



Dynamique de films d'eau pressés entre huile et solide : effet du sel et de tensioactifs

Laure Bluteau

► To cite this version:

Laure Bluteau. Dynamique de films d'eau pressés entre huile et solide : effet du sel et de tensioactifs. Matière Molle [cond-mat.soft]. Université Paris sciences et lettres, 2017. Français. ⟨NNT : 2017PSLET006⟩. ⟨tel-02286175⟩

HAL Id: tel-02286175

<https://pastel.hal.science/tel-02286175v1>

Submitted on 13 Sep 2019

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

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



HAL Authorization

THÈSE DE DOCTORAT

de l'Université de recherche Paris Sciences et Lettres
PSL Research University

Préparée à l'ESPCI Paris

Dynamique de films d'eau pressés entre huile et solide : Effet du sel et de tensioactifs

Ecole doctorale n°397

Physique et Chimie des Matériaux

Soutenance par Laure **BLUTEAU**
prévue le 21 septembre 2017

Dirigée par
François LEQUEUX
Laurence TALINI
Emilie VERNEUIL

COMPOSITION DU JURY :

Mme. BARENTIN Catherine
Université de Lyon I, Rapporteur et
Présidente du Jury

Mme. CANTAT, Isabelle
Université de Rennes I, Rapporteur

Mme. LANGEVIN Dominique
Université Paris Sud, Examineur

M. LEQUEUX François
ESPCI PARIS, Directeur de Thèse

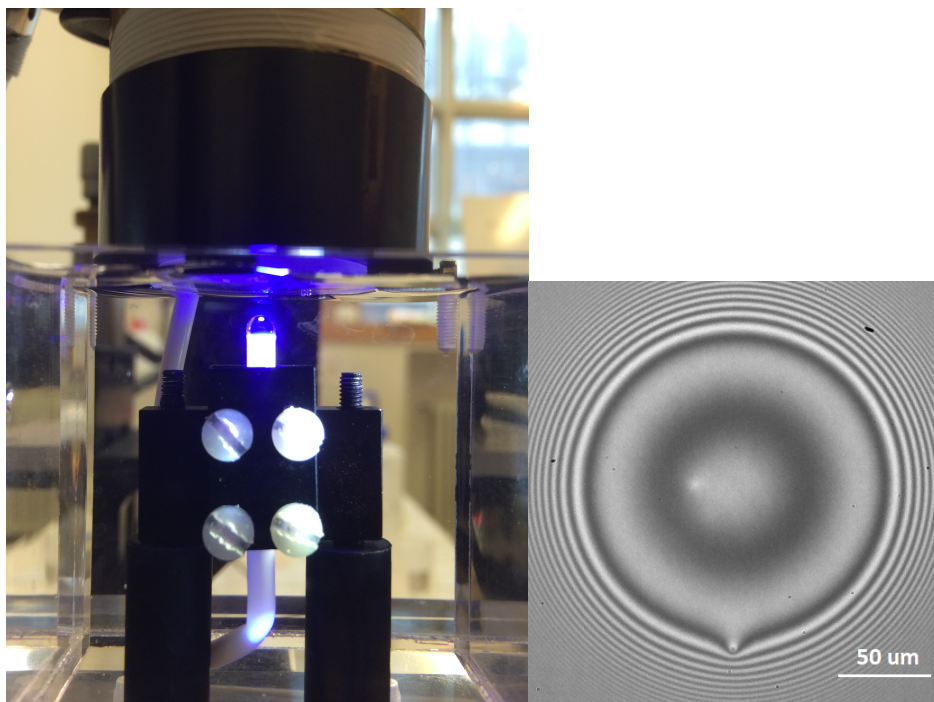
M. PASSADE-BOUPAT Nicolas
TOTAL (Lacq), Membre Invité

M. REYSSAT Etienne
ESPCI Paris, Examineur

Mme. TALINI Laurence
ESPCI PARIS, Directeur de Thèse

Mme. VERNEUIL Emilie
ESPCI PARIS, Directeur de Thèse

Dynamique de films d'eau pressés entre huile et solide : Effet du sel et de tensioactifs



Laure Bluteau

ESPCI Paris - Laboratoire SIMM (Sciences et Ingénierie de la Matière Molle)

Université de recherche Paris Sciences et Lettres

PSL Research University

Remerciements

Je tiens à remercier personnellement l'ensemble des personnes ayant contribué à cette thèse, de manière officielle ou officieuse, nombreux sont ceux à avoir ajouté leur pierre à ce projet de trois ans.

Tout d'abord, je souhaite remercier le jury de Thèse qui a eu la gentillesse d'accepter de juger ce travail. Merci à Dominique Langevin, Directrice de recherche émérite à Paris Saclay, qui m'a fait l'honneur de présider ce jury. Merci à Catherine Barentin, Professeur à l'Université Lyon I, ainsi qu'à Isabelle Cantat, Professeur à l'Institut de Physique de Rennes, d'avoir donné de leur temps afin de rapporter le manuscrit. Et enfin, merci à Etienne Reyssat, chargé de recherche à l'ESPCI, d'avoir accepté le rôle d'examineur à l'occasion de ma soutenance.

Je souhaiterais également remercier le directeur du Laboratoire du SIMM (Sciences et Ingénierie de la Matière Molle) de l'ESPCI Paris, Christian Frétny, de m'avoir accueilli dans cette vaste équipe de la matière molle. Les séminaires et discussions scientifiques du quotidien m'auront permis d'étoffer ma culture scientifique.

Je remercie mon trio d'encadrants sans qui cette thèse n'aurait pas été pareille : François Lequeux, Laurence Talini, et Emilie Verneuil ; d'avoir suivi cette thèse pendant trois ans (plus un stage). On ne peut nier leur implication et leur intérêt pour les projets qu'ils mènent. Vous avez été tous trois très présents au cours du projet, ce qui m'a permis de m'assurer au quotidien que la thèse était sur la bonne voie. Emilie, tu as été la première que j'ai rencontrée, puisque c'est toi qui m'a fait passer l'entretien pour le stage. Je te remercie d'avoir cru en moi, et d'avoir estimé que j'avais les capacités pour mener à bien ce projet. Tu t'es beaucoup impliquée sur la construction de l'expérience, m'aidant à m'en sortir avec ce casse-tête « lego » à taille humaine. Je te remercie également pour toutes les relectures très pertinentes que tu as pu faire au cours de ma thèse : résumés divers, rapports, manuscrit et surtout l'article soumis (et accepté) à Soft Matter. Laurence, ton expertise sur les solutions ioniques et les charges de surface a été précieuse, tout comme ta capacité à corriger les rapports, l'article et le manuscrit. Toutes les deux, vous avez formé un duo de choc pour parfaire les écrits scientifiques, et apporter les critiques nécessaires, bien que souvent sans concession, sur mon travail. Enfin, François, tu es la personne qui m'a convaincue depuis le début de choisir ce projet. J'étais persuadée qu'avec ta vision exceptionnelle de la science, le projet aboutirait forcément à des résultats intéressants. Je n'ai pas été déçue, et je te remercie pour toutes les discussions scientifiques fructifiantes que nous avons pu avoir. Je te remercie également pour les discussions moins scientifiques, mais tout aussi importantes, qui m'ont permises de rester motivée tout au long de ce projet de longue haleine.

Je remercie bien évidemment l'entreprise TOTAL qui a financé le projet, et surtout l'équipe de Lacq, toujours très chaleureuse et accueillante. J'ai adoré le peu de temps que j'ai passé avec vous. Je ne ferai pas la liste de peur d'oublier une personne, mais chaque rencontre a été pour moi précieuse d'un point de vue humain. Un merci tout particulier à Nicolas Passade Boupat ainsi qu'à Maurice Bourrel, qui ont participé activement à cette thèse et qui m'ont permis de mieux comprendre les problématiques industrielles. Vous êtes des personnes remarquables, et travailler avec vous est un vrai plaisir.

Je remercie également Ludovic Olanier, sans qui la réalisation de notre montage expérimental n'aurait pas été possible. Merci pour le temps passé à réaliser des pièces complexes. Un grand merci à Ludovic Olanier, Alexandre Lantheaume et Eric Lintingue pour leur aide à l'atelier. Grâce à vous j'ai pu usiner moi-même une partie des pièces du montage expérimental ! D'une manière générale, le laboratoire a beaucoup de chance de disposer d'un atelier tel que celui-ci. Grâce à vous, Ludovic et Alexandre, les projets deviennent concrets et les idées réalisables (voire réalistes).

Merci également à Bruno Bresson, qui m'a permis de faire des expériences d'AFM. Tu t'es montré très disponible, et tu m'as permis de répondre à des questions de protocole fondamentales, de manière très rapide.

Merci également à Armand Hakopian, qui m'a secouru quand l'informatique m'a fait défaut.

D'un point de vue plus personnel, je souhaite remercier tous les thésards du SIMM avec qui j'ai pu rigoler, partager des repas, cuisiner, ou jouer aux cartes. Ces moments sont précieux et permettent toujours de mettre un peu de baume au coeur quand les journées de thèse sont trop décevantes.

Merci également à mes amis et collègues, qui ont volontiers cherché des idées de solution à des problèmes très complexes, et qui m'ont aidé dans ma réflexion. Je pense en particulier à Quentin Demassieux et Romain Dubourget.

Je tenais à remercier mon ancien professeur de physique-chimie du lycée, Frédéric De Seze, qui m'a transmis sa passion pour la physique. Merci pour tes cours, les livres que tu m'as prêtés, les discussions scientifiques passionnantes. Merci aussi t'avoir cru en moi, et de m'avoir poussé à postuler à de grandes prépas parisiennes. Sans ça, mon parcours professionnel n'aurait pas été le même. A l'époque, tu m'avais donné une version papier de ta thèse. Aujourd'hui je pourrai en faire de même!

Merci également à mes parents, et tout particulièrement à mon père, qui ont fait en sorte que je puisse réussir mes études. Papa, tu ne pourras jamais lire ces lignes, mais je te remercie du fond du coeur pour toute l'énergie que tu as donnée dans les aller-retours en prépa, pour les concours, pour l'ESPCI. Ton soutien et la fierté que je pouvais lire dans tes yeux m'accompagnent encore aujourd'hui.

Enfin je voudrais terminer par un remerciement à mon ami, collègue, compagnon, et soutien indéfectible, Romain Dubourget. Ta présence m'a permis d'affronter ce projet et les problèmes du quotidien avec un maximum de sérénité et de joie. Partager le travail, comme la vie avec toi est un véritable bonheur de (presque!) tous les instants. Merci d'être là, merci de me supporter, merci de me soutenir et de m'aimer.

Table des matières

I : Notions et état de l'art sur les films d'eau pressés entre une goutte d'huile et une surface solide - Généralités sur les films liquides	3
1 Généralités sur l'approche d'une surface solide par une goutte d'huile dans un bain d'eau	4
2 Généralités sur l'état d'équilibre du système	7
2.1 Définition des pressions du système	7
2.2 Etat d'équilibre et égalité de pressions	8
3 Pression de disjonction : Définition des différentes contributions	9
3.1 Définition de la pression de disjonction	9
3.1.1 Terme électrostatique	9
3.1.2 Terme stérique	10
3.1.3 Terme de Van der Waals	12
3.1.4 Pression de disjonction totale $\Pi = \Pi_{elec} + \Pi_{VDW}$	13
4 Impact des tensio-actifs sur le système	15
4.1 Adsorption des tensio-actifs à l'interface eau/solide	15
4.2 Modification de l'état d'équilibre par les tensio-actifs	21
4.3 Impact des tensio-actifs sur le mouillage du solide	23
5 Drainage du film mince intercalé entre une goutte d'huile et une surface en verre	25
5.1 Equation de Navier-Stokes dans l'approximation de lubrification	25
5.2 Equation décrivant le drainage pour un film d'eau	26
5.3 Drainage du film intercalé : Cas d'un film « épais »	27
5.4 Drainage du film intercalé : Rôle de la pression de disjonction	29
6 Résumé du problème posé	32
II : Techniques et systèmes expérimentaux	33
1 Systèmes	33
1.1 Caractéristiques du substrat en verre	33
1.2 Caractéristiques générales des solutions aqueuses et du dodécane	37
1.2.1 Caractérisation du dodécane	37
1.2.2 Caractérisation de la solution aqueuse de [NaCl]	37
1.2.3 Caractérisation des solutions de tensio-actif	38
2 Dynamique des tensions interfaciales des solutions aqueuses/dodécane	40
2.1 Solution aqueuse de NaCl	40
2.2 Solution de TTAB	40
2.3 Solution de SDS	43
3 Montage expérimental	47
3.1 Principe du montage expérimental	47
3.2 Interférométrie	51
3.2.1 Lien entre les interférences et l'épaisseur du film d'eau	51
3.2.2 Protocoles de détermination de l'épaisseur du film d'eau à partir de l'image d'interférométrie optique	54
3.2.3 Sources d'erreur sur l'épaisseur du film	60

III : Drainage et équilibre d'un film liquide intercalé à une interface liquide/solide 63

1	Etat d'équilibre du système	64
1.1	Stabilisation par interactions électrostatiques	64
1.1.1	Solution aqueuse de NaCl : Etude quantitative de la pression de disjonction en fonction de l'épaisseur	64
1.1.2	Solution aqueuse de tensio-actif ionique pour une concentration inférieure à la cmc	68
1.2	Solutions de tensio-actifs à une concentration supérieure à la cmc : stabilisation par interactions électrostatiques ou gêne stérique ?	72
2	Dynamique de drainage	76
2.1	Condition aux limites pour l'interface eau/huile	76
2.1.1	Etat de l'art	76
2.1.2	Mesure de la condition sur la vitesse à l'interface eau/huile	78
2.2	Description quantitative du drainage du film intercalé : Cas d'une solution aqueuse de NaCl	90
2.2.1	Existence de trois régimes distincts	90
2.2.2	Régime capillaire	93
2.2.3	Régime mixte	103
2.2.4	Régime dominé par la pression de disjonction	107
2.3	Impact des tensio-actifs sur le drainage	110
2.3.1	Etat de l'art	110
2.3.2	Description quantitative du drainage du film d'eau : Cas d'une solution aqueuse de tensio-actif ionique	113
3	Conclusion : Equilibre et dynamique de drainage d'un film intercalé, effet du sel et des tensio-actifs	124

IV : Rupture d'un film d'eau pressé par une goutte d'huile sur une surface en verre 127

1	Rupture du film d'une solution de NaCl	127
1.1	Paramètres jouant sur la stabilité du film d'eau intercalé entre l'huile et le solide	127
1.2	Dynamique de mouillage de l'huile sur le solide pour un film aqueux de NaCl	129
1.3	Rôle des interactions courte portée dans le mouillage de l'huile sur le verre	132
2	Rupture du film d'une solution de tensioactifs ioniques	134
2.1	Etat de mouillabilité de la surface en verre en fonction du SDS et TTAB	134
2.1.1	Mouillabilité du verre en fonction de [TTAB]	135
2.1.2	Mouillabilité du verre en fonction de [SDS]	136
2.2	Dynamiques de mouillage atypiques en présence de tensio-actif	138
2.2.1	Zone de contact huile/verre parfaitement circulaire	138
2.2.2	Digitation	139
2.3	Dynamique de mouillage du solide lors de la rupture du film : Vitesses de mouillage . . .	141

V Annexes 151

1	Calcul de la concentration en HCO_3^-	151
2	Expression du débit au col mince	152

3	Expériences préliminaires avec des asphaltènes	153
3.1	En présence d'asphaltènes dans une goutte de toluène	153
3.1.1	Système présentant un bon contraste	153
3.1.2	Cas d'un film d'eau déionisé	154
3.1.3	Cas d'un film d'une solution aqueuse de NaCl	154
3.2	En présence d'eau contactée avec du brut	156
3.2.1	Protocole opératoire de mise en contact	156
3.2.2	Stabilité du système en fonction de la salinité	156

Nomenclature

A^*	constante de Hamaker
A_0	préfacteur expérimental de h_0 pour le régime capillaire $h_0 \propto A_0 t^{-1/4}$
A_{min}	préfacteur expérimental de h_{min} pour le régime capillaire $h_{min} \propto A_{min} t^{-1/2}$
$C(r)$	courbure de l'interface eau/huile à la position radiale r
C_{surf}	concentration molaire surfacique
d	distance sur laquelle la goutte d'huile est approchée
e	charge élémentaire
F	force de mouillage définie à partir de la tension interfaciale γ , des angles de contact de l'huile θ_{eq} et θ_{dyn} : $F(\theta_{dyn}) = \gamma (\cos \theta_{eq} - \cos \theta_{dyn})$
G	paramètre lié à l'assymétrie du col mince
$h(r, t)$	épaisseur du film d'eau à la position radiale r et au temps t
h_0	épaisseur du film d'eau en $r = 0$, centre du dimple
h_1	épaisseur à laquelle se fait la transition du régime capillaire au régime mixte
h_2	épaisseur à laquelle se fait la transition du régime mixte au régime de disjonction
$h_b(r)$	description polynomiale d'ordre 3 au col mince
$h_d(r)$	description parabolique du dimple au centre
h_{eq}	épaisseur d'équilibre du film d'eau
h_{lent}	variation d'épaisseur de la lentille sur la largeur du dimple
h_{min}	épaisseur du film d'eau en $r = r_d$, bord du dimple
h_{Pl}	constante de Planck
I_{max}	intensité maximum des interférences
I_{min}	intensité minimum des interférences
I_{moy}	intensité moyenne de la figure d'interférence
K	perméabilité du film d'eau stratifié
k_B	constante de Boltzmann
$l = \ln \frac{R_g}{a}$	coefficient décrivant le logarithme du rapport entre le rayon de la goutte d'huile R_g et la taille moléculaire a
n_0	nombre d'ions par volume
n_i	indice optique du milieu i
$P(r)$	pression dans le film d'eau intercalé entre la goutte d'huile et le verre
P_{cap}	composante capillaire de la pression dans le film d'eau intercalé
P_{ext}	pression du bain d'eau
$q(r)$	débit du film d'eau intercalé à la position radiale r
q_b	débit du film d'eau intercalé au col mince ($r = r_d$)
R	constante des gaz parfaits

R_g	rayon de courbure de la goutte d'huile
R_{lent}	rayon de courbure de la lentille en verre
r_d	rayon du dimple
r_{ij}	coefficient de réflexion du milieu i à l'interface du milieu j
T	température
t_1	temps auquel se fait la transition du régime capillaire au régime mixte
t_2	temps auquel se fait la transition du régime mixte au régime de disjonction
t_{carac}	temps caractéristique de la dynamique d'adsorption/désorption des tensio-actifs à une interface
t_{ij}	coefficient de transmission du milieu i vers le milieu j
$\vec{v}$	champ de vitesse dans le film d'eau intercalé
V	vitesse de mouillage de l'huile sur le verre dans l'eau
v_r	composante radiale de la vitesse $\vec{v}$
v_z	composante axiale de la vitesse $\vec{v}$

