depletion layer is given by the average number density in the depletion layer, taken to be half the bulk value. As a result, in the depletion layer, the growth rate is approximated as $\frac{1}{2\tau_c}$. Note that this factor 2 will appear as $2^{-1/6}$ in the final result, and is therefore not crucial. We then have checked that the uptake of the droplets by the interface does not significantly decrease the amount of droplets in the bulk far from the interface. Actually, the total volume of droplets is about a

thousand times larger than the volume of the PDMS-rich phase at the interface.

Consequently, the droplet volume fraction $\phi(z, t)$ in the depletion layer follows a diffusion equation as a function of z , the distance to the air/oil interface and t , the time since the beginning of the tensiometry measurement:

$$\frac{\partial \phi}{\partial t} = D(t) \frac{\partial^2 \phi}{\partial z^2}, \quad (8)$$

where the time dependent diffusion coefficient $D(t)$ is computed from eqn (4) to be:

$$D(t) = \frac{k_B T}{6\pi\eta R_0' \left(1 + \frac{t}{2\tau_c'} \right)^{1/3}}, \quad (9)$$

where R_0' is the microdroplet radius at the beginning of the tensiometry measurement computed from eqn (2) and τ_c' is computed from eqn (3) using R_0' as the microdroplets radius.

The initial condition corresponds to a homogeneous fraction $\phi = \phi_0$. We substitute the variable t by τ such that $d\tau = D(t)/dt$. The problem is now analogous to the classical problem of heat diffusion near an interface at constant temperature, with an initial condition of constant temperature – but different from the one of the interface.^{20,21} The solution is:

$$\phi = \frac{\phi_0}{\sqrt{\pi}} \int_0^{z/\sqrt{\tau}} e^{-v^2/4} dv. \quad (10)$$

According to eqn (9) and (10), the flux of the PDMS-rich phase towards the interface is $D \frac{\partial \phi}{\partial z} = D(t) \frac{\phi_0}{\sqrt{\pi\tau}}$ at $z = 0$, and the thickness of the uptaken layer is $h_{\text{dif}} = 2\phi_0 \sqrt{\frac{\tau}{\pi}}$. Substituting τ by the real time variable t and using eqn (9) yields:

$$h_{\text{dif}}(t) = 2R_0' \sqrt{\frac{\phi_0}{\pi}} \left(\left(1 + \frac{t}{2\tau_c'} \right)^{2/3} - 1 \right)^{1/2}. \quad (11)$$

Finally, the total uptake of the dispersed phase as a function of time is given by:

$$h(t) = h_{\text{adv}} + h_{\text{dif}}(t). \quad (12)$$

4.2.2 Comparison with surface tension measurements. Using eqn (12) and $\alpha = 4$, the thickness of the PDMS-rich phase layer is computed over time in Fig. 2(g). The thickness varies over a wide range: from Angström to 100 nm. We further represent the surface tension data of Fig. 3(a) as a function of the layer thickness in Fig. 3(b). All data nicely collapses onto a master curve showing we measure the surface energy of the oil mixture at an interface with air, covered by the PDMS-rich phase. The value $\alpha = 4$ was found to result in the best collapse of the data, consistently with α being a geometrical factor.

For layers of vanishing thickness, smaller than typically 1 Å, we measure no effect of the PDMS-rich phase on the surface energy which remains equals to that of the liquid mixture without PDMS. The surface is probably only partially covered

by PDMS and decane molecules, which do not significantly affect the interface energy. Interestingly, the thickness of PDMS monolayers spread on the surface of a water bath was reported to be 8 Å, independently of the polymer length.²² This value is smaller than the Kuhn length of PDMS, 13 Å. However, it is difficult to quantitatively compare the structure of PDMS at the water surface with the one of the PDMS-rich phase at the surface of the oil mixtures we study. Fig. 3(b) also shows that, for thicknesses larger than about 10 nm, the surface tension reaches a plateau, corresponding to a value of $\gamma_\infty = 22.7 \pm 0.15 \text{ mN m}^{-1}$. We interpret this value as the sum of the surface tensions of the two interfaces depicted in Fig. 2(d): $\gamma_{d-a} = 21.7 \text{ mN m}^{-1}$ and $\gamma_{l-d} = 0.8 \pm 0.7 \text{ mN m}^{-1}$. Hence, γ_∞ corresponds to the energy of the air/layer/oil system in which the air and oil phase (as defined in Fig. 2(d)) do not interact because the thickness of the PDMS-rich phase is large. At smaller thicknesses, however, these interactions have a significant contribution on the system's surface tension which increases with decreasing thickness. In the inset of Fig. 3(b), we plot the surface energy of the thin film defined as $\gamma - \gamma_\infty$. We observe that the energy decreases with thickness according to a power law close to h^{-1} . We emphasise that van der Waals interactions, for which energy decays as h^{-2} , fail to describe the surface energy we measure. In addition, using a value for the Hamaker constant of 10^{-20} J , yields van der Waals energies that are one order of magnitude smaller than the ones we measure (see inset of Fig. 3(b)). The thickness variations of the thin film energy we measure could be due to the polymeric nature of PDMS, or to the PDMS densities at both interfaces but the analysis of these effects goes beyond the scope of this study. As far as we know, the structure of thin layers of PDMS has never been studied in similar oil systems as the one we probe.