α	coefficient directeur de la tangente à l'interface eau/huile
β	paramètre décrivant la condition aux limites à l'interface eau/huile
δ	distance sur laquelle la goutte est écrasée
δr	distance radiale entre le col mince en $r = r_d$ et l'intersection de la parabole $h_d(r)$ avec l'interface eau/verre
ΔP_{goutte}	surpression dans la goutte d'huile
ε_0	permittivité diélectrique du vide
ε_i	permittivité diélectrique du milieu i
η	viscosité de l'eau
Γ	contraste de la figure d'interférence
γ	tension interfaciale eau/huile
γ_{eq}	tension interfaciale eau/huile à l'équilibre
γ_{SO}	tension interfaciale solide/huile
γ_{SW}	tension interfaciale solide/eau
λ	longueur d'onde du faisceau incident
λ_D	longueur de Debye
μ_s	viscosité de surface
ν_e	fréquence d'absorption, $\nu_e = 3.0 \cdot 10^{15} Hz$
ϕ	différence de phase entre les deux rayons réfléchis à l'interface verre/air
$\Pi(h)$	pression de disjonction dans le film d'eau intercalé décrivant les interactions entre les interfaces eau/huile et eau/verre
Π_{elec}	composante électrostatique de la pression de disjonction
Π_{VDW}	composante de Van der Waals de la pression de disjonction
Π_{st}	composante stérique de la pression de disjonction
ψ	potentiel de surface de l'interface eau/verre
ψ_0	amplitude du rayon incident
ψ_i	amplitude du rayon réfléchi
ψ_m	potentiel au milieu du film d'eau intercalé
ψ_{ow}	potentiel de surface de l'interface eau/huile
ρ	masse volumique de l'eau
ρ_b	rayon de courbure au col mince
σ_i	contrainte interfaciale à l'interface eau/huile
τ_{mix}	temps caractéristique de la relaxation exponentielle pour le régime mixte
τ_{disj}	temps caractéristique de la relaxation exponentielle pour le régime de disjonction
θ_{eq}	angle de contact d'équilibre de l'huile
θ_{eq}^{eau}	angle de contact d'équilibre de l'eau
θ_{dyn}	angle de contact dynamique de l'huile

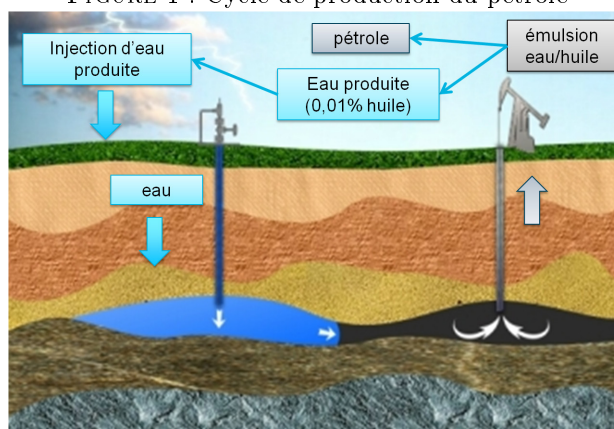
NOMENCLATURE

<i>cmc</i>	concentration micellaire critique
CTAB	tensio-actif cationique : bromure de hexadecyltrimethylammonium
C12E5	tensio-actif non ionique : pentaethylene glycol monododecyl ether
DTAB	tensio-actif cationique : bromure de dodecyltrimethylammonium
TTAB	tensio-actif cationique : bromure de tetradecyltrimethylammonium
SDS	tensio-actif anionique : dodécylsulfate de sodium

Introduction générale

Les industries pétrolières récupèrent le pétrole présent dans certaines roches grâce à un cycle de production représenté Figure 1.

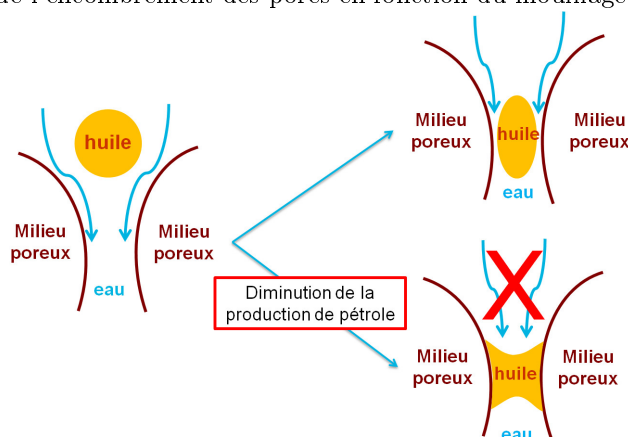
FIGURE 1 : Cycle de production du pétrole



Tout d'abord, de l'eau est injectée en grande quantité dans le puits d'injection, l'eau va alors pousser les gouttes d'huiles présentes dans la roche jusqu'à un puits de sortie. L'eau récupérée en sortie du puits de production, dite « eau produite », est séparée de l'huile puis réinjectée dans le milieu poreux afin de continuer l'extraction. Cependant, cette eau contient encore un faible pourcentage de gouttes d'huile micrométriques ($\sim 0.01\%$) et de particules solides. Lorsque l'eau produite est réinjectée, on constate que la production de pétrole diminue nettement. Ce phénomène est dû à un encombrement à l'entrée de la roche poreuse, sur quelques dizaines de centimètres. Il semble que, même en faible quantité, les gouttes d'huile et les particules solides viennent obstruer la roche poreuse. Pour les gouttes d'huile, une hypothèse serait que l'huile vienne mouiller les parois solides du poreux, réduisant ainsi la taille effective des pores ou les obstruant (Figure 2). La pression à appliquer pour continuer à récupérer du pétrole dans le milieu poreux doit alors être nettement augmentée pour compenser en partie ce phénomène d'encombrement. Une des solutions pour éviter l'encombrement serait donc de conserver un film d'eau entre l'huile et le solide (cf Figure 2).

Au cours de ce travail de thèse, nous nous sommes intéressés aux conditions dans lesquelles une goutte d'huile dans l'eau pourrait mouiller un solide. Pour cela, nous avons étudié le comportement de l'eau intercalée entre l'huile et le solide, puis dans quelles conditions l'huile mouille le substrat.

FIGURE 2 : Schéma de l'encombrement des pores en fonction du mouillage de l'huile sur la roche



Si la littérature est très fournie pour l'étude de films suspendus, ou de films liquides intercalés entre deux gouttes [1–3] les articles concernant un film d'eau intercalé entre de l'huile et un solide sont plus rares. L'étude expérimentale est en effet plus complexe dans ce cas de figure, notamment parce que le contrôle des surfaces solides est toujours délicat. D'autre part, si les situations d'équilibre sont aisées à étudier, les phénomènes transitoires nécessitent des montages plus élaborés. [4–7]

Sur le terrain, la salinité, la présence de tensio-actifs dans l'eau ou encore la variété d'huiles et de solides rendent les prédictions difficiles. Entre autres, il a été prouvé que la salinité de l'eau pouvait avoir un fort impact sur la récupération du pétrole : [8–11] dans certains cas, la production peut être améliorée par l'utilisation d'eau douce plutôt que d'eau de mer. Toutefois, l'origine de cet effet n'est pas connu. Par ailleurs, de nombreux tensio-actifs sont utilisés lors de la récupération du pétrole, notamment pour diminuer la tension interfaciale et faciliter la récupération de l'huile dans le milieu poreux.

Les tests en laboratoire sont faits grâce à des carottes prélevées sur le terrain, ou encore grâce à des réseaux microfluidiques modélisant le milieu poreux. La plupart des tests effectués permettent de d'évaluer l'efficacité d'un produit ou d'un protocole sur la récupération du pétrole, mais pas de comprendre avec certitude pourquoi la récupération est améliorée.

Comprendre le mouillage de la roche par les gouttes d'huile en fonction des conditions physico-chimiques nécessite de connaître les interactions entre les interfaces eau/huile et eau/roche. Ces interactions sont décrites par la pression de disjonction, étudiée d'un point de vue qualitatif [12, 13] ou théorique [14] dans la littérature pétrolière. Il manque des caractérisations quantitatives de ces interactions pour pouvoir comprendre et contrôler le mouillage de l'huile sur la roche.

L'idée de cette thèse est de pouvoir modéliser le phénomène afin d'étudier la stabilité et la dynamique d'une goutte d'huile unique approchée d'une surface solide, en modifiant des paramètres physico-chimiques tels que la salinité et les tensio-actifs. Nous nous intéressons notamment aux interactions entre interfaces eau/huile et eau/verre. Dans un premier temps, l'étude sera limitée à une solution aqueuse de sel, par la suite nous ajouterons des tensio-actifs ioniques.

Dans le premier chapitre, nous présenterons les concepts nécessaires à la compréhension du phénomène et nous ferons un état de l'art sur l'état d'équilibre du système et le drainage du film d'eau intercalé. L'état de l'art portera notamment sur le drainage de films suffisamment épais pour négliger les interactions longue portée, puis sur le rôle joué par la pression de disjonction, ainsi que sur le rôle des tensio-actifs lors du drainage et du mouillage de gouttes.

Dans un second chapitre, nous présenterons les systèmes étudiés au cours de ce manuscrit ainsi que le montage expérimental conçu et réalisé pour étudier par microscopie le système huile/eau/solide.

Dans un troisième chapitre, nous caractériserons les interactions entre les interfaces eau/huile et eau/verre. Dans un second temps, nous aborderons les résultats expérimentaux concernant le drainage d'un film d'une solution aqueuse de NaCl ainsi que de solutions aqueuses de tensio-actifs. Nous présenterons également des lois analytiques simples permettant de décrire l'ensemble du drainage.

Enfin, dans un dernier chapitre, nous étudierons la dynamique de mouillage de l'huile sur le verre ainsi que sa mouillabilité en fonction du tensio-actif considéré.

Première partie

: Notions et état de l'art sur les films d'eau pressés entre une goutte d'huile et une surface solide - Généralités sur les films liquides

Ce travail se focalise sur le confinement de films minces liquides entre un solide et un liquide. Nous nous intéressons en particulier à l'approche d'une goutte d'huile immergée dans l'eau vers une surface solide. Nous tenterons de comprendre les aspects statiques, puis dynamiques, liés à ce système. Dans ce chapitre, nous allons introduire les concepts et les résultats existant dans la littérature afin de comprendre quels sont les acquis, et quels domaines nécessitent des éclairages.

Dans la littérature, on trouve de manière générale des articles abordant expérimentalement l'étude de films minces intercalés. Nous passerons en revue ce qui a déjà été fait à ce sujet. Nous nous intéressons en particulier à l'approche d'une goutte d'huile immergée dans l'eau vers une surface solide. Lors de l'approche de la goutte, son apex est déformé et la courbure s'inverse : de l'eau est piégée entre la goutte et le solide. Cette structure, caractérisée par un film d'eau plus épais au centre que sur les bords, est nommée dimple, et est bien connue dans la littérature.

L'étude dynamique du film intercalé peut se faire de différentes manières, notamment avec une vitesse d'approche constante, ou bien avec la goutte immobile et pressée contre le solide. Dans notre cas, nous stoppons l'approche de la goutte, le film d'eau piégé entre l'huile et le solide draine alors jusqu'à un état d'équilibre. L'état d'équilibre est bien compris dans la littérature et nous expliciterons en particulier l'existence possible d'un film d'eau stable et homogène à l'équilibre.

Afin de comprendre pourquoi un film d'eau peut être stabilisé malgré la pression de la goutte sur celui-ci, nous devons considérer les interactions entre les interfaces eau/huile et eau/solide, qui sont décrites par la pression de disjonction. Nous montrerons en particulier que les interactions électrostatiques sont dominantes pour notre système. D'une manière générale, pour un film mince intercalé seules les interactions électrostatiques sont étudiées expérimentalement et/ou mesurées dans la littérature.

Enfin, nous aborderons le drainage du film d'eau, étape nécessaire pour arriver à un film stable à l'équilibre ou bien au mouillage de l'huile sur le verre. Nous présenterons l'approximation de lubrification, bien connue, ainsi que les études quantitatives et qualitatives du drainage présentes dans la littérature.

Pour finir, nous résumerons le problème exposé et nous identifions les axes développés dans la suite du manuscrit.

1 Généralités sur l'approche d'une surface solide par une goutte d'huile dans un bain d'eau

Dans la littérature, les films minces ont fait l'objet de beaucoup d'études. La plupart se focalisent sur un film liquide dans l'air, ou au contraire un film d'air entre deux gouttes. Un autre cas d'étude est l'approche d'une bulle d'air ou d'une goutte vers une surface solide. Tous ces cas sont abordés et résumés dans la revue de Chan *et al.* [1] Dans notre cas, nous étudions une goutte d'huile unique dans un bain d'eau approchée d'une surface solide. Une fois la goutte pressée contre la surface solide, la position de la goutte est maintenue jusqu'à ce que le système atteigne un état d'équilibre.

Ce système diffère de la majeure partie des études de films intercalés. En effet, une grande partie des articles publiés concernent l'approche à vitesse constante de la goutte/bulle vers le solide ou de deux gouttes/bulles. [15–17] Or, comme certains auteurs, nous nous concentrons sur la relaxation de la structure hors équilibre de la goutte obtenue après l'approche de celle-ci vers une surface solide. [5, 6, 18–20] La dynamique de drainage du film d'eau intercalé est bien évidemment très différente dans le cas d'une approche continue et dans le cas de gouttes statiques.

Les études expérimentales ont été effectuées grâce à deux grandes techniques : l'ellipsométrie [6] et l'interférométrie optique. [18]

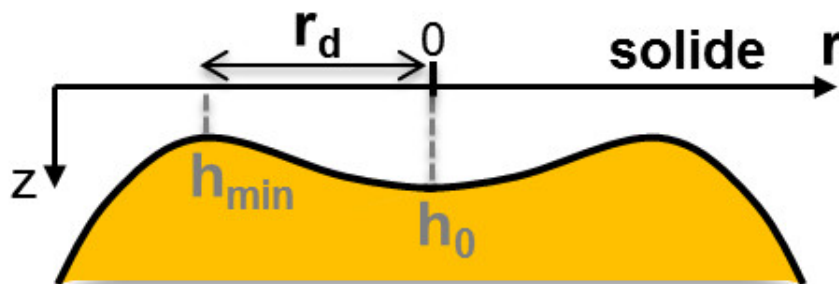
Nous allons à présent décrire plus en détail le cas d'une approche de goutte ou de bulle vers une interface solide ou déformable.

A l'approche d'une seconde interface, une goutte/bulle immergée dans un liquide et initialement sphérique, se déforme à son apex. En effet, le mouvement de la goutte/bulle chasse le liquide entre la goutte et le solide. Cet écoulement crée une différence de pression dans le film liquide qui entraîne la déformation de la goutte/bulle. En raison de la forme sphérique de la goutte/bulle et la symétrie cylindrique du flux, la vitesse dans le film sera maximale en $r = 0$ (cf Figure 3). L'approche de la goutte/bulle crée donc un gradient de pression qui sera plus important au centre de la goutte/bulle qu'en périphérie. De ce fait, la goutte/bulle sera davantage déformée au centre qu'en périphérie. La goutte/bulle adopte à son apex la structure appelée dimple, schématisée sur la Figure 3.

Dans le cas de l'approche d'une goutte/bulle vers un solide nous aurons donc un dimple à l'apex de la goutte/bulle. Dans le cas de deux gouttes/bulles approchées l'une de l'autre, nous avons deux interfaces déformables. Deux dimples seront donc créés en regard l'un de l'autre.

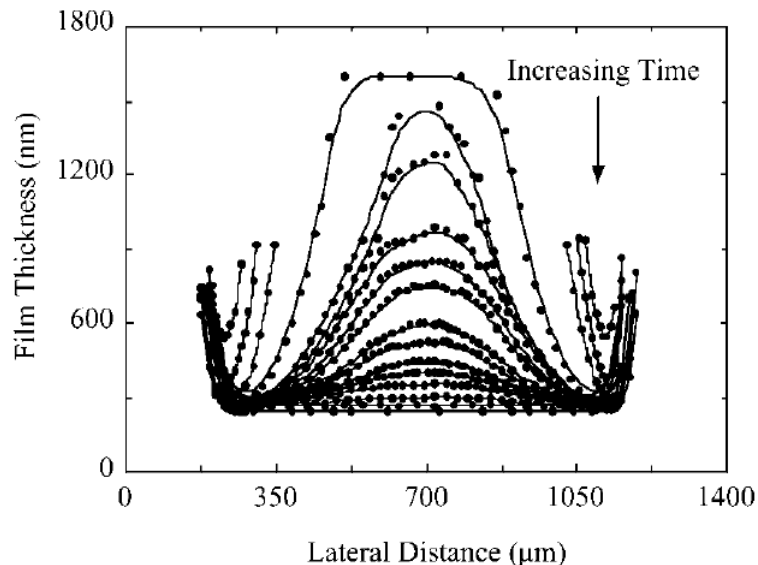
Dans notre cas, nous nous concentrons sur l'approche d'une goutte d'huile immergée dans l'eau vers une surface solide.

FIGURE 3 : Schéma de la structure dimple du film intercalé lorsqu'une goutte d'huile immergée dans un bain d'eau est approchée d'une surface solide



Sur la Figure 3 sont représentés : l'épaisseur au centre du film notée h_0 , épaisseur la plus grande du film ; l'épaisseur au niveau du col du dimple notée h_{min} , épaisseur la plus petite du film ; la distance radiale entre h_0 et h_{min} , ou rayon du dimple notée r_d .

FIGURE 4 : Evolution temporelle d'un film liquide intercalé entre une goutte et un solide. La structure « dimple » est au départ très marquée et relaxe au cours du temps vers un film plat d'épaisseur uniforme (Source : Goodall *et al.* [20])



Cette structure dimple est bien connue dans la littérature. [20–22] Son évolution temporelle a notamment fait l'objet de nombreuses études, un exemple de Goodall *et al.* [20] est représenté Figure 4.

FIGURE 5 : Schéma du dimple et du wimple (Source : Chan *et al.* [1])

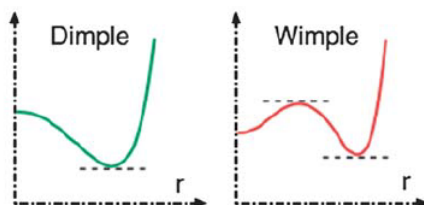
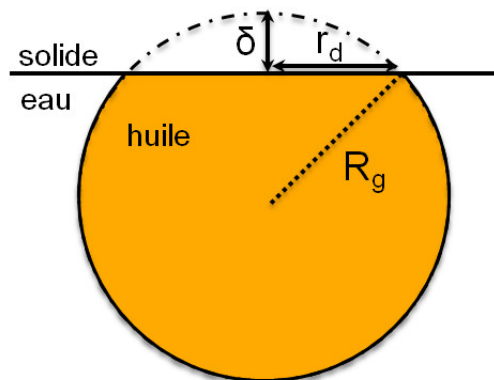


Fig. 3 Commonly observed shapes, dimple and wimple, of the interface of deformable drops and bubbles.

Dans certains cas, d'autres structures que le dimple peuvent se former. Ainsi Clasohm *et al.* [4] montrent que l'on peut former une structure wimple, schématisée sur la Figure 5, [1] lorsque l'on approche brusquement une goutte d'un solide alors que celle-ci en est déjà très proche. Cette structure est caractérisée par un centre encore plat, entouré par un anneau où le film est plus épais, on retrouve un second anneau en bordure correspondant au col mince. La structure du film évolue rapidement du wimple au dimple par la suite.

L'arrêt et le maintien de la goutte à une certaine distance de l'interface solide marquent le début de notre étude du drainage du film d'eau piégé entre la goutte et le solide. La forme initiale du dimple est déterminée par les conditions d'approche de la goutte : vitesse d'approche et distance goutte/interface solide au moment de l'arrêt. En effet, d'une part, plus la vitesse d'approche est grande, et plus le film est épais initialement. D'autre part, plus la goutte est écrasée contre le solide, plus le rayon du dimple r_d est grand (cf Figure 6). On définit la distance d'écrasement δ sur la Figure 6, qui caractérise la différence entre le rayon initial de la goutte et la distance entre le centre de la goutte et la surface solide. Expérimentalement, $\delta \ll R_g$, on peut donc faire l'approximation : $r_d^2 \approx 2R_g\delta$.

FIGURE 6 : Schéma de la goutte de rayon R_g écrasée contre la surface solide, la goutte forme un dimple de rayon r_d . L'écrasement de la goutte est caractérisée par δ , différence entre R_g et la distance entre le centre de la goutte et la surface solide

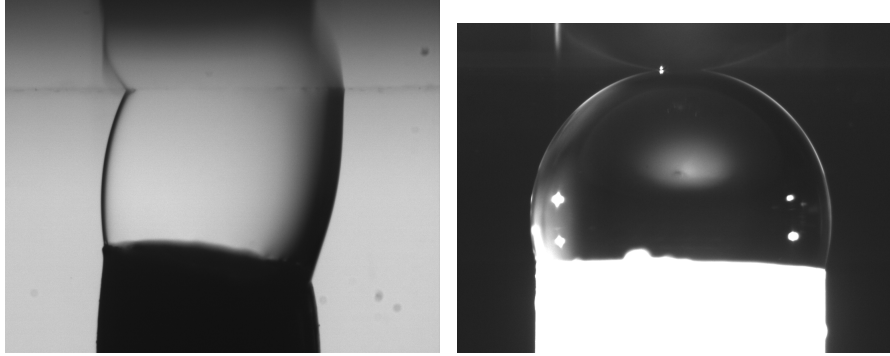


Une fois le dimple formé et l'approche de la goutte stoppée, la surpression dans la goutte d'huile provoque le drainage du film d'eau, jusqu'à un état d'équilibre. Nous allons par la suite expliciter cet état d'équilibre en fonction des pressions du système.

2 Généralités sur l'état d'équilibre du système

Après le drainage du film d'eau, le système atteint un état d'équilibre. Expérimentalement, deux cas de figures existent. Dans un premier cas, la goutte d'huile peut mouiller le verre (à gauche sur la Figure 7), ou bien un film d'eau stable peut perdurer entre la goutte et le verre (à droite sur la Figure 7). L'existence d'impuretés ou de zones hydrophobes sur le verre favorise le mouillage de la goutte d'huile sur le verre quelque soit la salinité de la solution aqueuse (à gauche sur la Figure 7).

FIGURE 7 : Etat d'équilibre du système goutte d'huile/eau/verre



gauche : goutte de dodécane dans l'eau pure.

droite : goutte de dodécane dans une solution aqueuse de NaCl à 10^{-4} mol/L .

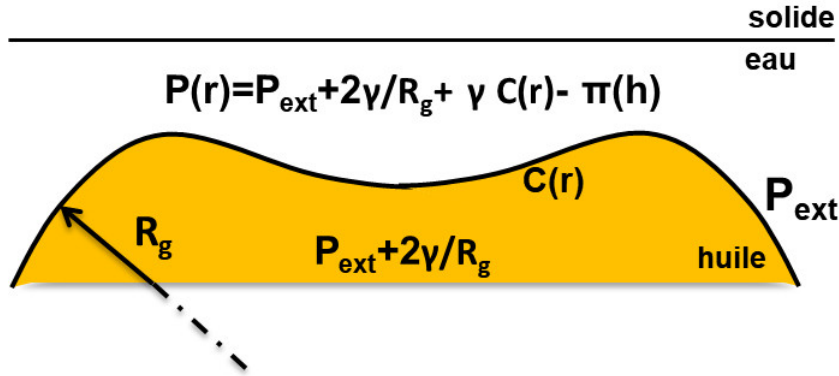
Dans le cas d'un « film d'eau stable » les différentes pressions en jeu s'équilibrent. Nous détaillons dans la suite la nature de ces pressions.

2.1 Définition des pressions du système

Comme schématisé dans la Figure 8, la surpression dans la goutte s'écrit grâce à la relation de Laplace : $P_{goutte} = P_{ext} + \frac{2\gamma}{R_g}$, avec P_{ext} la pression du bain d'eau, γ la tension interfaciale et R_g le rayon de courbure de la goutte. Par ailleurs, la surpression dans le film intercalé peut s'écrire grâce à la relation de Laplace en considérant l'interface eau/huile du dimple de courbure $C(r)$: $P(r) = P_{goutte} + \gamma C(r) = P_{ext} + \frac{2\gamma}{R_g} + \gamma C(r)$. Cependant, dans le cas d'un film suffisamment mince, les forces longue portée doivent être prises en compte. Elles sont décrites par la pression de disjonction $\Pi(h)$. Par convention, la pression de disjonction est positive quand les forces sont répulsives, et négative quand les forces sont attractives. La pression dans le film d'eau est alors :

$$P(r) = P_{ext} + \frac{2\gamma}{R_g} + \gamma C(r) - \Pi(h) \quad (1)$$

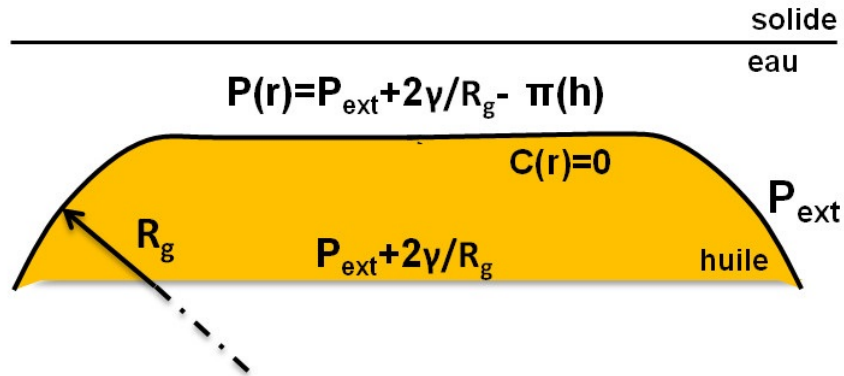
FIGURE 8 : Description des différentes pressions du système



avec $C(r)$ la courbure de l'interface eau/huile, γ la tension interfaciale eau/huile, R_g le rayon de la goutte, P_{ext} la pression du bain d'eau, et $\Pi(h)$ la pression de disjonction.

2.2 Etat d'équilibre et égalité de pressions

FIGURE 9 : Description des différentes pressions du système à l'équilibre



L'état d'équilibre dans le cadre de surfaces hydrophiles propres est bien compris dans la littérature et expliqué à de nombreuses reprises. [6,23] Dans le cas d'un film d'eau stable à l'équilibre, la pression du film d'eau est égale à la pression du bain (cf Figure 9) : $P = P_{ext}$. Comme le film d'eau est plat à l'équilibre, le terme de courbure de l'interface eau/huile est nul. Nous utilisons l'équation 1 pour écrire cet équilibre. :

$$P = P_{ext} \iff \frac{2\gamma}{R_g} - \Pi(h_{eq}) = 0$$

$$\Pi(h_{eq}) = \frac{2\gamma}{R_g}$$

où h_{eq} est l'épaisseur d'équilibre du film d'eau.

Un film d'eau homogène peut donc être observé à l'état d'équilibre s'il existe une épaisseur h_{eq} telle que la pression de disjonction dans le film égalise la surpression de la goutte. Si une telle épaisseur n'existe pas, alors la goutte mouille le solide.

La pression de disjonction joue donc un rôle majeur dans l'état d'équilibre. Nous allons par la suite décrire plus précisément la pression de disjonction et ses différentes composantes afin de savoir quels peuvent être les paramètres jouant un rôle sur l'évolution de ce système.

3 Pression de disjonction : Définition des différentes contributions

3.1 Définition de la pression de disjonction

La pression de disjonction résulte des interactions attractives ou répulsives existant entre deux interfaces. Il existe trois effets à prendre en compte : le terme électrostatique, le terme stérique, et le terme de Van der Waals. La pression de disjonction totale est la somme des trois effets distincts.

3.1.1 Terme électrostatique

La présence de charges sur au moins une interface résulte en une contribution électrostatique à la pression de disjonction. En effet, une interface chargée entraîne la présence de contre-ions à sa proximité afin d'assurer la neutralité locale du système. La pression de disjonction résulte de la pression de confinement des contre-ions. Elle dépend de la nature des charges à l'interface et de leur densité surfacique mais aussi de la force ionique de la solution aqueuse.

Dans notre cas expérimental, on sait que l'interface solide est chargée dans la mesure où le verre présente des fonctions silanols $SiOH$ en surface qui seront plus ou moins ionisées en fonction du pH. Le point isoélectrique du verre borosilicate étant de 3.6, [24] travailler à un pH supérieur entraîne l'ionisation des fonctions silanols en SiO^- . L'interface verre/eau est alors chargée négativement. Dans la littérature, on trouve une valeur pour le potentiel de surface pour du verre $\psi \sim -50 \text{ mV}$, [25] pour un pH de 5 dans l'eau pure. Cette valeur dépend évidemment du pH, mais aussi de la concentration en sel. En effet, le sel écrante les charges à l'interface et diminue cette valeur. Nous estimerons expérimentalement la valeur de ψ en fonction de la concentration en sel dans le Chapitre 3. Nous constaterons notamment que selon nos estimations, elle varie entre -55 et -25 mV .

En l'absence d'impureté, l'interface eau/huile est neutre. Cependant, Roger et Cabane [26] ont démontré que l'interface eau/hexadécane était chargée en raison de la présence d'acide gras. En effet, des traces d'acide oléique ont été mises en évidence, acide oléique qui migre à l'interface eau/huile pour être ionisé en oléate. Les huiles hexadécane et dodécane présentant des procédés de fabrication très similaires, nous pouvons donc faire raisonnablement l'hypothèse que le dodécane présente les mêmes impuretés. L'interface eau/dodécane est donc chargée négativement, tout comme l'interface eau/verre, à cause d'un faible pourcentage en impuretés.

La littérature donne un ordre de grandeur pour le potentiel de surface de l'interface eau/dodécane : pour un pH=6 et une solution de NaCl à $10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$, $\psi_{ow} \sim -58 \text{ mV}$. [27]

Pour estimer ψ_{ow} , une des techniques utilisées est l'application d'un champ électrique sur une émulsion de gouttes d'huile dans l'eau. La mobilité de ces gouttes est alors directement reliée à la charge de l'interface eau/huile, et donc au potentiel de surface ψ_{ow} . Roger et Cabane [26] ont estimé le potentiel de surface de l'interface eau/huile grâce à la mesure de la mobilité électrophorétique de gouttes d'hexadécane dans une solution aqueuse de NaCl. Ils trouvent une mobilité électrophorétique $\mu \sim -4.10^{-8} \text{ m}^2.V^{-1}.s^{-1}$ pour une solution aqueuse de NaCl à $10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ à un pH de 5.5. Par ailleurs la formule de Smoluchowski lie la mobilité électrophorétique μ avec le potentiel de surface ψ : $\mu = \frac{\varepsilon_r \varepsilon_0}{\eta} \psi$, où ε_r est la permittivité relative, ε_0 est la permittivité du vide et η la viscosité de l'eau. La formule de Smoluchowski donne : $\psi_{ow} \sim -56 \text{ mV}$. On peut supposer raisonnablement que la valeur du potentiel de surface pour une interface eau/dodécane est similaire à une interface eau/hexadécane.

Nous prendrons donc la valeur de $\psi_{ow} = -60 \text{ mV}$ pour le potentiel de surface à l'interface eau/dodécane.

Le système étudié présente donc deux interfaces chargées négativement avec des potentiels de surface asymétriques et supérieurs à $\frac{k_B T}{e}$.

Dans le cas de deux interfaces chargées de manière asymétriques, l'équation non linéaire de Boltzmann Poisson n'admet pas de solution analytique exacte. Cependant, une solution approchée a été établie dans la littérature (cf référence [23] et [28] p272). Pour obtenir cette équation, on fait l'hypothèse que le

potentiel au milieu du film ψ_m est le résultat de la somme des potentiels dus à chaque interface. De plus il s'agit d'une expression nécessitant des interactions faibles entre interfaces dans la mesure où ce potentiel ψ_m doit être petit. En effet, on doit pouvoir faire l'approximation $\frac{e\psi_m}{k_B T} \ll 1$, où e est la charge élémentaire, k_B la constante de Boltzmann et T la température. Ce qui implique $\psi_m \ll 25 \text{ mV}$. Cependant, nous ne disposons pas d'une meilleure expression pour décrire le terme électrostatique de la pression de disjonction. Il nous faudra donc garder en tête que cette expression donne uniquement une estimation de la pression de disjonction, et non des valeurs précises.

On peut alors écrire le terme électrostatique de la pression de disjonction pour une épaisseur h de film :

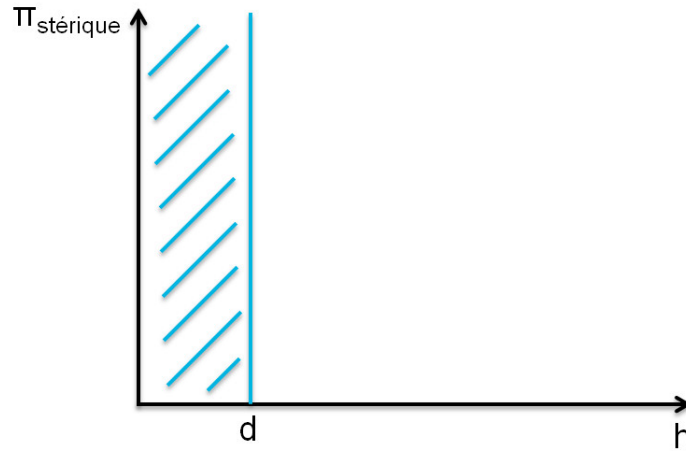
$$\Pi_{elec} = \left(64n_0 k_B T \tanh\left(\frac{e\psi_{ow}}{4k_B T}\right) \tanh\left(\frac{e\psi}{4k_B T}\right) \right) e^{-h/\lambda_D} \quad (2)$$

avec n_0 le nombre d'ions en solution par volume, k_B la constante de Boltzmann, T la température, e la charge élémentaire, ψ_{ow} le potentiel de surface à l'interface eau/huile, ψ le potentiel de surface à l'interface eau/verre, h l'épaisseur du film d'eau et λ_D la longueur de Debye. On note que la concentration en sel intervient à la fois sur n_0 , λ_D ainsi que sur les potentiels de surface ψ et ψ_{ow} .

On peut donc calculer numériquement l'évolution du terme électrostatique de la pression de disjonction en fonction de la concentration en sel et des potentiels de surface des interfaces eau/huile et eau/verre, à partir des équations 2 et 3.

3.1.2 Terme stérique

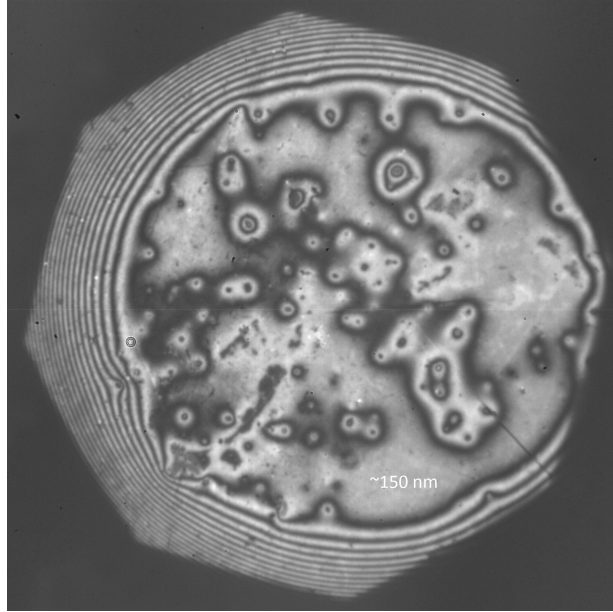
FIGURE 10 : Evolution du terme stérique de la pression de disjonction en fonction de l'épaisseur



La pression de disjonction stérique Π_{st} est utilisée pour décrire un encombrement stérique lié à la présence de polymères ou de particules dans le film. La pression de disjonction stérique est forcément répulsive et de l'ordre de grandeur de l'épaisseur de la couche de molécules (notée d) présente entre les deux interfaces, soit quelques nanomètres. Elle est représentée comme infinie pour $h \leq d$ et nulle pour $h > d$ (Figure 10).

On fait donc l'hypothèse que cette gêne stérique ne modifie que très peu les interactions électrostatiques et de Van der Waals. En effet, si le film est plus épais que l'ordre de grandeur des objets à l'origine de la répulsion stérique, la contribution du terme stérique est nul. En revanche lorsque le film est suffisamment mince pour ressentir cette répulsion stérique, la gêne stérique supprime les autres interactions (d'une centaine de Pascals ici).