We now focus on the behaviour of droplets at the air/oil interface. Our analysis suggests that there is no delay for the uptake by the air/oil interface. This indicates that there is no significant energy barrier for the droplets to enter this interface. This is consistent with the values of the refractive indexes n_i of the different fluids (see the ESI†) that verify $n_a < n_d < n_l$. When a droplet reaches the interface, a thin film of decane/cyclopentanol mixture (l) is entrapped between the droplet (d) and air (a). The Hamaker constant of this system is proportional to $(n_d^2 - n_a^2)(n_l^2 - n_a^2)$,²³ and is therefore positive; as a result, the oil film is unstable and the entry of droplets at the air/oil interface is favoured. In contrast, the PDMS-rich film sandwiched between air and the oil mixture is stable. This is different from aqueous solution in which the entry of antifoam droplets at the air interface can be hindered by the presence of surfactants, which result in large entry barriers as described in the literature.^{8,24}

5 Conclusions

Taking advantage of a spontaneous emulsification process in a ternary oil mixture (PDMS, decane and cyclopentanol), we obtain controlled emulsions that separate into two phases,

the dispersed phase mostly containing PDMS. The growth kinetics of the spontaneously formed droplets were measured and successfully described using a non-delayed coalescence model driven by Brownian diffusion.

When a bubble is freshly created in these emulsions, using simple tensiometry measurements, we demonstrate that PDMS-rich droplets enter the air/oil interface and spread over it, thereby forming a thin film. The transfer of the PDMS-rich phase from the bulk emulsion to the air interface is successfully analysed using an advection-diffusion model. Our analysis culminates in the measurement of the surface energy of the PDMS-rich phase thin film trapped between air and oil as a function of its thickness. PDMS being widely used as an antifoam, the transport phenomena occurring at air interfaces created in oil-in-oil emulsions are of particular interest to understand the foaming properties of oil mixtures.

Conflicts of interest

There are no conflicts to declare.

Notes and references

- 1 T. S. Horozov, *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.*, 2008, **13**, 134–140.
- 2 M. Schneider, Z. Zou, D. Langevin and A. Salonen, *Soft Matter*, 2017, **13**, 4132–4141.
- 3 A. Salonen, D. Langevin and P. Perrin, *Soft Matter*, 2010, **6**, 5308–5311.
- 4 R. Mensire, PhD thesis, 2016.
- 5 W. Pu, P. Wei, L. Sun, Y. Pu and Y. Chen, *J. Dispersion Sci. Technol.*, 2019, **40**, 646–656.
- 6 R. Mensire and E. Lorenceau, *Adv. Colloid Interface Sci.*, 2017, **247**, 465–476.
- 7 V. Bergeron, P. Cooper, C. Fischer, J. Giermanska-Kahn, D. Langevin and A. Pouchelon, *Colloids Surf., A*, 1997, **122**, 103–120.
- 8 N. D. Denkov, *Langmuir*, 2004, **20**, 9463–9505.
- 9 P. Garrett, J. Davis and H. Rendall, *Colloids Surf., A*, 1994, **85**, 159–197.
- 10 K. Koczo, J. K. Koczone and D. T. Wasan, *J. Colloid Interface Sci.*, 1994, **166**, 225–238.
- 11 R. J. Pugh, *Bubble and Foam Chemistry*, Cambridge University Press, Cambridge, 2016.
- 12 V. Chandran Suja, A. Kar, W. Cates, S. M. Remmert and G. G. Fuller, *J. Colloid Interface Sci.*, 2020, **567**, 1–9.
- 13 N. L. Sitnikova, R. Sprik, G. Wegdam and E. Eiser, *Langmuir*, 2005, **21**, 7083–7089.
- 14 S. W. Provencher, *Comput. Phys. Commun.*, 1982, **27**, 213–227.
- 15 K. Binder and D. Stauffer, *Phys. Rev. Lett.*, 1974, **33**, 1006–1009.
- 16 E. D. Siggia, *Phys. Rev. A: At., Mol., Opt. Phys.*, 1979, **20**, 595–605.

- 17 A. S. Kabal'nov, A. V. Pertsov and E. D. Shchukin, *Colloids Surf.*, 1987, **24**, 19–32.
- 18 D. Liu, A. Mahmood, D. Weng and J. Wang, *Langmuir*, 2019, **35**, 16146–16152.
- 19 R. Shabani, R. Kumar and H. J. Cho, *Appl. Phys. Lett.*, 2013, **102**, 184101.
- 20 H. S. Carslaw and J. C. Jaeger, *Conduction of heat in solids*, Clarendon, Oxford, 2nd edn, 1980.
- 21 J. Crank, *The mathematics of diffusion*, Univ. Pr, Oxford, 2nd edn, 2011.
- 22 L. T. Lee, E. K. Mann, D. Langevin and B. Farnoux, *Langmuir*, 1991, **7**, 3076–3080.
- 23 J. N. Israelachvili, *Intermolecular and surface forces*, Academic Press, London, 1992.
- 24 A. Hadjiiski, S. Tcholakova, I. B. Ivanov, T. D. Gurkov and E. F. Leonard, *Langmuir*, 2002, **18**, 127–138.