FIGURE 11 : Stabilisation d'un film d'eau par du PEG adsorbé sur le verre



Dans le cas de l'adsorption de polymères à l'interface eau/solide, on peut en effet constater sur la Figure 11 que le film d'eau est stabilisé grâce à un polymère adsorbé, ici du PEG.

Le terme stérique intervient également lorsque des micelles, ou autres objets sphériques, sont présents en solution. En effet, ces objets peuvent former un empilement compact, c'est ce qu'on appelle la stratification. Cette stratification a été étudiée dans la littérature à travers la mesure de la pression de disjonction en fonction de l'épaisseur du film intercalé. [29] La fonction $\Pi(h)$ présente alors une structure en marches bien connue, représentée sur la Figure 12. En effet, lors de la création de l'empilement compact, on a dans le film intercalé un nombre de couches n d'objets sphériques. En augmentant la pression appliquée sur le film, on est capable d'évacuer une couche entière, on se retrouve alors avec un nombre de couches $n-1$. Lors de cette transition, la courbe $\Pi(h)$ présente un saut d'épaisseur caractéristique de la taille de l'objet. Dans le cas de micelles, on constate notamment que l'empilement compact est constitué de sphères de l'ordre de la dizaine de nanomètres (cf l'épaisseur de la marche sur la Figure 12), alors que les micelles font quelques nanomètres au plus. Cette taille correspond en fait à la micelle entourée d'une sphère d'hydratation dont l'épaisseur est liée à la longueur de Debye.

FIGURE 12 : Evolution de la pression de disjonction en présence de micelles

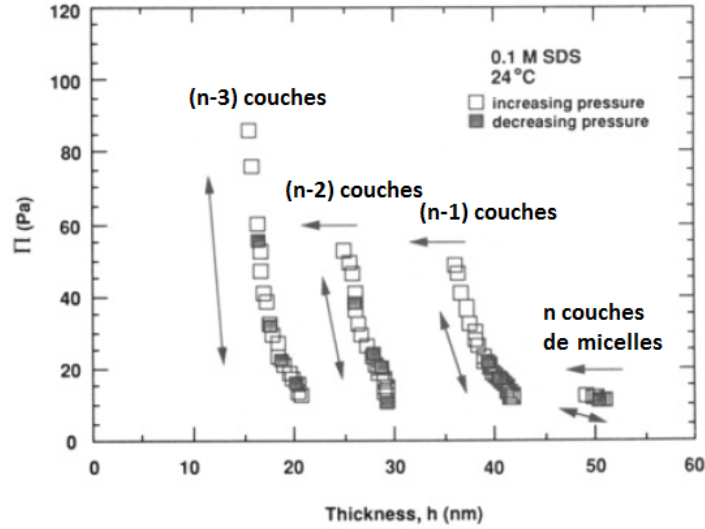
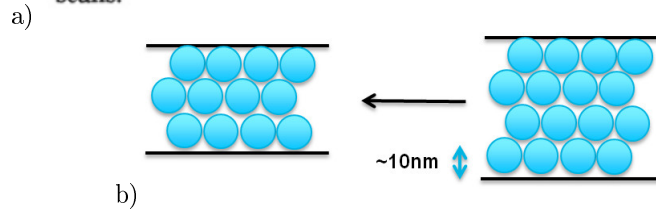


Figure 7. Disjoining pressure in the low pressure region of the 0.1 M SDS isotherm. Arrows indicate the direction of the pressure scans.



- a) Evolution de la pression de disjonction en fonction de l'épaisseur du film d'une solution aqueuse de 0.1 mol.L^{-1} de SDS dans le cas d'une stratification (Source : Bergeron et Radke [29]).
- b) Schéma de l'évolution d'un film stratifié soumis à une pression.

3.1.3 Terme de Van der Waals

Les interactions de Van der Waals entre les deux interfaces contribuent à la pression de disjonction. Pour deux interfaces planes, elle s'écrit :

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

où A^* est la constante de Hamaker et h l'épaisseur du film d'eau. Cette constante n'est pas tabulée dans le cas du système verre/eau/dodécane mais il est possible de l'estimer. On utilise pour cela la théorie de Lifshitz qui suppose l'additivité des effets de polarisabilité (cf référence [30] p 99-101) :

$$A^* = \frac{3}{4}k_B T \cdot \left(\frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_3}{\varepsilon_1 + \varepsilon_3} \right) \cdot \left(\frac{\varepsilon_2 - \varepsilon_3}{\varepsilon_2 + \varepsilon_3} \right) + \frac{3h_{Pl} \cdot \nu_e}{8\sqrt{2}} \cdot \frac{(n_1^2 - n_3^2)(n_2^2 - n_3^2)}{\sqrt{(n_1^2 + n_3^2)(n_2^2 + n_3^2)} \cdot (\sqrt{n_1^2 + n_3^2} + \sqrt{n_2^2 + n_3^2})} \quad (4)$$

où les indices 1, 2 et 3 correspondent respectivement au verre, au dodécane et à l'eau, n_i l'indice optique du milieu i (cf Tableau 5), $\nu_e = 3.0 \cdot 10^{15} \text{ Hz}$ est la fréquence d'absorption, ε_i la permittivité diélectrique du milieu i (cf Tableau 5), h_{Pl} la constante de Planck, k_B la constante de Boltzmann et T la température de travail.

TABLE 1 : Valeurs des indices optiques et permittivités

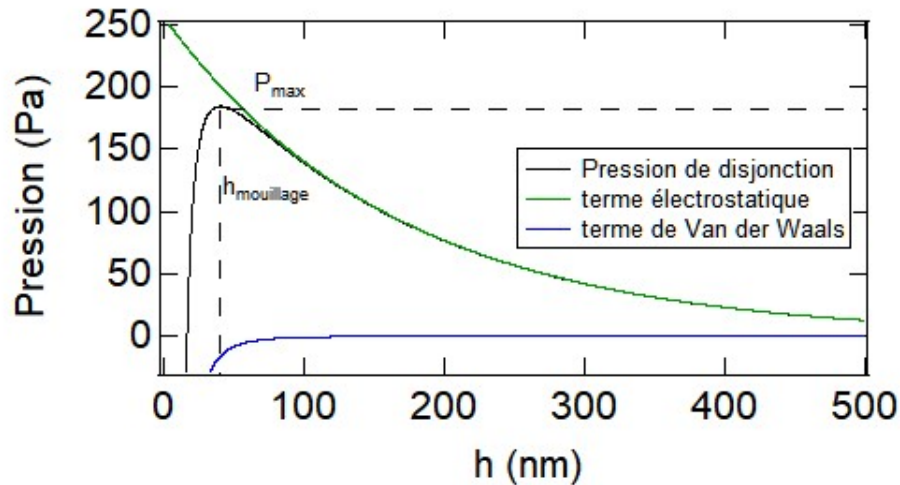
milieu	indice de réfraction	permittivité diélectrique
verre	1.52	3.8
eau	1.33	80
dodécane	1.4	2.01

On trouve $A^* = 2 \cdot 10^{-20} \text{ J}$, soit une valeur du même ordre de grandeur que la plupart des constantes de Hamaker tabulées.

Le fait que cette constante soit positive confirme que les forces de Van der Waals sont attractives dans notre cas.

À présent que la pression de disjonction a été définie plus précisément à travers ses trois composantes, nous pouvons nous intéresser aux termes dominants lors du drainage du film. Pour cela, nous nous intéressons à la pression de disjonction totale. Nous faisons l'hypothèse que les trois termes de la pression de disjonction sont additifs.

3.1.4 Pression de disjonction totale $\Pi = \Pi_{elec} + \Pi_{VdW}$

FIGURE 13 : Evolution de la pression de disjonction totale en fonction de l'épaisseur h 

Courbe calculée à partir des Equations 2 et 3 pour $\psi_{ow} = -60 \text{ mV}$, $\psi = -50 \text{ mV}$, $[NaCl] = 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$. P_{max} est la pression maximum atteinte par la courbe de la pression de disjonction Π en fonction de l'épaisseur. $h_{mouillage}$ est l'épaisseur correspondant à ce maximum : $P^{max} = \Pi(h_{mouillage})$.

Il est possible d'estimer l'évolution de la pression de disjonction à force ionique et potentiels de surfaces donnés à partir du calcul des termes de Van der Waals (Equation 3) et électrostatique (Equation 2). Il est clair sur la Figure 13 que le terme électrostatique domine largement le terme de Van der Waals des grandes épaisseurs jusqu'à l'épaisseur $h_{mouillage}$ pour laquelle la pression de disjonction atteint un

maximum, $P^{max} = \Pi(h_{mouillage} = 40\text{ nm}) = 185\text{ Pa}$ sur la Figure 13. En dessous de cette épaisseur, le film d'eau n'est plus stable et la goutte d'huile viendra mouiller la surface solide. Ainsi sur l'exemple donné Figure 13, on ne peut conserver un film d'eau stable en dessous de 40 nm .

Au vu de la gamme de pression utilisée (maximum 130 Pa) et de la gamme d'épaisseur explorée ($h > 10\text{ nm}$), le terme de Van der Waals pourra donc être négligé au profit du terme électrostatique. L'impact de la pression de disjonction sur le drainage ainsi que sur l'état d'équilibre se limitera donc au terme électrostatique en l'absence d'espèce susceptible de provoquer une répulsion stérique. On rappelle qu'en cas de répulsion stérique, ce terme dominera.

Dans la littérature, l'évolution de la pression de disjonction en fonction de l'épaisseur a été étudiée quantitativement, [3, 29, 31, 32] même si les études dans le cadre d'un film d'eau intercalé entre une goutte d'huile et une surface solide restent rares. En effet, à notre connaissance, aucune publication ne fait référence à ce système pour l'étude de la pression de disjonction en fonction de l'épaisseur. Quelques études se concentrent sur un film d'eau salée, [31] tandis que d'autres étudient l'impact des tensio-actifs sur $\Pi(h)$. [3, 29, 32]

Toutes ces études concernent la contribution des forces électrostatiques à la pression de disjonction. A notre connaissance, la contribution de Van der Waals n'a jamais été mesurée.

La littérature fait état de plusieurs types d'équilibre, en fonction des interactions en jeu.

D'une part, on trouve des cas de stabilisation par stratification. C'est à dire qu'en présence de petits objets sphériques (billes de silices, micelles), le drainage du film d'eau peut aboutir à un arrangement compact de ces objets dans le film d'eau. [29, 33–36] Cet équilibre dépend directement du terme de disjonction stérique, prédominant sur les termes électrostatiques et de Van der Waals.

D'autre part pour des films d'eau salée, la littérature met en évidence une dépendance de cette épaisseur d'équilibre avec la concentration en sel : plus la salinité augmente, et plus l'épaisseur d'équilibre diminue. [6, 20, 23] Cet équilibre dépend des interactions longue portée et donc du terme électrostatique, prédominant dans ce cas. En particulier, Hewitt *et al.* [23] font le lien avec l'évolution du potentiel de surface du verre, qui diminue lorsque la salinité augmente. L'ajout de sel va en effet écranter les charges aux interfaces. Ainsi, la portée des interactions électrostatiques diminue : les interfaces peuvent se rapprocher davantage. D'où la diminution de l'épaisseur d'équilibre avec le sel.

La pression de disjonction joue un rôle central dans la stabilité du film d'eau lorsqu'une goutte, ou une bulle, est écrasée contre une surface solide. En l'absence de polymère adsorbé et phénomènes de stratification, le terme électrostatique est dominant lors de l'établissement de l'équilibre. Ce terme est très sensible aux conditions expérimentales à savoir le pH, la charge interfaciale et la force ionique de la solution aqueuse.

L'impact du sel sur le terme électrostatique de la pression de disjonction est majeur, et bien compris dans la littérature. Nous allons à présent aborder l'impact des tensio-actifs sur le système. En effet, de par leur capacité à s'adsorber aux interfaces, les tensio-actifs modifient également le terme électrostatique de la pression de disjonction.

4 Impact des tensio-actifs sur le système

Dans cette section, nous nous intéressons au rôle joué par les tensio-actifs sur le système. En effet, de par leur capacité à s'adsorber aux deux interfaces, les tensio-actifs jouent un rôle majeur dans l'état d'équilibre du système, ainsi que lors du mouillage de l'huile sur le verre.

4.1 Adsorption des tensio-actifs à l'interface eau/solide

Si l'adsorption des tensio-actifs à l'interface eau/huile est connue, leur adsorption à l'interface solide a été moins étudiée en raison de la difficulté à mesurer une concentration surfacique sur une interface solide. Une des techniques pour mesurer l'adsorption de tensio-actifs à une interface solide est la suivante : une quantité connue de billes solides est placée dans un récipient que l'on remplit avec une solution de tensio-actif de concentration connue. Le tout est mélangé pendant plusieurs heures, puis le surnageant est récupéré. En titrant la quantité de tensio-actif restante dans le surnageant, il est possible de connaître la quantité de tensio-actif s'étant adsorbée à l'interface solide. [37, 38] Ces mesures restent cependant assez délicates et nécessitent d'utiliser des billes. Il n'est donc pas possible de mesurer directement l'adsorption des tensio-actifs sur notre surface en verre.

Certaines études sont menées à l'aide de calculs numériques. [39–44] Quant à la littérature sur l'étude expérimentale de cette adsorption à l'interface solide, elle reste assez limitée. [37, 40, 41, 45–53]

L'adsorption de tensio-actifs sur une surface solide dépend de nombreux paramètres : la nature des tensio-actifs, la nature de la surface solide, la température, le pH de la solution aqueuse, la concentration en électrolyte. Chaque isotherme d'adsorption est donc unique et spécifique, et il est difficile de prévoir l'adsorption d'un tensio-actif si un de ces paramètres est changé.

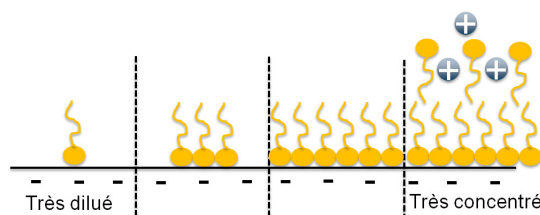
Nous nous concentrons ici sur les études concernant l'adsorption des tensio-actifs sur de la silice, menées à une température supérieure au point de Krafft, afin que les tensio-actifs soient solubles dans l'eau.

Nous trouvons dans la littérature des études expérimentales prouvant que n'importe quel tensio-actif, qu'il soit cationique, [37, 52, 54] anionique [49, 51, 54] ou neutre, [53, 54] est capable de s'adsorber sur la silice, [37, 49, 52–54] ou le quartz. [51]

Dans le cas de tensio-actifs non ioniques, l'interaction entre le tensio-actif adsorbé et le solide, souvent appelée liaison normale dans la littérature, est faible. L'adsorption s'effectue donc de préférence sous forme d'agrégats globulaires afin de maximiser les interactions hydrophobes entre les queues des tensio-actifs. Lorsque l'on est proche de la valeur de la concentration micellaire critique en solution, les agrégats globulaires en surface ont une taille similaire aux micelles en solution.

Dans la mesure où les tensio-actifs non ioniques ont tendance à se solubiliser dans l'eau et dans l'huile, nous nous intéresserons uniquement à des tensio-actifs ioniques, à savoir le TTAB (tensio-actif cationique) et le SDS (tensio-actif anionique) que nous avons utilisés dans notre étude.

FIGURE 14 : Représentation schématique des étapes d'adsorption d'un tensio-actif ionique sur un solide présentant une charge négative



De gauche à droite (augmentation de la concentration en solution du tensio-actif ionique) :

Adsorption individuelle de tensio-actifs / adsorption sous forme d'aggrégats / formation d'une monocouche / formation d'une bicouche asymétrique.

Dans le cas général d'un tensio-actif ionique, l'adsorption sur une interface solide se déroule en plusieurs étapes (cf Figure 14). En premier lieu, l'adsorption se fait de manière individuelle. L'adsorption d'un tensio-actif ionique sur une surface chargée se fait toujours par interaction électrostatique entre la tête polaire et le solide. Les tensio-actifs cationiques vont privilégier les sites chargés négativement, et inversement. La surface solide devient donc progressivement hydrophobe. Dans un second temps, l'adsorption de tensio-actifs va entraîner la formation d'aggrégats lamellaires. Si le solide est hétérogène, les aggrégats seront adsorbés sur des domaines iso-énergétiques. [45–47, 55] Le verre utilisé dans nos expériences pouvant être considéré comme une surface homogène, nous ne nous occuperons pas de cette problématique. Finalement, les aggrégats formés en surface finissent par se rejoindre et une monocouche est obtenue.

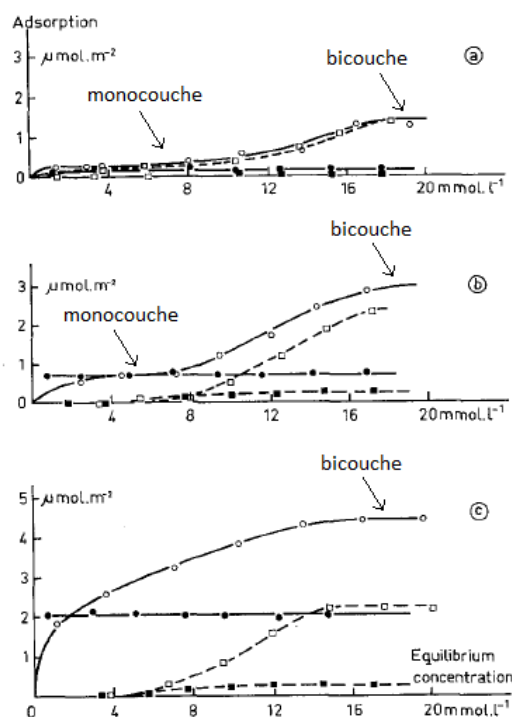
FIGURE 15 : Isotherme d'adsorption du DTAB sur la silice (Source : Bijsterbosch *et al.* [37])

FIG. 1. Adsorption isotherms of DTA⁺ and Br⁻ ions on Cab-O-Sil M5: (A) pH 8; (B) pH 9; and (C) pH 10; $\circ$ DTA⁺ in the absence of butanol; $\bullet$ DTA⁺ in 1 M butanol solution; $\square$ Br⁻ in the absence of butanol; and $\blacksquare$ Br⁻ in 1 M butanol solution.

Les flèches marquent les « marches » correspondant à la formation d'une monocouche et/ou d'une bicouche.

Lorsque la monocouche de tensio-actifs est complète, l'interface à l'origine hydrophile est complètement hydrophobe dans la mesure où les queues des tensio-actifs sont tournées vers la solution aqueuse. A plus forte concentration, la monocouche se transforme en une bi-couche. Cette transition peut-être du premier ordre, ou bien beaucoup plus douce (cf Figure 16). [37, 39]

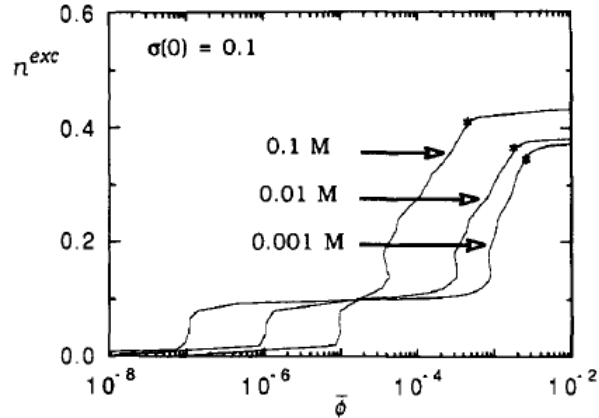
FIGURE 16 : Evolution de la transition monocouche-bicouche (Source : Bohmer *et al.* [39])

Figure 2. Adsorption isotherms of $A_{12}B_3$ on a surface with a fixed charge of 0.1 charge per lattice site at three salt concentrations. The interaction parameters are $\chi_{AW} = \chi_{AB} = \chi_{AC} = \chi_{AD} = 2$ and $\chi_{BS} = -10$ and the remaining χ -parameters are zero. The relative dielectric constants are $\epsilon_w = \epsilon_B = \epsilon_C = \epsilon_D = 80\epsilon_0$ and $\epsilon_A = 2\epsilon_0$. The lattice layers have a thickness, l , of 0.31 nm and the cross section is l^2 . The cmc's are indicated with an asterisk.

Avec la transformation de la monocouche en bi-couche, le solide redevient hydrophile puisque l'adsorption entre tensio-actifs s'effectue par interactions entre queues hydrophobes : la tête polaire est alors orientée vers la solution. La bicouche est asymétrique car les têtes sont plus espacées du côté de la solution. En effet, des contre-ions s'accumulent entre les têtes polaires de la couche supérieure, tandis que les contre-ions sont exclus de la couche adsorbée directement sur le solide (cf Figure 14).

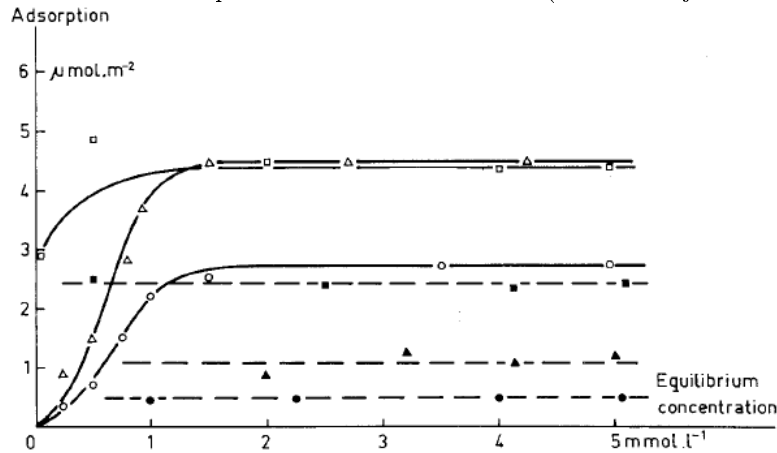
FIGURE 17 : Isotherme d'adsorption du CTAB sur la silice (Source : Bijsterbosch *et al.* [37])

FIG. 2. Adsorption isotherms of CTA^+ on Cab-O-Sil M5. $\circ$ pH 8 in the absence of butanol; $\triangle$ pH 9 in the absence of butanol; $\square$ pH 10 in the absence of butanol; $\bullet$ pH 8 in 1 M butanol solution; $\blacktriangle$ pH 9 in 1 M butanol solution; $\blacksquare$ pH 10 in 1 M butanol solution.

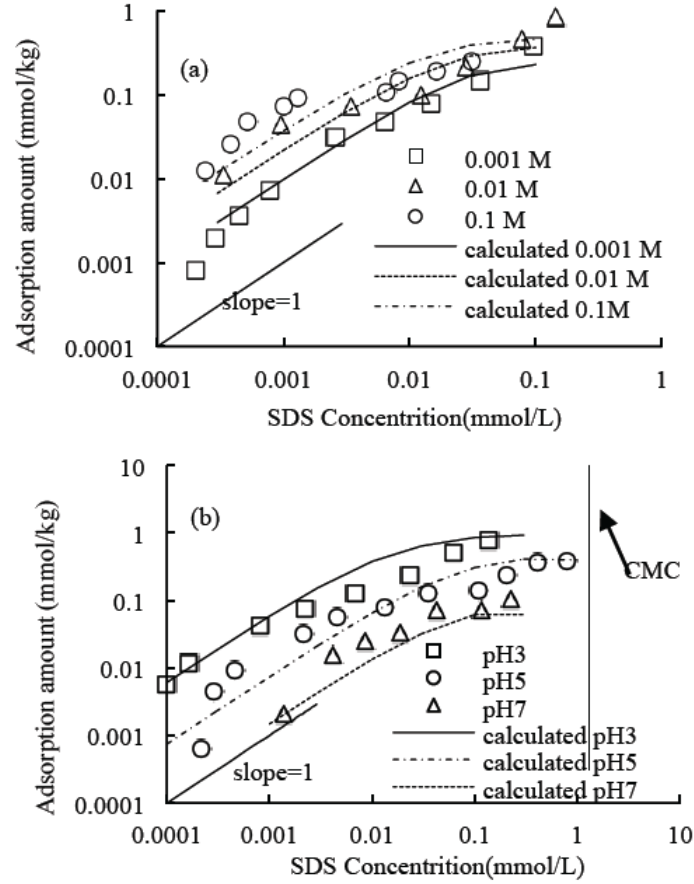
FIGURE 18 : Isothermes d'adsorption du SDS (Source : Li *et al.* [49])

Figure 1. Isotherms of SDS adsorption on silica (a) at pH 4.5 and different electrolyte concentrations and (b) at different pH values and the same NaCl concentration of 0.1mol/L.

Bohmer *et al.* [39] explicitent que l'isotherme d'adsorption d'un tensio-actif ionique va notamment dépendre : des interactions électrostatiques entre la tête polaire et la surface (dépend de la charge de surface), de l'attraction entre les queues (dépend de la taille des queues) et de la répulsion électrostatique entre les têtes polaires (dépend de la concentration en sel). Par ailleurs, la capacité d'adsorption augmente avec la charge de surface et la concentration en sel (cf Figures 15, 17 et 18). [37,49] En effet, en écrantant les charges entre tensio-actifs ou en augmentant la charge de surface, il est possible d'adsorber davantage de tensio-actifs. En revanche, Atkin *et al.* [56] affirment que la charge de surface (ie le pH) n'a pas d'influence notable sur les isothermes d'adsorption (cf Figure 19).

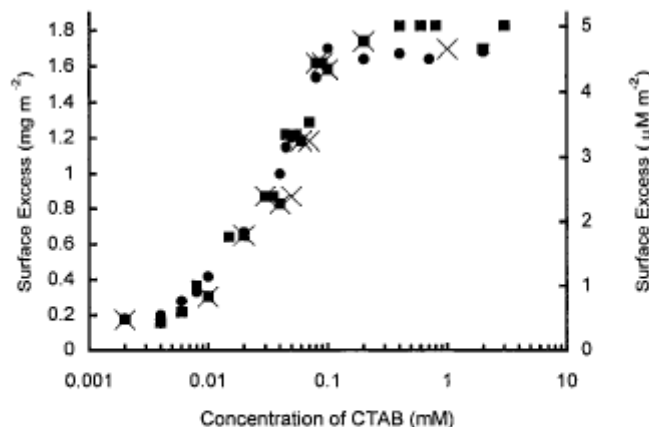
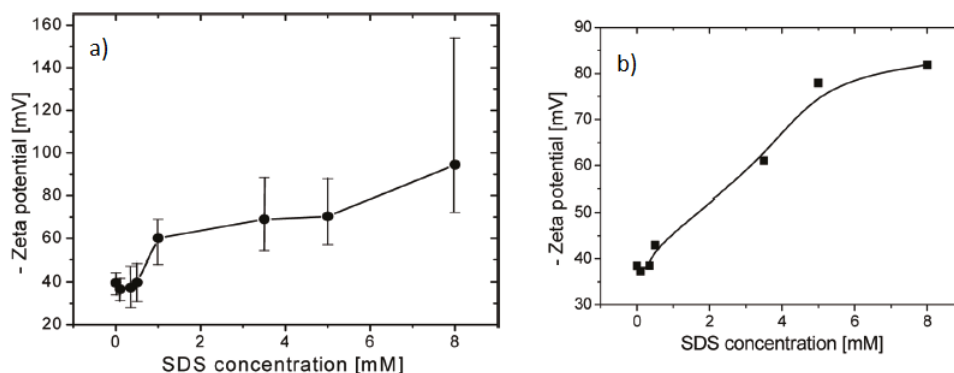
FIGURE 19 : Isotherme d'adsorption du CTAB (Source : Atkin *et al.* [56])

Figure 5. Surface excess of CTAB at the pyrogenic silica-solution interface versus concentration, for solutions of pH 6.5 (squares), pH 8.0 (circles), and pH 10.0 (crosses). The pH was adjusted using NaOH.

La littérature n'est donc pas très claire sur l'effet des différents paramètres : Atkin *et al.* et Bijsterbosch *et al.* sont en désaccord sur l'effet du pH sur l'isotherme d'adsorption d'un même tensio-actif. Le choix du solide étant légèrement différent, les résultats ne peuvent être comparés.

Dans le cas d'une surface homogène à charge constante, en présence d'une faible concentration en sel, l'isotherme d'adsorption présente "deux marches" (cf Figures 15 a et b). Le premier plateau correspond à la monocouche. A ce stade, la charge de surface est compensée par les tensio-actifs. Le deuxième plateau correspond à la bicouche asymétrique. En revanche, lorsque la concentration en sel est forte [39] ou la charge de surface trop grande (cf Figure 15 c), les deux marches s'estompent pour n'en former qu'une (cf Figures 15 c et 17) : pour l'effet du sel, Bohmer *et al.* [39] avancent que la répulsion entre les têtes polaires est tellement faible que la formation de la monocouche et de la bicouche sont quasiment confondues.

FIGURE 20 : Evolution du potentiel zeta de la silice en présence de SDS (Source : Ahualli *et al.* [54])

Caractérisation du potentiel zeta de billes de silices commerciales Levasil 300 par DLS (Figure a) et par SAXS (Figure b) en présence de SDS.

Nous nous intéressons à présent à l'adsorption du SDS, un tensio-actif anionique, sur une surface chargée négativement, la silice. En effet, le point isoélectrique de la silice est d'environ 2, [57, 58] la silice sera donc chargée négativement pour les études présentées ci-dessous.

L'adsorption du SDS sur la silice, ne présente qu'un plateau correspondant à la formation simultanée de la monocouche et de la bicouche (cf Figure 18). Li *et al.* [49] montrent que la concentration surfacique

de SDS sur la silice augmente avec la concentration de celui-ci de manière douce (cf Figure 18) jusqu'à atteindre un plateau à la concentration micellaire critique (environ 0.1 mmol.kg^{-1} pour un pH de 5 et une concentration en électrolyte de $10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$). Par ailleurs, Ahualli *et al.* [54] prouvent que l'adsorption du SDS sur la silice augmente la charge effective négative, ainsi que le potentiel zeta de la silice (cf Figure 20) dès que la concentration en SDS est supérieure à $10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$. Les auteurs avancent que l'adsorption du SDS, anionique, sur la silice chargée négativement peut s'expliquer car les interactions entre le SDS et la silice sont partiellement électrostatiques. D'une manière générale, les auteurs [49, 54] affirment que l'adsorption du SDS sur une surface chargée négativement est facilitée par l'écrantage des charges avec le sel.

Nous savons donc pour nos expériences qu'en s'adsorbant, le SDS modifie notablement la charge de surface de la silice, et donc a fortiori celle du verre.

Dans notre système nous considérons deux tensio-actifs ioniques : un tensio-actif anionique, le SDS, ainsi qu'un tensio-actif cationique, le TTAB. Nous rappelons que les Figures 15, 17 et 18 montrent que le CTAB, le DTAB et le SDS s'adsorbent sur la silice. Nous pouvons donc en conclure que le TTAB et le SDS s'adsorbent sur le verre borosilicate. Malheureusement, nous n'avons pu trouver d'isotherme d'adsorption pour le TTAB et le SDS dans nos conditions expérimentales, à savoir à un pH 5, sur du verre borosilicate et avec une concentration en électrolyte de l'ordre de $10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$. Nous avons en effet fait le choix d'étudier le film d'eau intercalé à un même pH pour les solutions de tensio-actifs ou bien pour les solutions d'électrolyte, à savoir le pH de l'eau déionisée $pH = 5$. En effet, rajouter un tampon pour ajuster le pH de manière précise ne nous aurait pas permis d'étudier l'impact de la longueur de Debye sur le drainage et l'équilibre du film.

Si nous avons la certitude que le SDS et le TTAB s'adsorbent sur le verre, nous ne sommes pas capable de dire si les isothermes d'adsorption présentent une ou deux marches. Il faudrait pour cela des études présentant exactement les mêmes paramètres que nous.

Nous avons vu que les problèmes d'adsorption d'un tensio-actif sur une surface solide sont complexes et très spécifiques, même si le phénomène est compris dans les grandes lignes. Dans le cas de la silice, il a été montré que tous les types de tensio-actifs (non ionique, cationique, anionique) peuvent s'adsorber dans une certaine mesure. Les isothermes d'adsorption peuvent présenter une ou deux marches en fonction des conditions physico-chimiques du système. Il est impossible de connaître avec précision l'isotherme d'adsorption de ces tensio-actifs ioniques sur notre verre borosilicate, mais la littérature nous permet d'affirmer qu'une adsorption significative se fait à l'interface solide.

Ces adsorptions vont modifier l'état de surface du solide ainsi que sa charge globale. Le terme électrostatique de la pression de disjonction, fondamental dans l'équilibre du système, se trouve donc affecté par la présence de tensio-actifs.

4.2 Modification de l'état d'équilibre par les tensio-actifs

Nous avons vu que l'état d'équilibre résulte d'un équilibre entre la surpression dans la goutte d'huile et la pression de disjonction dans le film d'eau intercalé. L'impact du sel a été étudié à de nombreuses reprises dans la littérature. En revanche, l'étude de l'impact des tensio-actifs sur l'équilibre du système est plus rare. Malgré tout, la littérature montre que l'ajout de tensio-actifs dans la solution aqueuse, qu'ils soient ioniques [19, 59] ou non ioniques, [7] peut modifier complètement l'état d'équilibre du système. Nous allons présenter les résultats majeurs de la littérature à cet égard.

FIGURE 21 : Images vues de dessus de la formation d'un « film noir » intercalé entre une goutte d'huile et une surface hydrophobe en présence de CTAB, $[CTAB] = 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$. (Source : Goodall *et al.* [19])

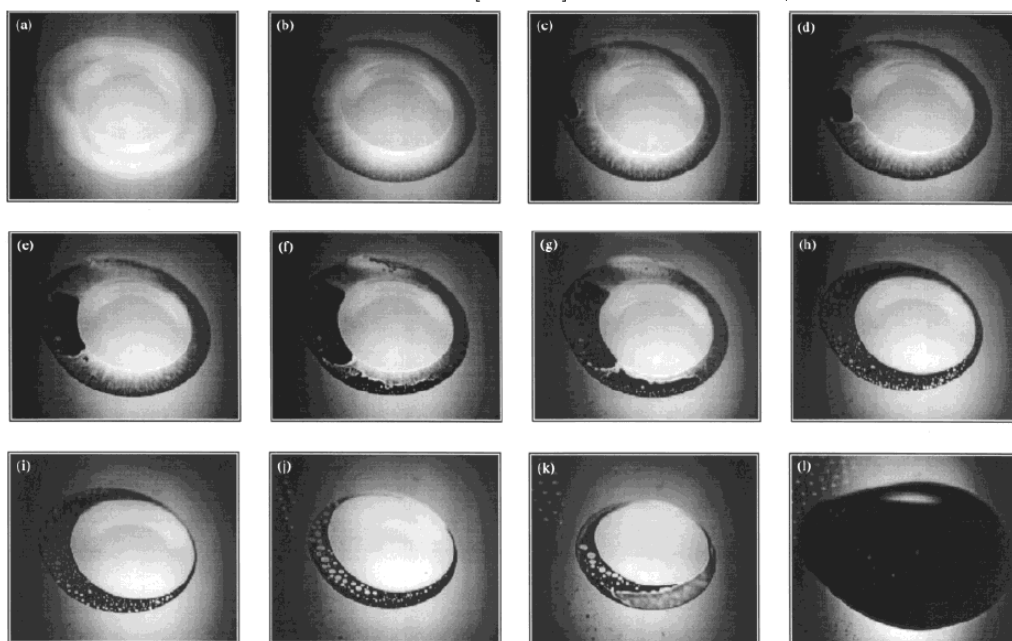


Figure 1. Unpolarized images of a squalene droplet approaching a hydrophobic silica surface in a continuous aqueous medium of 10^{-3} M CTAB at a background electrolyte concentration of 10^{-3} M NaCl: (a) 9, (b) 35, (c) 50, (d) 55, (e) 64, (f) 70, (g) 72, (h) 85, (i) 90, (j) 141, (k) 214, (l) 260 min. The length of each the image in the horizontal direction is 5.87 mm; the length in the vertical direction is 4.94 mm.

Images vues de dessus du drainage d'un dimple en présence de CTAB. On assiste au collapse du col mince (formation d'un film noir).

On constate dans la littérature que l'ajout d'un tensio-actif dans la solution aqueuse à une concentration supérieure à sa concentration micellaire critique permet de stabiliser le film d'eau, y compris si la surface solide est hydrophobe [19]. Les auteurs expliquent cette stabilisation par l'adsorption du CTAB en bicouches sur les deux interfaces. Les interfaces étant alors toutes deux chargées positivement, une répulsion électrostatique stabilise le film. Les auteurs observent en effet la formation d'un film noir (film d'eau nanométrique) suite au collapse du film d'eau (cf Figure 21). Ce film noir correspondrait à la bicouche de CTAB. Ce phénomène d'effondrement pourrait également évoquer une stratification. [29] Sans mesure précise de l'épaisseur du film effondré, il est difficile de conclure sur la nature du CTAB présent entre les interfaces.