Bibliographie

- [1] Jamil AHMAD et Robert S. HANSEN. « A Simple Quantitative Treatment of the Spreading of Monolayers on Thin Liquid Films ». *Journal of Colloid and Interface Science* 38.3 (1972), p. 601-604 (cf. p. 89).
- [2] Mélanie ARANGALAGE. « Moussabilité des mélanges d'huiles ». Thèse de doct. Sorbonne Université, 2018 (cf. p. 13).
- [3] T. ARNAUDOVA, Z. MITRINOVA, N. DENKOV, D. GROWNEY, R. BRENDÁ et S. TCHOLAKOVA. « Foamability and Foam Stability of Oily Mixtures ». *Colloids and Surfaces A : Physicochemical and Engineering Aspects* 653 (2022), p. 129987 (cf. p. 34).
- [4] Robert AVEYARD, Philip COOPER, Paul D. I. FLETCHER et Christine E. RUTHERFORD. « Foam Breakdown by Hydrophobic Particles and Nonpolar Oil ». *Langmuir* 9.2 (1993), p. 604-613 (cf. p. 14).
- [5] L. BACRI, G. DEBRÉGEAS et F. BROCHARD-WYART*. « Experimental Study of the Spreading of a Viscous Droplet on a Nonviscous Liquid ». *Langmuir* 12.26 (1996), p. 6708-6711 (cf. p. 89).
- [6] A. J. BARLOW, G. HARRISON, J. LAMB et John Monteath ROBERTSON. « Viscoelastic Relaxation of Polydimethylsiloxane Liquids ». *Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences* 282.1389 (1997), p. 228-251 (cf. p. 23).
- [7] Arthur J. BARRY. « Viscometric Investigation of Dimethylsiloxane Polymers ». *Journal of Applied Physics* 17 (1946), p. 1020-1024 (cf. p. 22, 23).
- [8] J. W. BELTON et M. G. EVANS. « Studies in the Molecular Forces Involved in Surface Formation. II. The Surface Free Energies of Simple Liquid Mixtures ». *Transactions of the Faraday Society* 41.0 (1945), p. 1-12 (cf. p. 13).
- [9] V. BERGERON, P. COOPER, C. FISCHER, J. GIERMANSKA-KAHN, D. LANGEVIN et A. POUCHELON. « Polydimethylsiloxane (PDMS)-Based Antifoams ». *Colloids and Surfaces A : Physicochemical and Engineering Aspects* 122.1 (1997), p. 103-120 (cf. p. 14).
- [10] Vance BERGERON. « Forces and Structure in Thin Liquid Soap Films ». *Journal of Physics : Condensed Matter* 11.19 (1999), R215 (cf. p. 9).
- [11] Vance BERGERON et Dominique LANGEVIN. « Monolayer Spreading of Polydimethylsiloxane Oil on Surfactant Solutions ». *Physical Review Letters* 76.17 (1996), p. 3152-3155 (cf. p. 89).
- [12] Jacob Joseph BIKERMAN. *Foams : Theory and Industrial Applications*. Methods of Measuring Foaminess. Reinhold, 1953. 362 p. (cf. p. 33).
- [13] K. BINDER et D. STAUFFER. « Theory for the Slowing Down of the Relaxation and Spinodal Decomposition of Binary Mixtures ». *Physical Review Letters* 33.17 (1974), p. 1006-1009 (cf. p. 30).
- [14] B. P. BINKS, C. A. DAVIES, P. D. I. FLETCHER et E. L. SHARP. « Non-Aqueous Foams in Lubricating Oil Systems ». *Colloids and Surfaces A : Physicochemical and Engineering Aspects* 360.1 (2010), p. 198-204 (cf. p. 19).
- [15] Laure BLUTEAU, Maurice BOURREL, Nicolas PASSADE-BOUPAT, Laurence TALINI, Emilie VERNEUIL et François LEQUEUX. « Water Film Squeezed between Oil and Solid : Drainage towards Stabilization by Disjoining Pressure ». *Soft Matter* 13.7 (2017), p. 1384-1395 (cf. p. 7).
- [16] A. P. BRADY et Sydney Ross. « The Measurement of Foam Stability ^{1a} ». *Journal of the American Chemical Society* 66.8 (1944), p. 1348-1356 (cf. p. 34, 103).
- [17] Marius BREHM, Johannes M. SCHEIGER, Alexander WELLE et Pavel A. LEVKIN. « Reversible Surface Wettability by Silanization ». *Advanced Materials Interfaces* 7.12 (2020), p. 1902134 (cf. p. 34, 35).