En revanche, une concentration en tensio-actif cationique inférieure à la concentration micellaire critique peut provoquer l'effet inverse à savoir la déstabilisation du film d'eau, [59] et ce, y compris si la surface est hydrophile. Les auteurs expliquent ce phénomène par une inversion de la charge à l'interface eau/huile. En effet, en l'absence de tensio-actif, Roger *et al.* [26] ont montré que des acides gras sont présents dans l'huile et sont capables de se placer à l'interface eau/huile. Le contact de ces acides gras avec l'eau provoque leur ionisation, l'interface eau/huile se trouve alors chargée négativement. Cependant, en présence de tensio-actifs dans la solution aqueuse, une compétition s'opère entre les acides gras, présents en quantité limitée, et le tensio-actif de la solution aqueuse. Avec du tensio-actif cationique dans l'eau, on peut donc privilégier l'adsorption de cations à l'interface eau/huile et inverser la charge initiale de l'interface eau/huile. La surface solide présentant une charge globale négative, les interactions entre interfaces résulteraient alors en une attraction de la goutte et du solide, d'où la déstabilisation du film.

Enfin, si le film d'eau intercalé entre l'huile et une surface hydrophile n'est pas déstabilisé par l'ajout d'un tensio-actif non ionique à une concentration inférieure à la concentration micellaire critique, l'état d'équilibre est tout de même impacté. En effet, l'ajout de C12E5, tensio-actif non ionique, diminue l'épaisseur du film d'eau à l'équilibre. [7] Les auteurs invoquent l'adsorption du tensio-actif à l'interface eau/huile qui limite alors la capacité d'adsorption des acides gras présents dans l'huile. Or c'est l'adsorption des acides gras à l'interface eau/huile qui est responsable de la charge négative à l'interface. La

répulsion électrostatique se trouve alors réduite par la présence de C12E5, d'où une épaisseur d'équilibre plus faible.

La littérature nous permet de confirmer l'impact notable des tensio-actifs sur la stabilité du film d'eau et son épaisseur à l'équilibre. Cependant, ce n'est pas leur seul effet. En effet, de par leur adsorption aux interfaces eau/huile et eau/verre, les tensio-actifs peuvent également modifier la dynamique de mouillage de l'huile sur le verre.

4.3 Impact des tensio-actifs sur le mouillage du solide

Dans la littérature, de nombreux problèmes de mouillage d'un solide par une solution de tensio-actifs sont traités. [60–64] Cependant, la majorité de la littérature traite du phénomène de superspreading (super étalement). [65] Le super étalement est la capacité d'un liquide à s'étaler très rapidement, y compris sur des substrats réputés difficilement mouillables. Les raisons de ce phénomène sont largement discutées dans la littérature, mais son origine n'est pas déterminée.

A notre connaissance, il existe très peu d'articles traitant du mouillage d'une goutte d'huile immergée dans une solution aqueuse de tensio-actifs sur une surface solide. En effet, notre système se distingue dans la mesure où l'huile vient mouiller un solide sur lequel des tensio-actifs contenus initialement dans la solution aqueuse se sont préadsorbés aux interfaces. Ce système est très différent de toute la littérature concernant le mouillage d'un solide avec une solution aqueuse contenant des tensio-actifs.

Le seul article de notre connaissance à traiter du problème de mouillage d'une goutte d'huile immergée dans une solution aqueuse de tensio-actif sur une surface hydrophile est celui de Gee *et al.* [59] Ils remarquent que la dynamique de mouillage n'est pas la même suivant la concentration en CTAB, un tensio-actif cationique. En effet, lorsque la concentration est trop faible, ils constatent qu'un film d'eau conséquent reste piégé car le col mince mouille très rapidement le solide. Le centre du dimple n'a pas le temps de drainer et reste donc piégé. En revanche, avec une concentration plus importante de CTAB, le film démouille de manière plus conventionnelle et l'eau est correctement évacuée de l'interstice huile/solide.

Pour expliquer la localisation du mouillage de la goutte sur le solide au col mince, Gee *et al.* avancent une migration au cours du drainage du film d'eau des tensio-actifs à l'interface eau/huile vers les zones où l'épaisseur du film d'eau est la plus faible, c'est-à-dire au niveau du col mince. En effet, selon les auteurs, les tensio-actifs cationiques minimisent ainsi la distance à la surface solide chargée négativement. Ce phénomène serait évité avec une concentration en tensio-actif suffisante dans la mesure où ce dernier serait alors présent de manière homogène à l'interface.

D'autres auteurs ont traité du mouillage d'un solide préalablement mouillé avec une solution de tensio-actifs : Penfold *et al.* [66]. Ces auteurs étudient ainsi la mouillabilité à l'eau d'un substrat prétraité par l'adsorption de tensio-actifs. Deux solides sont comparés, le cas d'un solide présentant une monocouche en surface ainsi qu'un solide présentant des multicouches. Ces multicouches, obtenues grâce à l'action d'ions multivalents, permettent un mouillage à l'eau beaucoup plus important.

La présence de tensio-actifs à l'interface solide peut donc modifier le mouillage d'un solide. Cependant, à notre connaissance, la littérature est assez pauvre concernant notre système : mouillage d'une goutte d'huile immergée dans une solution aqueuse de tensio-actifs sur une surface solide.

Nous avons pu présenter l'état de l'art concernant l'état d'équilibre en général : égalité entre la suppression de la goutte et la pression de disjonction, impact du sel et des tensio-actifs sur la stabilité du film. Nous avons également pu constater que les tensio-actifs modifient la dynamique de mouillage

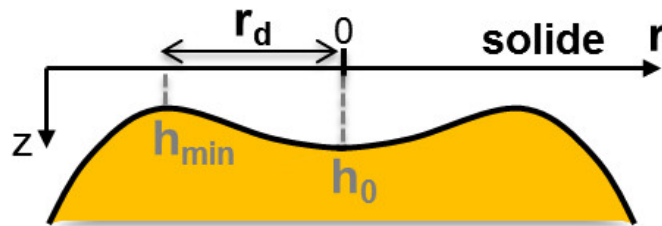
de l'huile sur le verre. Nous allons à présent nous pencher sur le drainage du film d'eau nécessaire pour atteindre cet état d'équilibre. Nous aborderons en particulier l'approximation de lubrification ainsi que les descriptions quantitatives du drainage déjà faites dans la littérature.

5 Drainage du film mince intercalé entre une goutte d'huile et une surface en verre

La dynamique de drainage du film d'eau est décrite dans le cadre de l'approximation de lubrification. Nous allons redémontrer que cette approximation est vérifiée dans notre cas. Nous présenterons ensuite l'équation permettant de décrire le drainage dans le cas général. Enfin, nous présenterons les résultats de la littérature à propos du drainage de films minces intercalés de solutions salées. Nous aborderons en particulier l'approximation « film épais » permettant de négliger la pression de disjonction devant la pression capillaire. Nous montrerons également que le rôle de la pression de disjonction sur le drainage a été mis en évidence qualitativement.

5.1 Equation de Navier-Stokes dans l'approximation de lubrification

FIGURE 22 : Schéma de la structure dimple du film intercalé lorsqu'une goutte d'huile est approchée d'une surface solide à travers un bain liquide d'eau



Nous nous intéressons à la description du drainage d'un film liquide piégé entre une goutte et une surface solide plane dans le cas général. Le film liquide est considéré comme Newtonien et incompressible. L'évolution spatiale et temporelle du film liquide peut être décrite dans le cadre de l'approximation de lubrification :

$$\begin{cases} \frac{\partial P}{\partial r} = \eta \frac{\partial^2 v_r}{\partial z^2} \\ \frac{\partial P}{\partial z} = 0 \end{cases} \quad (5)$$

Avec $\vec{v}$ le champ de vitesse de l'eau dans le film, v_r sa composante radiale et P le champ de surpression du film par rapport au bain d'eau.

Nous allons ci-dessous vérifier les hypothèses suivantes afin de valider que l'approximation de lubrification est valable pour notre système :

- le champ de vitesse $\vec{v}$ peut se réduire à la composante radiale v_r
- $Re \ll 1$, ie la composante inertielle est négligeable devant la composante visqueuse
- $St \ll 1$, ie la composante instationnaire est négligeable devant la composante visqueuse
- pression hydrostatique négligeable devant la pression du film

Tout d'abord, l'incompressibilité du film d'eau, $\text{div } \vec{v} = 0$, se traduit par $\frac{1}{r} \frac{\partial r v}{\partial r} + \frac{\partial v}{\partial z} = 0$. En ordre de grandeur, on peut traduire l'incompressibilité par : $\frac{v_r}{r_d} \sim \frac{-v_z}{h}$. Or la géométrie de notre système permet d'écrire que $h \ll r_d$, en effet, tandis que l'épaisseur du film h est de l'ordre du micron au maximum, le rayon du dimple r_d est de l'ordre de $100 \mu\text{m}$. On en conclut que l'écoulement de l'eau dans le film mince est parallèle ($v_r \gg v_z$) : la vitesse $\vec{v}$ peut être décrite uniquement par sa composante radiale.

Le nombre de Reynolds s'exprime ainsi : $Re = \frac{\rho v_r h^2}{\eta r_d}$. La vitesse v_r peut être expérimentalement estimée par $v_r \sim \frac{r_d}{h} v_z \sim \frac{r_d}{h} \frac{\partial h}{\partial t}$. On obtient donc $Re \sim \frac{\rho h}{\eta} \frac{\partial h}{\partial t}$. Expérimentalement, on mesure un ordre de grandeur pour la vitesse d'amincissement $\frac{\partial h}{\partial t} \sim 10^{-9} \text{ m.s}^{-1}$. Le film étant micrométrique au maximum, on trouve un ordre de grandeur pour le nombre de Reynolds très inférieur à 1 : $Re \sim 10^{-9} \ll 1$. Le terme inertiel est donc négligeable devant le terme visqueux.

Par ailleurs, nous pouvons écrire le nombre de Stokes qui compare le terme instationnaire au terme visqueux. En effet, le terme instationnaire $\frac{\partial \vec{v}}{\partial t}$ peut être estimé en ordre de grandeur par $\frac{v_r}{\tau} \sim \frac{v_r}{h} \frac{\partial h}{\partial t}$. Ainsi, $St = \frac{v_r}{h} \frac{\partial h}{\partial t} \frac{\rho h^2}{\eta v_r}$. Ainsi, comme $St = \frac{\rho h}{\eta} \frac{\partial h}{\partial t} \sim 10^{-9} \text{ m/s} \ll 1$, le terme instationnaire est également négligeable devant le terme visqueux.

On peut comparer la pression hydrostatique subie par l'interface eau/huile à la pression capillaire issue de la suppression de la goutte ($\Delta P_{goutte} \geq 10 \text{ Pa}$). Cette pression hydrostatique est dépendante de l'épaisseur du film h , or expérimentalement $h \lesssim 1 \mu\text{m}$. La pression hydrostatique étant égale à ρgh , elle vaut au maximum 10^{-2} Pa . On peut donc conclure que l'impact de la gravité sur notre système est négligeable par rapport aux autres forces entrant en jeu.

L'équation de Navier Stokes est donc étudiée dans le cas quasi-statique d'un écoulement parallèle ($\vec{v}$ radial), le terme visqueux prédominant sur le terme inertiel : il s'agit de l'approximation de lubrification. L'équation de Navier Stokes en lubrification (Eq. 5) montre que l'ensemble de la dynamique du système est contrôlée par le champ de pression du film d'eau.

Le problème étant quasi-statique, on résoudra l'équation spatiale à un instant t , pour un flux donné, flux dépendant directement de la vitesse d'amincissement du film $\frac{dh}{dt}$ à un instant donné.

5.2 Equation décrivant le drainage pour un film d'eau

Dans le cadre de l'approximation de lubrification, le profil de vitesse est parabolique, et en écrivant les conditions aux limites aux interfaces solide/eau ($z = 0$) et eau/huile ($z = h$), on peut obtenir le champ de vitesse. Cependant, si la condition à l'interface eau/solide est claire $v_r(z = 0) = 0$, la condition à l'interface eau/huile est davantage discutable (cf Section 2.1, Chapitre 3). En effet, d'un point de vue théorique, on s'attend à avoir une interface eau/huile mobile, avec continuité des contraintes tangentielles de part et d'autre de l'interface. Cependant, dans la littérature, des comparaisons entre calculs numériques et expériences montrent que l'interface se comporte davantage comme une interface immobile. La condition aux limites à l'interface eau/huile n'étant pas très claire, certains auteurs [21, 67] introduisent un paramètre β pour décrire cette condition :

$$v_r(r, z) = A(r) z (z - \beta h(r)) \text{ où } A \text{ est positif}$$

Ce paramètre β est compris entre 1 (condition aux limites $v_r(z = h) = 0$, interface « liquide/solide ») et 2 (condition aux limites $\eta_{liq1} \frac{\partial v_r}{\partial r}(h^-) = \eta_{liq2} \frac{\partial v_r}{\partial r}(h^+)$, interface « liquide/liquide »). A priori, les études menées dans la littérature donnent $\beta = 1$, [1, 68, 69] en effet la présence d'impuretés dans le système permet un effet Marangoni à l'interface eau/huile qui immobilise l'interface.

Le terme $A(r)$ dépend du débit local $q(r)$: $q(r) = \int_0^h v_r(z) dz = A(r) h(r)^3 \frac{(2-3\beta)}{6}$. Le profil de vitesse parabolique s'écrit donc dans le cas général :

$$v_r(r, z) = \frac{6q(r)}{(3\beta - 2)} \frac{z(\beta h(r) - z)}{h(r)^3} \quad (6)$$

D'autre part, on rappelle que la pression s'écrit de manière générale (Expression 1) : $P(r) = P_{ext} + \frac{2\gamma}{R_g} + \gamma C(r) - \Pi(h)$. Avec P_{ext} la pression à l'extérieur du film, γ la tension interfaciale eau/huile, R_g le rayon de courbure de la goutte et $\Pi(h)$ la pression de disjonction du film d'épaisseur h .

On peut écrire la courbure de l'interface eau/huile $C(r)$ en fonction des dérivées spatiales de h :

$$P(r) = P_{ext} - \gamma \left(\frac{\partial_{r,r} h}{(1 + (\partial_r h)^2)^{3/2}} + \frac{\partial_r h}{r \sqrt{1 + (\partial_r h)^2}} \right) + \frac{2\gamma}{R_g} - \Pi(h) \quad (7)$$

Avec $\partial_{r,r}h = \frac{\partial^2 h}{\partial r^2}$, $\partial_r h = \frac{\partial h}{\partial r}$.

Le terme $\frac{\partial h}{\partial r}$ étant négligeable devant 1 de par la géométrie du système, la pression de Laplace générale peut être exprimée avec la formule suivante :

$$P_{Lap} = -\gamma \left(\frac{\partial^2 h}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial h}{\partial r} \right) + \frac{2\gamma}{R_g} \quad (8)$$

Finalement en combinant les équations 5,7 et 8, on obtient :

$$\frac{\partial}{\partial r} \left(\gamma \left(\frac{\partial^2 h}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial h}{\partial r} \right) + \Pi(h) \right) - \frac{12}{(3\beta - 2)} \frac{\eta q}{h^3} = 0 \quad (9)$$

L'équation 9 met en avant les différents effets en jeu lors du drainage du film : la dissipation visqueuse, la pression capillaire ainsi que la pression de disjonction.

Par ailleurs, le liquide intercalé étant supposé incompressible, le débit local peut s'écrire grâce à la conservation de la masse en coordonnées cylindriques :

$$\frac{\partial r q}{\partial r} = -r \frac{\partial h}{\partial t}. \quad (10)$$

Le débit q dépend donc de l'évolution temporelle de l'épaisseur du film : $q = -\frac{1}{r} \int_0^r dr' r' \frac{\partial h(r')}{\partial t}$. Ainsi la dépendance temporelle de h est implicite dans l'équation 9. Il est possible d'écrire une équation spatio-temporelle générale dépendant de l'épaisseur h du film :

$$\frac{\partial}{\partial r} \left(\gamma \left(\frac{\partial^2 h}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial h}{\partial r} \right) + \Pi(h) \right) + \frac{12}{(3\beta - 2)} \frac{\eta}{h^3} \left(\frac{1}{r} \int_0^r dr' r' \frac{\partial h(r')}{\partial t} \right) = 0 \quad (11)$$

L'équation 11 permet de décrire l'évolution spatiale et temporelle du film d'eau. Elle n'est pas soluble analytiquement, mais peut être étudiée via des calculs numériques. [67] Grâce à certaines approximations permettant de simplifier l'équation, il est malgré tout possible d'en déduire des lois analytiques simples.

5.3 Drainage du film intercalé : Cas d'un film « épais »

Tant que le film est suffisamment épais, la pression de disjonction est négligeable devant la pression capillaire $\Pi \ll \gamma C(r)$: le drainage est entièrement contrôlé par le gradient de pression capillaire et est couramment nommé dans la littérature « régime hydrodynamique » afin de souligner que la pression de disjonction n'intervient pas. Expérimentalement, ce régime a été remarqué [6] : l'étude de la vitesse de drainage en fonction de la concentration en sel montre que le drainage est indépendant de la pression de disjonction.

Dans la littérature, quelques auteurs ont étudié le cas simplifié du film « épais », à savoir un film dont l'épaisseur permet de négliger la pression de disjonction devant la pression capillaire.

Les auteurs Hartland et Robinson [70] ainsi que Frankel et Mysels [21] modélisent le début du drainage des épaisseurs au centre h_0 et au col h_{min} par des lois de puissance. Tous deux sont d'accord sur les lois analytiques, à un préfacteur numérique près. En effet ce préfacteur numérique dépend des hypothèses.

Frankel et Mysels supposent que la dissipation est localisée au niveau du col mince et résolvent numériquement l'équation différentielle qui en découle. D'autre part, en plus de la localisation de la dissipation visqueuse au col mince, Hartland et Robinson ont supposé que la structure du dimple pouvait être représentée par deux paraboles : une au centre de rayon de courbure variable et une au col mince de rayon de courbure constant. Cette hypothèse leur permet d'éviter de passer par une solution numérique et de résoudre l'ensemble du problème de manière analytique. Cependant, la modélisation du dimple par deux paraboles n'est pas optimale dans la mesure où cette modélisation ne permet pas de décrire la chute de pression au niveau du col mince.