- [18] F. BROCHARD-WYART, G. DEBRÉGEAS et P. G. de GENNES. « Spreading of Viscous Droplets on a Non Viscous Liquid ». *Colloid and Polymer Science* 274.1 (1996), p. 70-72 (cf. p. 89).
- [19] John Alfred Valentine BUTLER. « The Thermodynamics of the Surfaces of Solutions ». *Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Containing Papers of a Mathematical and Physical Character* 135.827 (1932), p. 348-375 (cf. p. 13, 49).
- [20] David W. CAMP et John C. BERG. « The Spreading of Oil on Water in the Surface-Tension Regime ». *Journal of Fluid Mechanics* 184 (1987), p. 445-462 (cf. p. 89).
- [21] H. S. CARSLAW et J. C. JAEGER. *Conduction of heat in solids*. 2. ed. Oxford : Clarendon, 1980. 510 p. (cf. p. 65).
- [22] L. G CASCÃO PEREIRA, C JOHANSSON, H. W BLANCH et C. J RADKE. « A Bike-Wheel Microcell for Measurement of Thin-Film Forces ». *Colloids and Surfaces A : Physicochemical and Engineering Aspects* 186.1 (2001), p. 103-111 (cf. p. 10, 11, 35).
- [23] Phillip W. CENTERS. « Behavior of Silicone Antifoam Additives in Synthetic Ester Lubricants ». *Tribology Transactions* 36.3 (1993), p. 381-386 (cf. p. 19, 54).
- [24] Phillip W. CENTERS. « Effect of Polydimethylsiloxane Concentration on Ester Foaming Tendency ». *Tribology Transactions* 37.2 (1994), p. 311-314 (cf. p. 19).
- [25] Derek Y. C. CHAN, Evert KLAEBOER et Rogerio MANICA. « Film Drainage and Coalescence between Deformable Drops and Bubbles ». *Soft Matter* 7.6 (2011), p. 2235-2264 (cf. p. 7).
- [26] V. CHANDRAN SUJA, A. KAR, W. CATES, S. M. REMMERT et G. G. FULLER. « Foam Stability in Filtered Lubricants Containing Antifoams ». *Journal of Colloid and Interface Science* 567 (2020), p. 1-9 (cf. p. 19).
- [27] V. CHANDRAN SUJA, A. KAR, W. CATES, S. M. REMMERT, P. D. SAVAGE et G. G. FULLER. « Evaporation-Induced Foam Stabilization in Lubricating Oils ». *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America* 115.31 (2018), p. 7919-7924. pmid : 30012609 (cf. p. 12).
- [28] Sh. CHATRAEI, C. W. MACOSKO et H. H. WINTER. « Lubricated Squeezing Flow : A New Biaxial Extensional Rheometer ». *Journal of Rheology* 25.4 (1981), p. 433-443 (cf. p. 90).
- [29] Emmanouil CHATZIGIANNAKIS, Nick JAENSSON et Jan VERMANT. « Thin Liquid Films : Where Hydrodynamics, Capillarity, Surface Stresses and Intermolecular Forces Meet ». *Current Opinion in Colloid & Interface Science* 53 (2021), p. 101441 (cf. p. 9).
- [30] Emmanouil CHATZIGIANNAKIS, Peter VEENSTRA, Dick ten BOSCH et Jan VERMANT. « Mimicking Coalescence Using a Pressure-Controlled Dynamic Thin Film Balance ». *Soft Matter* 16.41 (2020), p. 9410-9422 (cf. p. 81).
- [31] Emmanouil CHATZIGIANNAKIS et Jan VERMANT. « Breakup of Thin Liquid Films : From Stochastic to Deterministic ». *Physical Review Letters* 125.15 (2020), p. 158001 (cf. p. 37).
- [32] Jianping CHEN, Xinjie HUANG, Limin HE et Xiaoming LUO. « Foaming of Oils : Effect of Poly(Dimethylsiloxanes) and Silica Nanoparticles ». *ACS Omega* 4.4 (2019), p. 6502-6510 (cf. p. 19).
- [33] A.K. CHESTERS. « The Modelling of Coalescence Processes in Fluid-Liquid Dispersions : A Review of Current Understanding ». *Chemical Engineering Research and Design* 69.A4 (1991), p. 259-270 (cf. p. 81).
- [34] P.M. CLAESSEN, T. EDERTH, V. BERGERON et M.W. RUTLAND. « Techniques for Measuring Surface Forces ». *Advances in Colloid and Interface Science* 67 (1996), p. 119-183 (cf. p. 10).
- [35] John CRANK. *The Mathematics of Diffusion*. 2. ed., repr. Oxford : Univ. Pr, 2011. 414 p. (cf. p. 65).
- [36] G. DEBRÉGEAS, P.-G. de GENNES et F. BROCHARD-WYART. « The Life and Death of "Bare" Viscous Bubbles ». *Science* 279.5357 (1998), p. 1704-1707. pmid : 9497285 (cf. p. 4).
- [37] Nikolai DENKOV, Slavka TCHOLAKOVA et Nadya POLITOVA-BRINKOVA. « Physicochemical Control of Foam Properties ». *Current Opinion in Colloid & Interface Science. Thin Liquid Films and Foams* 50 (2020), p. 101376 (cf. p. 14).
- [38] Nikolai D. DENKOV. « Mechanisms of Action of Mixed Solid-Liquid Antifoams. 2. Stability of Oil Bridges in Foam Films ». *Langmuir* 15.24 (1999), p. 8530-8542 (cf. p. 14).
- [39] Nikolai D. DENKOV. « Mechanisms of Foam Destruction by Oil-Based Antifoams ». *Langmuir : the ACS journal of surfaces and colloids* 20.22 (2004), p. 9463-9505. pmid : 15491178 (cf. p. 2, 14, 16, 55, 70, 85, 88).
- [40] Nikolai D. DENKOV, Philip COOPER et Jean-Yves MARTIN. « Mechanisms of Action of Mixed Solid-Liquid Antifoams. 1. Dynamics of Foam Film Rupture ». *Langmuir* 15.24 (1999), p. 8514-8529 (cf. p. 14, 15, 18, 88).