Lois proposées par Frankel et Mysels, [21] pour une interface liquide/liquide immobile :

$$\begin{cases} h_0(t) = 0.44 \left(\frac{\eta r_d^6}{\gamma R_g} \right)^{1/4} & t^{-1/4} \\ h_{min}(t) = 0.49 \left(\frac{\eta R_g r_d^2}{\gamma} \right)^{1/2} & t^{-1/2} \end{cases} \quad (12)$$

Lois proposées par Hartland et Robinson, [70] pour une interface liquide/liquide immobile :

$$\begin{cases} h_0(t) = 0.17 \left(\frac{\eta r_d^6}{\gamma R_g} \right)^{1/4} & t^{-1/4} \\ h_{min}(t) = 0.74 \left(\frac{\eta R_g r_d^2}{\gamma} \right)^{1/2} & t^{-1/2} \end{cases} \quad (13)$$

Dimitrov *et al.* [71] développent une théorie légèrement différente pour le drainage, car ils affirment que le film mince peut être considéré comme plat. La loi de puissance trouvée pour l'évolution temporelle de h_0 , épaisseur du film plat, est alors identique à celle de h_{min} dans le cas d'un dimple (cf Equations 12 et 13) :

$$h_0 = \sqrt{\frac{\eta R_g r_d^2}{\gamma}} t^{-1/2} \quad (14)$$

Les lois de puissance trouvées par Hartland et Robinson [70] ainsi que Frankel et Mysels [21] sont parfois discutées dans la littérature. C'est notamment le cas de Hewitt *et al.*, qui mesurent l'évolution temporelle d'un dimple. Ils trouvent expérimentalement une décroissance de h_0 en $t^{-\alpha}$ avec $\alpha \sim 0.5$, alors que $-1/4$ est attendu (cf Equations 12 et 13). Leurs observations expérimentales sont davantage cohérentes avec la théorie de Dimitrov *et al.* Ils comparent donc leur préfacteurs expérimentaux aux prévisions données par la théorie de Dimitrov *et al.* [71] : les ordres de grandeurs des valeurs expérimentales sont plus grandes que les prévisions d'un facteur 10^3 . La théorie de Dimitrov *et al.* n'est donc pas adaptée pour décrire les expériences de Hewitt *et al.* [23]

D'autre part, Goodall *et al.* [20,59] avancent que ce régime serait décrit par une évolution de l'épaisseur en $\ln t$ à partir de leurs mesures spatio-temporelles du dimple.

A notre connaissance, seuls Harland *et al.* [70] comparent leurs données expérimentales à leurs prévisions théoriques (Equation 13). La prévision est relativement bonne mais sous estime l'épaisseur au col mince. Nous n'avons pu trouver d'autre article validant expérimentalement les prévisions théoriques de Frankel *et al.* [21] et Hartland *et al.* [70] (Equations 12 et 13).

Le début du drainage a donc été étudié dans la littérature d'un point de vue théorique et expérimental. Cependant si certains auteurs aboutissent aux mêmes lois de puissance pour décrire le drainage du col mince et du centre, d'autres pensent que le film peut être considéré comme plat et modélisent le drainage avec une loi de puissance unique pour tout le film. Ainsi, la prévision théorique du drainage n'est pas claire dans la littérature puisqu'il n'y a pas consensus quant aux prévisions. De même, les observations expérimentales diffèrent d'un expérimentateur à l'autre.

Les prévisions théoriques présentées précédemment ne sont pas valables pour l'ensemble du drainage car elles supposent que les interactions entre les interfaces eau/huile et eau/verre sont négligeables, ce qui implique que le film soit suffisamment épais. Or, le film draine jusqu'à des épaisseurs nanométriques, ces prévisions ne peuvent donc décrire l'ensemble du drainage mais uniquement son début.

En effet, dans la littérature, on trouve des études expérimentales [20,23] prouvant que le sel influence le drainage. La pression de disjonction, qui décrit les interactions entre les interfaces, ne peut donc être négligée durant l'ensemble du drainage et joue un rôle crucial par la suite.

5.4 Drainage du film intercalé : Rôle de la pression de disjonction

L'impact des forces surfaciques sur le drainage a été mis en évidence de manière qualitative. Si la plupart des auteurs ont utilisé des solutions d'électrolyte pour mettre en relief l'impact de la pression de disjonction, Connor *et al.* [5] ont mis au point une technique originale pour cette étude. Ils ont étudié l'approche d'une surface en mica vers une goutte de mercure dans l'eau. Grâce à l'application d'une tension entre le mica et la goutte en mercure, ils modifient les forces surfaciques et constatent leur effet sur l'épaisseur du col mince. Ils en concluent que la pression de disjonction va jouer de manière considérable sur le temps de drainage.

FIGURE 23 : Evolution de h_{min} et h_0 en fonction du temps (Source : Goodall *et al.* [20])

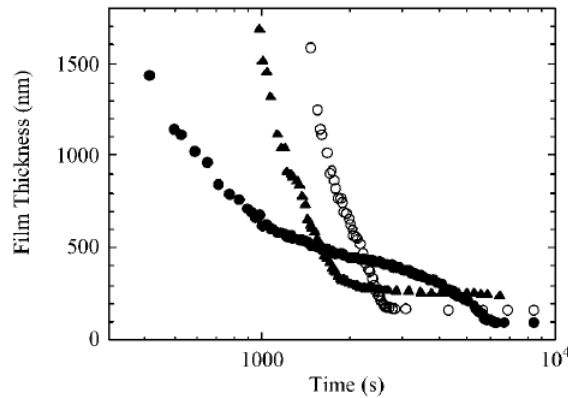


Figure 5. Plot of thickness at the film's center as a function of log(time) for aqueous films between an approaching squalene droplet and a hydrophilic silica surface (pH=6.8) for electrolyte concentrations of ▲, 1×10^{-5} M NaCl, ○, 1×10^{-4} M NaCl, and ●, 1×10^{-3} M NaCl.

a)

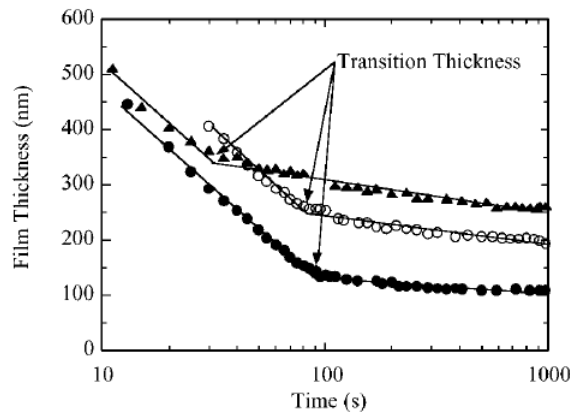


Figure 3. Plot of film thickness at the barrier ring as a function of log(time) for aqueous films between an approaching squalene droplet and a hydrophilic silica surface (pH=6.8) for electrolyte concentrations of ▲, 1×10^{-5} M NaCl, ○, 1×10^{-4} M NaCl, and ●, 1×10^{-3} M NaCl.

b)

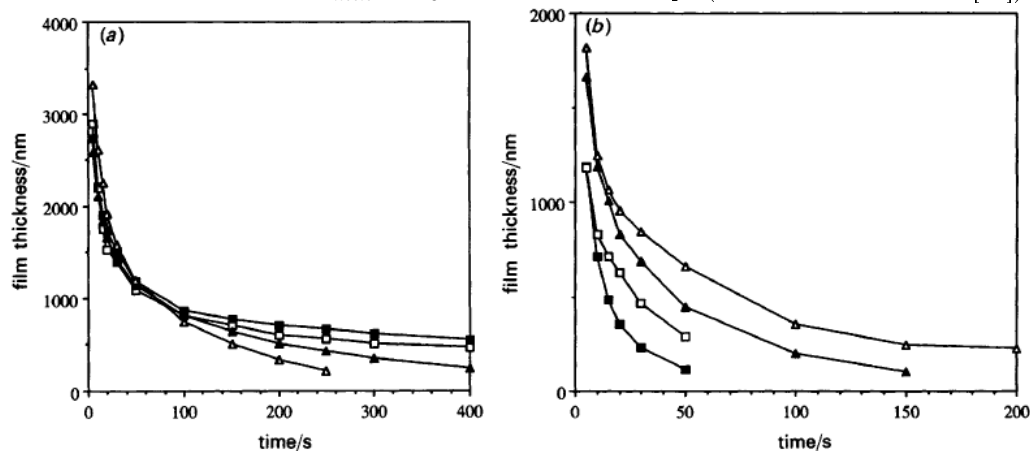
FIGURE 24 : Evolution de h_{min} et h_0 en fonction du temps (Source : Hewitt *et al.* [23])

Fig. 4 Film thickness of the draining film shown against time after film formation is shown for drainage at the centre (a) and the boundary ring (b) at a hydrophilic surface in aqueous sodium chloride solutions of concentrations (■) $10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$, (□) $5 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$, (▲) $2.5 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ and (△) $10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$

D'autres auteurs ont démontré le rôle de la pression de disjonction sur le drainage grâce à une variation de la concentration des solutions d'électrolyte. Ainsi, Hewitt *et al.* [23] ainsi que Goodall *et al.* [20] constatent tous deux que l'ajout de sel entraîne un drainage plus rapide au col mince (Figures 23b et 24b), ce qui accentue la structure dimple au cours du drainage.

Goodall *et al.* [20] mettent en évidence une succession de régimes du type $h \propto \ln t$ pour les épaisseurs au centre et au col (Figure 23 a et b). Le premier régime observé pour le col mince correspond à une décroissance rapide jusqu'à une épaisseur dite de transition. Les auteurs avancent que ce régime est indépendant de la pression de disjonction, et correspond donc au régime capillaire décrit dans la Section 5.3. Le second régime correspond à une diminution de l'épaisseur beaucoup plus lente permettant d'atteindre un film d'eau homogène à l'équilibre (cf Figure 23b). En ce qui concerne le drainage au centre, Goodall *et al.* avancent que le gradient de h_0 en fonction de $\ln t$ peut être indépendant de la concentration en sel (cf Figure 23a). Les auteurs expliquent que la résistance est issue de l'épaisseur du col mince, résistance qui diminue quand la salinité diminue, tandis que la pression de Laplace est issue de la courbure du dimple, plus faible lorsque la salinité diminue. La résistance (épaisseur du col mince) et la force motrice (pression de Laplace) s'équilibrant, le sel n'impacterait pas notablement la dynamique de drainage au centre.

Au contraire, Hewitt *et al.* [23] soulignent que le drainage au centre est plus lent quand la concentration en sel augmente (cf Figure 24a)

Hewitt *et al.* [23] ainsi que Goodall *et al.* [6] remarquent que l'épaisseur à laquelle l'effet du sel se fait sentir est beaucoup trop importante pour correspondre à une approche classique des forces surfaciques (longueur de Debye comprise entre 10 et 100 nm dans les expériences). Hewitt *et al.* avancent que cet impact du sel sur la vitesse de drainage peut s'expliquer par un flux dans un capillaire mince associé à des effets électro-visqueux. La compression de la double couche pourrait par exemple changer le rayon capillaire effectif au col mince. D'autre part, Goodall *et al.* pensent qu'une telle sensibilité à la répulsion électrostatique pourrait être liée à la nature déformable de l'interface eau/huile.

La composante électrostatique de la pression de disjonction est dominante lors du drainage d'un film d'eau salée. Il a été prouvé expérimentalement que l'augmentation de la salinité permet un drainage beaucoup plus rapide au col mince. En revanche, l'impact du sel sur le drainage au centre est davantage soumis à la discussion. Par ailleurs, il manque une description quantitative du drainage avec la pression de disjonction pour mieux comprendre le phénomène.

Nous allons à présent poser la problématique de la thèse.

6 Résumé du problème posé

Au cours de ce premier chapitre, nous avons posé le problème étudié, à savoir le drainage d'un film d'eau piégé par une goutte d'huile pressée contre une surface solide. Lorsqu'une goutte d'huile immergée dans l'eau est approchée d'une surface solide et pressée contre celle-ci, le film adopte une structure dimple. Nous observons le drainage provoqué par la surpression dans la goutte d'huile une fois celle-ci stoppée et maintenue contre le verre. La théorie permettant de décrire ce problème est bien connue. Les équations de Navier-Stokes dans l'approximation de lubrification permettent d'obtenir une équation différentielle décrivant l'évolution spatiale et temporelle de l'épaisseur du film d'eau. En revanche, cette équation n'est pas soluble analytiquement. Il est possible d'étudier le phénomène via des calculs numériques. Dans la littérature, l'approximation de film épais a été faite afin de se concentrer uniquement sur les termes de dissipation visqueuse et de pression capillaire. Les interactions entre interfaces, décrites par la pression de disjonction peuvent alors être négligées. Cette approximation permet de déduire des lois analytiques simples pour décrire le début du drainage. En revanche le rôle de la pression de disjonction n'a pas été étudiée quantitativement, bien que son rôle dans le drainage ait été mis en évidence expérimentalement. [7, 19, 59]

La pression de disjonction comporte trois termes différents : les interactions de Van der Waals, électrostatiques et stériques. Le terme électrostatique domine en réalité les interactions de Van der Waals dans nos conditions expérimentales. Ainsi l'ajout de sel dans la solution aqueuse permet de contrôler l'épaisseur du film d'eau à l'équilibre, ou encore de modifier la dynamique de drainage. Il n'existe pas, à notre connaissance, de description quantitative de l'ensemble du drainage. En effet, seul le début du drainage, lorsque le film est suffisamment épais pour négliger les interactions longue portée, a été décrit à l'aide de lois analytiques simples.

Par ailleurs, l'ajout de tensio-actifs complexifie notablement le système. En plus de l'adsorption à l'interface eau/huile la littérature nous montre que tout type de tensio-actif peut s'adsorber sur la silice : non ionique, anionique ou cationique. L'adsorption du tensio-actif à l'interface solide est très spécifique et dépend des paramètres physico-chimiques tels que la nature du solide, du tensio-actif, ou encore la concentration en sel et le pH. [39–44, 49, 51, 54]

Les tensio-actifs vont donc s'adsorber aux deux interfaces. La présence de tensio-actifs ionique, ou non ionique, dans la solution aqueuse impacte la charge globale des interfaces eau/huile et eau/solide, et diminue la longueur de Debye. La pression de disjonction va donc être modifiée. Ainsi l'état d'équilibre du système et le drainage seront impactés. La littérature montre notamment que l'ajout de tensio-actif peut déstabiliser un film d'eau initialement stable, ou encore stabiliser un film initialement instable.

L'impact des tensio-actifs sur la stabilité du film intercalé et la dynamique de drainage a été très peu étudié, pourtant ces questions restent incontournables pour toute problématique industrielle où les tensio-actifs sont largement utilisés.

Dans la suite de ce manuscrit, nous allons étudier le drainage du film d'eau piégé entre une goutte d'huile et une surface solide à travers des expériences et des modèles théoriques. L'impact du sel et des tensio-actifs sur l'état d'équilibre sera abordé. Ensuite, nous nous concentrerons sur une compréhension plus fine et une description quantitative de l'ensemble du drainage à travers des lois analytiques, qui seront confrontées aux résultats expérimentaux. Deux cas seront abordés pour le drainage, celui simple d'un film d'eau salée, et celui plus complexe d'un film d'eau comportant des tensio-actifs ioniques.

Pour comparer théorie et expérience, nous avons développé un montage expérimental basé sur l'interférométrie optique afin d'observer spatialement et temporellement le film d'eau nanométrique/micrométrique.

Dans le chapitre à suivre, nous allons présenter le système utilisé de manière plus précise ainsi que le montage expérimental conçu pour étudier le drainage du film d'eau intercalé.

Deuxième partie

: Techniques et systèmes expérimentaux

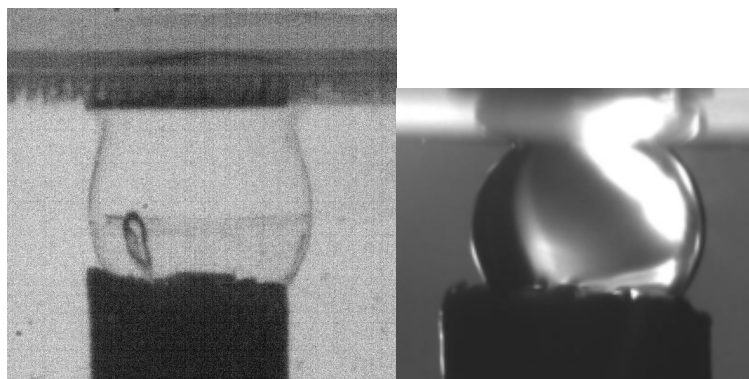
Dans ce chapitre nous allons détailler les méthodes expérimentales et les caractérisations physico-chimiques des objets que nous allons utiliser. Dans un premier temps nous allons présenter le système : verre, solutions aqueuses de NaCl et/ou tensio-actifs et dodécane. Nous nous attacherons en particulier à montrer que la lentille en verre est très peu rugueuse. Dans un deuxième temps, nous présenterons nos études de tensions interfaciales pour l'eau et le dodécane en fonction de la concentration en sel et en tensio-actif. Nous montrerons entre autres que le système eau/huile contient des impuretés. Dans un troisième temps, nous décrirons précisément le montage expérimental conçu afin d'observer et d'étudier ce phénomène. Nous expliciterons en particulier la technique d'interférométrie optique utilisée pour obtenir un profil d'épaisseur absolue du film d'eau intercalé entre l'huile et le verre.

1 Systèmes

Il est important de posséder une bonne connaissance des solides et liquides utilisés dans les expériences. Nous présentons ici une description détaillée de notre système : le substrat en verre, les solutions aqueuses de NaCl et/ou de tensio-actifs, et le dodécane.

1.1 Caractéristiques du substrat en verre

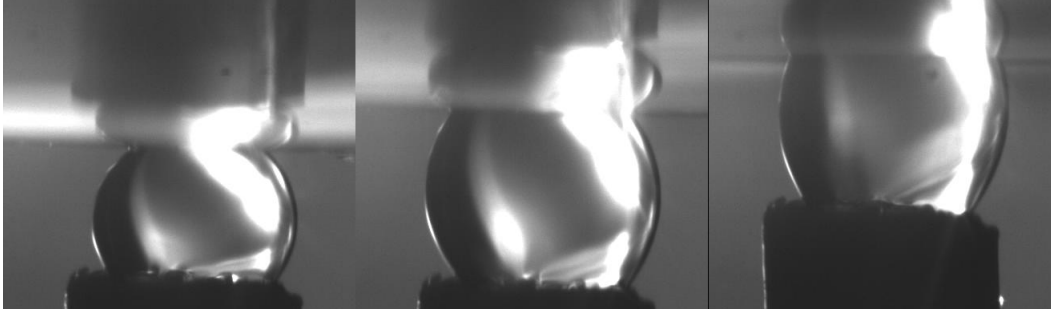
FIGURE 25 : Goutte de dodécane immergée dans l'eau pressée contre une surface en verre : substrat plan vs substrat courbé



gauche : lame de verre plane ; droite : lentille en verre présentant un rayon de courbure de 175mm.