- [41] Nikolai D. DENKOV, Krastanka G. MARINOVA et Slavka S. TCHOLAKOVA. « Mechanistic Understanding of the Modes of Action of Foam Control Agents ». *Advances in Colloid and Interface Science*. Manuel G. Velarde 206 (2014), p. 57-67 (cf. p. 14).
- [42] Nikolai D. DENKOV, Slavka TCHOLAKOVA, Krastanka G. MARINOVA et Asen HADJIISKI. « Role of Oil Spreading for the Efficiency of Mixed Oil-Solid Antifoams ». *Langmuir* 18.15 (2002), p. 5810-5817 (cf. p. 14).
- [43] B DERJAGUIN et L LANDAU. « Theory of the Stability of Strongly Charged Lyophobic Sols and of the Adhesion of Strongly Charged Particles in Solutions of Electrolytes ». *Progress in Surface Science* 43.1 (1993), p. 30-59 (cf. p. 9).
- [44] Haim DIAMANT et David ANDELMAN. « Kinetics of Surfactant Adsorption at Fluid-Fluid Interfaces ». *The Journal of Physical Chemistry* 100.32 (1996), p. 13732-13742 (cf. p. 109).
- [45] A. DIPPENAAR. « The Destabilization of Froth by Solids. I. The Mechanism of Film Rupture ». *International Journal of Mineral Processing* 9.1 (1982), p. 1-14 (cf. p. 14, 18).
- [46] Christian Blazquez EGEA. « Formation, stabilité et cassage des mousses non aqueuses : Contribution à l'étude des mousses pétrolières » (cf. p. 19).
- [47] Jan Christer ERIKSSON. « On the Thermodynamics of Surface Systems ». *Advances in Chemical Physics*. John Wiley & Sons, Ltd, 1964, p. 145-174 (cf. p. 13).
- [48] E. FAVRE, Q. T. NGUYEN, R. CLEMENT et J. NEEL. « Application of Flory-Huggins Theory to Ternary Polymer-Solvents Equilibria : A Case Study ». *European Polymer Journal* 32.3 (1996), p. 303-309 (cf. p. 26).
- [49] James A. FAY. « The Spread of Oil Slicks on a Calm Sea ». *Oil on the Sea*. Sous la dir. de David P. HOULT. Boston, MA : Springer US, 1969, p. 53-63 (cf. p. 89).
- [50] Lewis J. FETTERS, David J. LOHSE, Scott T. MILNER et William W. GRAESSLEY. « Packing Length Influence in Linear Polymer Melts on the Entanglement, Critical, and Reptation Molecular Weights ». *Macromolecules* 32.20 (1999), p. 6847-6851 (cf. p. 23).
- [51] Paul J FLORY. *Principles of Polymer Chemistry*. Cornell University Press, 1953 (cf. p. 26).
- [52] M. FODA et R. G. COX. « The Spreading of Thin Liquid Films on a Water-Air Interface ». *Journal of Fluid Mechanics* 101.1 (1980), p. 33-51 (cf. p. 89).
- [53] T.I. FOWLE. « Aeration in Lubricating Oils ». *Tribology International* 14.3 (1981), p. 151-157 (cf. p. 1).
- [54] Stanley P. FRANKEL et Karol J. MYSEIS. « ON THE “DIMPLING” DURING THE APPROACH OF TWO INTERFACES1 ». *The Journal of Physical Chemistry* 66.1 (1962), p. 190-191 (cf. p. 7).
- [55] Gregory C FRYE et John C BERG. « Mechanisms for the Synergistic Antifoam Action by Hydrophobic Solid Particles in Insoluble Liquids ». *Journal of Colloid and Interface Science* 130.1 (1989), p. 54-59 (cf. p. 14).
- [56] Peter R GARRETT. « The Effect of Polytetrafluoroethylene Particles on the Foamability of Aqueous Surfactant Solutions ». *Journal of Colloid and Interface Science* 69.1 (1979), p. 107-121 (cf. p. 14).
- [57] Peter R GARRETT. « Preliminary Considerations Concerning the Stability of a Liquid Heterogeneity in a Plane-Parallel Liquid Film ». *Journal of Colloid and Interface Science* 76.2 (1980), p. 587-590 (cf. p. 17).
- [58] Peter R. GARRETT. « Defoaming : Antifoams and Mechanical Methods ». *Current Opinion in Colloid & Interface Science* 20.2 (2015), p. 81-91 (cf. p. 13, 14, 19).
- [59] Gelest - Silicone Fluids : Stable, Inert Media. 2012 (cf. p. 23, 48).
- [60] J. Willard GIBBS. « On the Equilibrium of Heterogeneous Substances : » *Connecticut Academy of Arts and Sciences* 3 (1878), p. 343 (cf. p. 5).
- [61] LightFab GMBH. *SLE with LightFab 3D Printer*. 2017 (cf. p. 36).
- [62] Dianna G. GOODALL, Michelle L. GEE et Geoff W. STEVENS. « An Imaging Reflectometry Study of the Effect of Electrolyte on the Drainage and Profile of an Aqueous Film between an Oil Droplet and a Hydrophilic Silica Surface ». *Langmuir* 18.12 (2002), p. 4729-4735 (cf. p. 7).
- [63] Étienne GUYON, Jean-Pierre HULIN et Luc PETIT. *Hydrodynamique Physique - 3e Édition*. EDP Sciences. 2012. URL : <https://laboutique.edpsciences.fr/produit/595/9782759808939/hydrodynamique-physique> (visité le 16/05/2023) (cf. p. 90).
- [64] Asen HADJIISKI, Slavka TCHOLAKOVA, Ivan B. IVANOV, Theodor D. GURKOV et Edward F. LEONARD. « Gentle Film Trapping Technique with Application to Drop Entry Measurements ». *Langmuir* 18.1 (2002), p. 127-138 (cf. p. 70).

- [65] Huile de silicone viscosity 5 cSt (25 °C) / Sigma-Aldrich. URL : <http://www.sigmaaldrich.com/> (visité le 27/07/2023) (cf. p. 48).
- [66] Jacob N ISRAELACHVILI. *Intermolecular and Surface Forces*. London : Academic Press, 1992 (cf. p. 9, 70).
- [67] J.-F. JOANNY. « Wetting of A Liquid Substrate ». *PhysicoChemical Hydrodynamics* 9.1-2 (1987), p. 183 (cf. p. 89).
- [68] P JOOS et J PINTENS. « Spreading Kinetics of Liquids on Liquids ». *Journal of Colloid and Interface Science* 60.3 (1977), p. 507-513 (cf. p. 89).
- [69] Jean Luc JOYE, George J. HIRASAKI et Clarence A. MILLER. « Dimple Formation and Behavior during Axisymmetrical Foam Film Drainage ». *Langmuir* 8.12 (1992), p. 3083-3092 (cf. p. 7).
- [70] A. S. KABAL'NOV, A. V. PERTZOV et E. D. SHCHUKIN. « Ostwald Ripening in Two-Component Disperse Phase Systems : Application to Emulsion Stability ». *Colloids and Surfaces* 24.1 (1987), p. 19-32 (cf. p. 32).
- [71] Stoyan I. KARAKASHEV et Michaela V. GROZDANOVA. « Foams and Antifoams ». *Advances in Colloid and Interface Science* 176–177 (2012), p. 1-17 (cf. p. 2, 13, 14).
- [72] Stephan A. KOEHLER, Sascha HILGENFELDT, Eric R. WEEKS et Howard A. STONE. « Drainage of Single Plateau Borders : Direct Observation of Rigid and Mobile Interfaces ». *Physical Review E* 66.4 (2002), p. 040601 (cf. p. 7).
- [73] Pyotr M. KRUGLYAKOV. « The Mechanisms of Antifoam Action ». *Russian Chemical Reviews* 63.6 (1994), p. 471 (cf. p. 14).
- [74] Juin-Yih LAI, Shun-Fu LIN, Fung-Ching LIN et Da-Ming WANG. « Construction of Ternary Phase Diagrams in Nonsolvent/Solvent/PMMA Systems ». *Journal of Polymer Science Part B : Polymer Physics* 36.4 (1998), p. 607-615 (cf. p. 26).
- [75] D LANGEVIN. « Influence of Interfacial Rheology on Foam and Emulsion Properties ». *Advances in Colloid and Interface Science* 88.1-2 (2000), p. 209-222 (cf. p. 7).
- [76] *Ldelance/Analyze_interference_data : Analyze Interferometric Patterns from Colored Images*. GitHub. URL : https://github.com/ldelance/analyze_interference_data (cf. p. 42).
- [77] L. T. LEE, E. K. MANN, D. LANGEVIN et B. FARNOUX. « Neutron Reflectivity and Ellipsometry Studies of a Polymer Molecular Layer Spread on the Water Surface ». *Langmuir* 7.12 (1991), p. 3076-3080 (cf. p. 69).
- [78] Luciano LEPORI, Enrico MATTEOLI et Paolo GIANNI. « Vapor Pressure and Its Temperature Dependence of 28 Organic Compounds : Cyclic Amines, Cyclic Ethers, and Cyclic and Open Chain Secondary Alcohols ». *Journal of Chemical & Engineering Data* 62.1 (2017), p. 194-203 (cf. p. 48).
- [79] Ve LEWIS et Wf MINYARD. « Antifoaming and Defoaming in Refineries ». *Foams : Fundamentals and Applications in the Petroleum Industry* 242 (1994), p. 461-483 (cf. p. 1).
- [80] H. LHUISSIER et E. VILLERMAUX. « Bursting Bubble Aerosols ». *Journal of Fluid Mechanics* 696 (2012), p. 5-44 (cf. p. 5, 11).
- [81] David R. LIDE. *CRC Handbook of Chemistry and Physics, 75th Edition*. Boca Raton, Fl : CRC Press, 1994 (cf. p. 24).
- [82] Dong LIU, Awais MAHMOOD, Ding WENG et Jiadao WANG. « Life-Like Motion of Oil Drops at the Air-Liquid Interface ». *Langmuir* 35.49 (2019), p. 16146-16152 (cf. p. 61).
- [83] E.H LUCASSEN-REYNNDERS, A CAGNA et J LUCASSEN. « Gibbs Elasticity, Surface Dilational Modulus and Diffusional Relaxation in Nonionic Surfactant Monolayers ». *Colloids and Surfaces A : Physicochemical and Engineering Aspects* 186.1-2 (2001), p. 63-72 (cf. p. 7).
- [84] Richard J. MANNHEIMER. « Factors That Influence the Coalescence of Bubbles in Oils That Contain Silicone Antifoamants ». *Chemical Engineering Communications* 113.1 (1992), p. 183-196 (cf. p. 19, 54).
- [85] Carlo MARANGONI. « Difesa della teoria dell'elasticità superficiale dei liquidi ». *Il Nuovo Cimento (1855-1868)* 3.1 (1878), p. 97-115 (cf. p. 5).
- [86] Krastanka G. MARINOVA, Nikolai D. DENKOV, Paul BRANLARD, Yves GIRAUD et Martial DERUELLE. « Optimal Hydrophobicity of Silica in Mixed Oil-Silica Antifoams ». *Langmuir* 18.9 (2002), p. 3399-3403 (cf. p. 14).
- [87] Clarence A. MILLER. « Antifoaming in Aqueous Foams ». *Current Opinion in Colloid & Interface Science* 13.3 (2008), p. 177-182 (cf. p. 14).
- [88] Karol J. MYSELS et Malcolm N. JONES. « Direct Measurement of the Variation of Double-Layer Repulsion with Distance ». *Discussions of the Faraday Society* 42.0 (1966), p. 42-50 (cf. p. 10).

- [89] Joseph Antoine Ferdinand PLATEAU. *Statique expérimentale et théorique des liquides soumis aux seules forces moléculaires : Tome premier*. Gauthier-Villars, 1873. 508 p. Google Books : [wBqqUt03YfoC](#) (cf. p. 5).
- [90] Donald J PLAZEK, Walter DANNHAUSER et John D FERRY. « Viscoelastic Dispersion of Polydimethyl Siloxane in the Rubberlike Plateau Zone ». *Journal of Colloid Science* 16.2 (1961), p. 101-126 (cf. p. 23).
- [91] S. POULAIN, E. VILLERMAUX et L. BOUROUIBA. « Ageing and Burst of Surface Bubbles ». *Journal of Fluid Mechanics* 851 (2018), p. 636-671 (cf. p. 75).
- [92] A PRINS, C ARCURI et M van den TEMPEL. « Elasticity of Thin Liquid Films ». *Journal of Colloid and Interface Science* 24.1 (1967), p. 84-90 (cf. p. 6).
- [93] Stephen W. PROVENCHER. « A Constrained Regularization Method for Inverting Data Represented by Linear Algebraic or Integral Equations ». *Computer Physics Communications* 27.3 (1982), p. 213-227 (cf. p. 29).
- [94] R. J. PUGH. « Foaming, Foam Films, Antifoaming and Defoaming ». *Advances in Colloid and Interface Science* 64 (1996), p. 67-142 (cf. p. 11, 14).
- [95] Lord RAYLEIGH. « On the Superficial Viscosity of Water ». *Proceedings of the Royal Society of London* 4 (1890), p. 127-140. JSTOR : [114982](#) (cf. p. 5).
- [96] Hernán RITACCO, Dominique LANGEVIN, Haim DIAMANT et David ANDELMAN. « Dynamic Surface Tension of Aqueous Solutions of Ionic Surfactants : Role of Electrostatics ». *Langmuir* 27.3 (2011), p. 1009-1014 (cf. p. 109).
- [97] Sydney ROSS. « Profoams and Antifoams ». *Colloids and Surfaces A : Physicochemical and Engineering Aspects* 118.3 (1996), p. 187-192 (cf. p. 54).
- [98] Sydney ROSS et Gary NISHIOKA. « Foaminess of Binary and Ternary Solutions ». *The Journal of Physical Chemistry* 79.15 (1975), p. 1561-1565 (cf. p. 12).
- [99] Claire SCHUNE. « Fondus de polymère en mouillage pseudo-partiel sur la silice : morphologie, structure et dynamique des films précurseurs ». Thèse de doct. Université Paris sciences et lettres, 2020 (cf. p. 82).
- [100] R. SEEMANN, S. HERMINGHAUS et K. JACOBS. « Dewetting Patterns and Molecular Forces : A Reconciliation ». *Physical Review Letters* 86.24 (2001), p. 5534-5537 (cf. p. 82, 115).
- [101] Roxana SHABANI, Ranganathan KUMAR et Hyoung J. CHO. « Droplets on Liquid Surfaces : Dual Equilibrium States and Their Energy Barrier ». *Applied Physics Letters* 102.18 (2013), p. 184101 (cf. p. 61).
- [102] L. T. SHEARER et W. W. AKERS. « Foaming in Lube ». *The Journal of Physical Chemistry* 62.10 (1958), p. 1269-1270 (cf. p. 19).
- [103] A. SHELUDKO. « Thin Liquid Films ». *Advances in Colloid and Interface Science* 1.4 (1967), p. 391-464 (cf. p. 10).
- [104] Eric D. SIGGIA. « Late Stages of Spinodal Decomposition in Binary Mixtures ». *Physical Review A* 20.2 (1979), p. 595-605 (cf. p. 30).
- [105] Gurmeet SINGH, C.A. MILLER et G.J. HIRASAKI. « On Dimple Formation in Foam Films ». *Journal of Colloid and Interface Science* 187.2 (1997), p. 334-337 (cf. p. 7).
- [106] Natalia L. SITNIKOVA, Rudolf SPRIK, Gerard WEGDAM et Erika EISER. « Spontaneously Formed Trans-Anethol/Water/Alcohol Emulsions : Mechanism of Formation and Stability ». *Langmuir* 21.16 (2005), p. 7083-7089 (cf. p. 26).
- [107] Maurice STEWART et Ken ARNOLD. *Gas-Liquid and Liquid-Liquid Separators*. Gulf Equipment Guides. Burlington, MA : Oxford : Gulf Professional, 2009. 226 p. (cf. p. 1).
- [108] H. H. TAKIMOTO, C. T. FORBES et R. K. LAUDENSLAGER. « A Viscosity-Molecular Weight Relationship for Polydimethylsiloxanes ». *Journal of Applied Polymer Science* 5.14 (1961), p. 153-156 (cf. p. 23).
- [109] M. Van Den TEMPEL, J. LUCASSEN et E. H. LUCASSEN-REYNERS. « Application of Surface Thermodynamics to Gibbs Elasticity ». *The Journal of Physical Chemistry* 69.6 (1965), p. 1798-1804 (cf. p. 6).
- [110] H. P. TRAN, L. DELANCE, N. PASSADE-BOUPAT, E. VERNEUIL, F. LEQUEUX et L. TALINI. « Foaming of Binary Mixtures : Link with the Nonlinear Behavior of Surface Tension in Asymmetric Mixtures ». *Langmuir* 37.45 (2021), p. 13444-13451 (cf. p. 48, 49).
- [111] H.-P. TRAN, M. ARANGALAGE, L. JØRGENSEN, N. PASSADE-BOUPAT, F. LEQUEUX et L. TALINI. « Understanding Frothing of Liquid Mixtures : A Surfactantlike Effect at the Origin of Enhanced Liquid Film Lifetimes ». *Physical Review Letters* 125.17 (2020), p. 178002 (cf. p. 13, 48).

- [112] H.-P. TRAN, N. PASSADE-BOUPAT, F. LEQUEUX et L. TALINI. « Mechanisms Ruling the Lifetimes of Films of Liquid Mixtures ». *Journal of Fluid Mechanics* 944 (2022), A55 (cf. p. 13, 48, 49, 96, 107).
- [113] Hoai-Phuong TRAN. « Foamability of Oil Mixtures ». Thèse de doct. Sorbonne Université, 2022 (cf. p. 2, 13, 34).
- [114] Roumen TSEKOV. « Drainage of Foam Films ». *Foams and Emulsions*. Sous la dir. de J. F. SADOC et N. RIVIER. Dordrecht : Springer Netherlands, 1999, p. 83-90 (cf. p. 7).
- [115] Remco TUINIER, Chris G.J. BISPERINK, Cor VAN DEN BERG et Albert PRINS. « Transient Foaming Behavior of Aqueous Alcohol Solutions as Related to Their Dilatational Surface Properties ». *Journal of Colloid and Interface Science* 179.2 (1996), p. 327-334 (cf. p. 11).
- [116] Clara VERNAY, Laurence RAMOS et Christian LIGOURE. « Bursting of Dilute Emulsion-Based Liquid Sheets Driven by a Marangoni Effect ». *Physical Review Letters* 115.19 (2015), p. 198302 (cf. p. 89).
- [117] A. VRIJ. « Possible Mechanism for the Spontaneous Rupture of Thin, Free Liquid Films ». *Discussions of the Faraday Society* 42.0 (1966), p. 23-33 (cf. p. 81, 113, 116).
- [118] Liguang WANG et Roe-Hoan YOON. « Role of Hydrophobic Force in the Thinning of Foam Films Containing a Nonionic Surfactant ». *Colloids and Surfaces A : Physicochemical and Engineering Aspects* 282–283 (2006), p. 84-91 (cf. p. 6).
- [119] Bernhard A. WOLF. « Making Floryr-Huggins Practical : Thermodynamics of Polymer-Containing Mixtures ». *Polymer Thermodynamics*. Sous la dir. de Bernhard A. WOLF et Sabine ENDERS. T. 238. Berlin, Heidelberg : Springer Berlin Heidelberg, 2010, p. 1-66 (cf. p. 26).
- [120] Dehua Xu, Huiquan LI et Zhibao LI. « Determination and Modeling of Isobaric Vapor-Liquid Equilibria for the Methylcarbamate + Methyl- *N* -Phenyl Carbamate System at Different Pressures ». *Journal of Chemical & Engineering Data* 58.11 (2013), p. 3110-3117 (cf. p. 48).
- [121] Weiwei ZHANG, Wengeng LUAN, Hong DONG, Chuan WU et Zhirong QU. « The Density, Viscosity, Speed of Sound, Excess Properties of Binary Mixtures of Linear Polydimethylsiloxane and Various Alkanes at Temperatures in the Range (288.15–328.15) K ». *The Journal of Chemical Thermodynamics* 161 (2021), p. 106537 (cf. p. 24).

RÉSUMÉ

La formation parasite de mousses liquides est un problème fréquemment rencontré dans les procédés industriels. Le PDMS (Polydiméthylsiloxane), dispersé sous forme de gouttes micrométriques dans le liquide, est souvent utilisé comme anti-mousse. Si les mécanismes de déstabilisation par le PDMS sont bien connus dans le cas des mousses aqueuses, celui des mousses non-aqueuses a été peu examiné alors même que des effets étonnantes sont rencontrés, comme l'effet pro-moussant du PDMS dans certains mélanges. Dans cette thèse, nous cherchons à comprendre les mécanismes spécifiques de déstabilisation des mousses d'huiles par le PDMS en examinant les interactions entre l'air, le liquide moussant et les gouttes anti-moussantes. Nous caractérisons parfaitement le mélange ternaire de liquides choisi et nous développons des dispositifs expérimentaux permettant des mesures de la stabilité des mousses à toutes les échelles, du centimètre à la dizaine de nanomètres. Dans un premier temps, nous montrons que l'insolubilité du PDMS dans le mélange étudié est une condition nécessaire mais non suffisante pour obtenir un effet antimousse. Dans un second temps, nous nous focalisons sur les mélanges biphasiques et nous étudions le transport et l'entrée des gouttes à l'interface air-liquide, que nous modélisons par un processus d'advection-diffusion. Ce modèle est validé par la mesure de la tension de surface d'une bulle immergée dans le liquide. Enfin, nous analysons l'effet du confinement des gouttes dans des films suspendus, reproduisant les films de liquide qui séparent les bulles dans une mousse. Nous montrons que l'amincissement local du film est dû à l'étalement d'une goutte à sa surface, ce qui entraîne le liquide sous-jacent et provoque son éclatement prématuré. Nous expliquons pourquoi, malgré un étalement plus lent, les gouttes plus visqueuses font éclater les films plus efficacement. Finalement, nous parvenons à une description complète de l'effet de la dispersion de gouttes riches en PDMS sur la stabilité de mousses composées d'un mélange d'huiles.

MOTS CLÉS

Antimousse, Huile, Séparation de phase, Émulsion, Films minces, Mouillage

ABSTRACT

The formation of liquid foam is a problem frequently encountered in industrial processes. PDMS (Polydimethylsiloxane), dispersed in the liquid as micrometric droplets, is often used as an antifoam. While the mechanisms responsible for the destabilisation of aqueous foams by PDMS are well known, little attention has been paid to non-aqueous foams, even though some surprising effects have been observed, such as the pro-foaming effect of PDMS in certain mixtures. In this thesis, we investigate the specific mechanisms of destabilisation of oil foams by PDMS by examining the interactions between the air, the foaming liquid and the anti-foaming droplets. We perfectly characterise the ternary mixture of liquids chosen and we develop experimental set-ups enabling measurements of the stability of foams on all scales, from centimetres to tens of nanometres. Firstly, we show that the insolubility of PDMS in the mixture studied is a necessary but not sufficient condition to get an antifoaming effect. Secondly, we focus on two-phase mixtures and study the transport and entry of drops at the air-liquid interface, which we model using an advection-diffusion process. This model is validated by measuring the surface tension of a bubble immersed in the liquid. Thirdly, we analyse the effect of droplet confinement in suspended films, reproducing the liquid films which separate bubbles in a foam. We show that the local thinning of the film is due to the spreading of a drop at its surface, which drags the underlying liquid and causes the film to burst rapidly. We explain why, despite slower spreading, more viscous drops cause films to burst more efficiently. Finally, we provide a complete description of the effect of dispersed PDMS-rich microdroplets on the stability of foams composed of an oil mixture.

KEYWORDS

Antifoam, Oil, Phase separation, Emulsion, Thin films, Wetting