Pour réaliser nos expériences nous avons choisi de travailler avec des lentilles en verre afin d'améliorer la vue de profil. En effet, pour une surface plane, un flou apparaît à l'interface verre/eau qui a pour origine le fait que les rayons issus de l'image de la ligne de contact sont déviés par l'interface verre/eau. Une simple inclinaison de l'angle de la caméra de côté ne permet pas de résoudre le problème. Une solution alternative aurait été d'utiliser un faisceau d'éclairage exactement parallèle à la surface du verre. Travailler avec une lentille plutôt qu'une surface plane nous permet notamment d'avoir un angle de contact mieux défini (cf Figure 25).

FIGURE 26 : Comparaison de lentilles possédant différents rayons de courbures



Les lentilles utilisées ont un rayon de courbure de 90, 129 et 233 mm (de gauche à droite).

Nous avons comparé différents rayons de courbure pour la lentille afin de s'assurer que la netteté de l'image restait intacte (cf Figure 26). Le résultat étant sensiblement identique pour les trois rayons testés, nous avons choisi la lentille en verre avec un rayon de courbure maximum (rayon de courbure $R_{lent} = 233 \text{ mm}$). En effet, il est important de pouvoir négliger la courbure de la lentille à l'échelle du dimple observé (rayon de dimple $r_d \sim 75 \mu\text{m}$). On peut estimer la différence de hauteur h_{lent} due à la lentille sur une distance radiale de l'ordre de r_d . En supposant que la goutte d'huile est bien alignée avec le centre de la lentille, une simple relation de Pythagore donne (en supposant $h_{lent} \ll R_{lent}$) :

$$h_{lent} = \frac{r_d^2}{2R_{lent}} \equiv 1.2 \cdot 10^{-8} \text{ m}$$

On en déduit que la lentille présente une variation de hauteur de l'ordre de 10 nm sur le dimple.

Cette variation d'épaisseur est négligeable au cours du drainage car la courbure de la lentille est négligeable devant les courbures caractéristiques du dimple (rayon de courbure au centre $\sim 10 \text{ mm}$, rayon de courbure au col mince $\sim 1 \text{ mm}$). On pourra donc considérer pour les modélisations théoriques que la surface en verre est plane.

Ainsi, nous avons travaillé avec des lentilles commerciales présentant un rayon de courbure de 233 mm en verre borosilicate (N-BK7). Le verre borosilicate présente des groupements $Si - OH$ en surface, tout comme la silice. Suivant le pH de la solution, les groupements seront plus ou moins ionisés en $Si - O^-$ ou en $Si - OH_2^+$. Au point iso-électrique du verre, la charge globale de la surface est nulle. Dans le cas du borosilicate, le point iso-électrique est à 3.6. [24] En travaillant à un pH supérieur à 3.6, la charge globale de la surface sera donc négative.

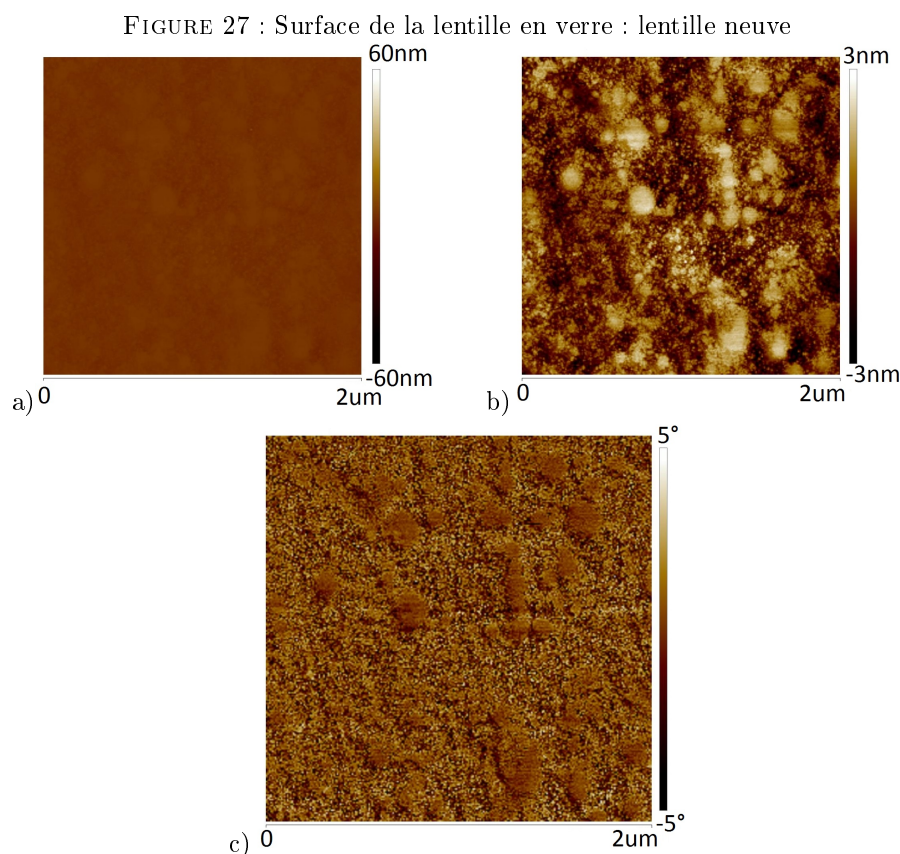
La préparation de la surface en verre est critique pour nos expériences de drainage. En effet, le film étant micrométrique au début, et d'environ 10–100 nm à l'état d'équilibre, une rugosité ou des impuretés peuvent fausser nos expériences. De plus, le verre propre possède une surface d'énergie très haute, et se pollue donc rapidement au contact de l'atmosphère. Nous avons donc étudié le meilleur protocole pour avoir une surface en verre propre au moment de l'expérience.

Afin d'activer les groupements $Si - OH$ en surface, nous effectuons un traitement UV-ozone de 15 minutes juste avant de procéder à l'expérience. Par ailleurs, nous avons essayé de traiter en amont les lentilles avec un piranha (bain chaud d'acide sulfurique et d'eau oxygénée) afin de nettoyer tout contaminant éventuel laissé lors de la fabrication. Ce traitement nous permet également de recycler des lentilles déjà utilisées. Cependant, nous avons constaté expérimentalement que les lentilles traitées au piranha débouchaient quasi-constamment sur le mouillage du verre par la goutte d'huile, quelque soit la concentration de la solution aqueuse de NaCl.

Nous avons donc fait une étude AFM (microscope à force atomique) afin de caractériser la surface en verre en fonction du traitement opéré. Nous présentons trois cas distincts dans les Figures 27, 28 et 29. Dans tous les cas, la lentille a subi un passage à la machine d'UV-ozone juste avant l'AFM. Dans le premier cas, la lentille est neuve (cf Figure 27). Dans le second, la lentille a été traitée au piranha, puis passée aux ultrasons dans un bain d'eau déionisée puis séchée à l'azote (cf Figure 28). Dans le troisième cas, une lentille neuve est passée aux ultrasons dans l'eau déionisée, puis séchée à l'azote (cf Figure 29).

On peut constater sur les Figures 28a) et 29a) la présence d'impuretés d'environ 60 nm d'épaisseur pour des lentilles simplement séchées à l'azote, avec ou sans traitement piranha. On peut voir en effet grâce aux Figures 28b) et 29b), que les zones présentant une surépaisseur de 60 nm ne sont pas de la même composition que le verre. La phase diffère notablement. En revanche, la surface de la lentille neuve (Figure 27a) ne présente pas de telles impuretés. Au vu des différents traitements, nous pouvons en conclure que le séchage à l'azote est responsable de ces impuretés. En effet, malgré la propreté de ce séchage, il apparaît que notre surface se couvre malgré tout de quelques impuretés qui facilitent grandement le mouillage de la goutte d'huile sur le verre.

Afin d'éviter ces impuretés, nous avons donc fait le choix de travailler uniquement avec des lentilles neuves, traitées à l'UV-ozone. De cette manière on limite de plus les rayures présentes en surface (cf Figures 28a) et 29a) à cause de la manipulation des lentilles avec les pinces lors du piranha. Nous avons ainsi une surface en verre relativement homogène, sans rayure, sans impureté ou poussière en surface, et présentant une rugosité de l'ordre de 3 nm . Nous notons par ailleurs que cette rugosité est du même ordre de grandeur que la portée des interactions de Van der Waals (quelques nanomètres). Ainsi, si le film atteint une épaisseur de quelques nanomètres, la rugosité de la surface sera suffisante pour forcer un mouillage de l'huile sur le verre. Ceci confirme que nous pouvons négliger les interactions de Van der Waals dans ce problème.



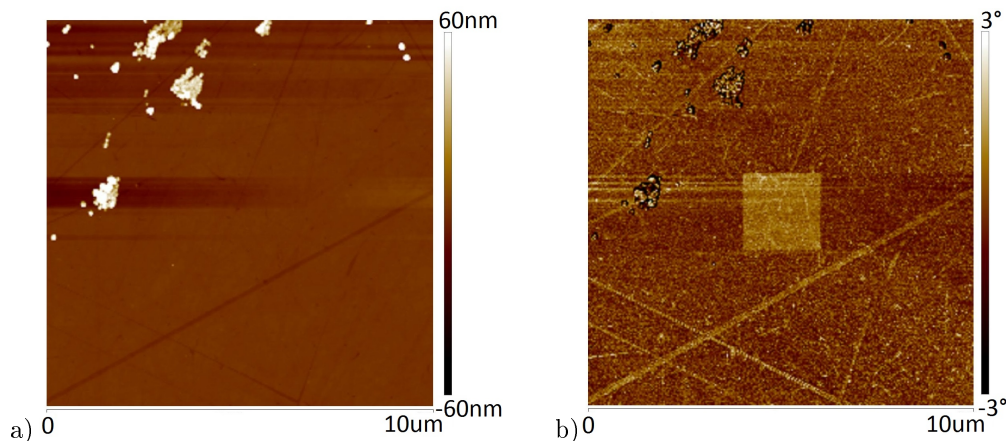
La lentille en verre neuve a été passée à l'UV-ozone 15 minutes.

AFM : ICON BRUKER, Contrôleur : Nanoscope 5, Mode tapping, Raideur de la pointe $k = 40\text{ N.m}^{-1}$, vitesse de scan : 0.775 Hz , 512 points / ligne, 512 lignes, Set Point = $0,8\text{ V}$.

a) et b) Profil de hauteur de la surface de la lentille en verre.

c) Phase de lumière réfléchie sur la surface en verre à une valeur moyenne près.

FIGURE 28 : Surface de la lentille en verre : lentille traitée au piranha, au bain ultrasons, et séchée



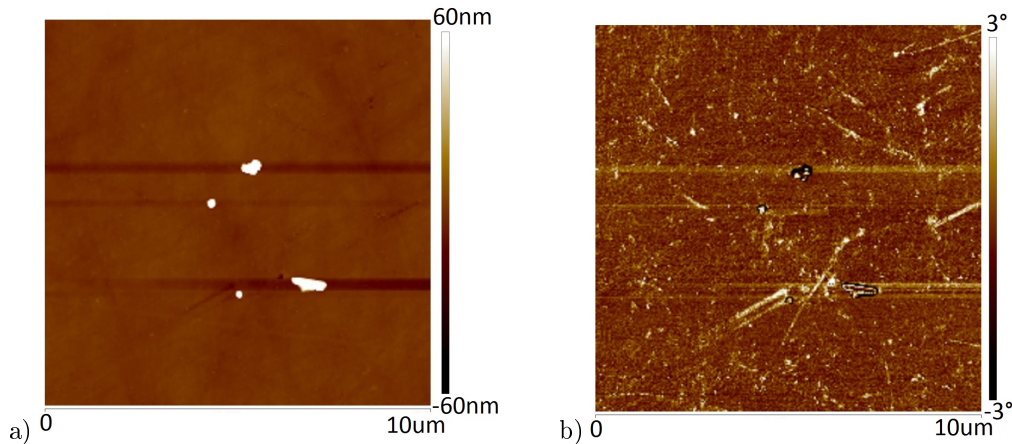
La lentille en verre a été traitée au piranha, puis passée dans un bain ultrasons d'eau déionisée 10 minutes, puis séchée à l'azote, et enfin passée à l'UV-ozone 15 minutes.

AFM : ICON BRUKER, Contrôleur : Nanoscope 5, Mode tapping, Raideur de la pointe $k = 40 \text{ N.m}^{-1}$, vitesse de scan : 0.2 Hz , 512 points / ligne, 512 lignes, Set Point = $0,8 \text{ V}$.

a) Profil de hauteur de la surface de la lentille en verre.

b) Phase de lumière réfléchie sur la surface en verre à une valeur moyenne près. Note : le carré clair au centre est dû à un précédent balayage sur un carré de $2 \mu\text{m}$.

FIGURE 29 : Surface de la lentille en verre : lentille traitée au bain ultrasons et séchée



La lentille en verre neuve a été passée dans un bain ultrasons d'eau déionisée 10 minutes, puis séchée à l'azote, et enfin passée à l'UV-ozone 15 minutes.

AFM : ICON BRUKER, Contrôleur : Nanoscope 5, Mode tapping, Raideur de la pointe $k = 40 \text{ N.m}^{-1}$, vitesse de scan : 0.2 Hz , 512 points / ligne, 512 lignes, Set Point = $0,8 \text{ V}$.

a) Profil de hauteur de la surface de la lentille en verre.

b) Phase de lumière réfléchie sur la surface en verre à une valeur moyenne près.

1.2 Caractéristiques générales des solutions aqueuses et du dodécane

A présent nous allons nous intéresser aux systèmes liquides, critiques dans la problématique du drainage du film intercalé. On présente ici le dodécane utilisé pour créer les gouttes d'huile, le NaCl ainsi que les deux tensio-actifs ioniques utilisés : le TTAB (cationique) et le SDS (anionique).

1.2.1 Caractérisation du dodécane

Le dodécane a été choisi car il représente une huile typique et a l'avantage d'être non volatile et peu toxique. Le dodécane utilisé est acheté à Sigma Aldrich et présente une pureté minimum de 99%. On rappelle que Cabane et Roger [26] ont mis en évidence la présence d'impuretés du type acide gras dans les huiles carbonnées (cf Chapitre 1, Section 3.1.1).

1.2.2 Caractérisation de la solution aqueuse de [NaCl]

La solution aqueuse de NaCl est réalisée à partir de NaCl solide (Normapur) dont la pureté est au minimum de 99.5% et la masse molaire de 58.4 g.mol^{-1} . Le sel est mélangé à l'eau désionisée dont la résistivité est de $2.1 \text{ M}\Omega.\text{cm}$ à 23.1° . Le pH des solutions aqueuses de NaCl est de 5.

La surface de la solution aqueuse est nettoyée avec un papier optique juste avant que la lentille soit plongée dans l'eau. En effet, de nombreuses impuretés venant de l'atmosphère peuvent se déposer en surface durant la préparation de l'expérience. Cette opération permet de limiter l'adsorption d'impuretés sur la surface en verre.

Par ailleurs les solutions aqueuses contiennent un certain pourcentage d'impuretés dans la mesure où les expériences ne se font pas en atmosphère contrôlée.

Par ailleurs, l'ajout de NaCl dans l'eau diminue la longueur de Debye. Cette dernière est calculée grâce à l'expression :

$$\lambda_D = \sqrt{\frac{\varepsilon_r \varepsilon_0 k_B T}{\sum n_j q_j^2}} \quad (15)$$

où ε_r est la permittivité relative, ε_0 la permittivité du vide, k_B la constante de Boltzmann, T la température, n_j la densité des espèces ioniques j de valence de charge q_j . Les espèces suivantes sont prises en compte pour le calcul de la longueur de Debye : Na^+ , Cl^- , H_3O^+ , OH^- ainsi que HCO_3^- (issu de la réaction du CO_2 dissous avec l'eau). La présence des ions carbonates impacte λ_D uniquement pour une faible concentration en sel ($[\text{NaCl}] \lesssim 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$), leur concentration étant en effet assez faible $[\text{HCO}_3^-] = 2.3 \cdot 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$. Cette concentration est calculée à partir de la mesure du pH de l'eau déionisée (pH=5) et du pKa du couple acido/basique $\text{CO}_2/\text{HCO}_3^-$ (cf Annexe 1).

Les solutions aqueuses de NaCl utilisées par la suite présentent les longueurs de Debye suivantes :

TABLE 2 : Longueurs de Debye des solutions aqueuses de NaCl

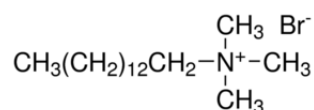
[NaCl] (mol.L^{-1})	λ_D (nm)
10^{-6}	166
10^{-5}	87
10^{-4}	30
10^{-3}	9.6
10^{-2}	3
10^{-1}	1

1.2.3 Caractérisation des solutions de tensio-actif

Nous avons choisi par ailleurs d'étudier des systèmes de solutions aqueuses de tensio-actif. Afin d'être sûr que le tensio-actif ne passe pas dans la phase huile au cours de l'expérience, nous nous concentrons sur les tensio-actifs ioniques. Nous avons choisi un tensio-actif cationique : le TTAB ; ainsi qu'un tensio-actif anionique : le SDS.

Tensio-actif cationique TTAB

FIGURE 30 : Formule développée du TTAB



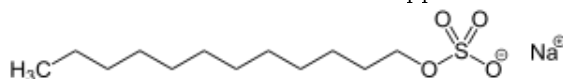
Le myristyltriméthylammonium bromide (ou TTAB) est un tensio-actif très connu dans la littérature. Le produit utilisé a été acheté à Sigma Aldrich et présente une pureté minimum de 99%, et une masse molaire de $336.39 \text{ g.mol}^{-1}$. Sa concentration micellaire critique peut être déterminée grâce à la littérature. En l'absence de NaCl, et à 25°C , la cmc vaut $3.7 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$. [72–75] A cette concentration les micelles sont sphériques et contiennent environ 126 molécules et présentent un rayon de 2.55 nm . [73] La cmc a été moins étudiée en présence d'un électrolyte, mais la littérature nous permet malgré tout d'estimer sa valeur pour une concentration en NaCl d'environ 5mM : $\text{cmc} \sim 2.5 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$. [72] Expérimentalement, à l'aide de la mesure de la tension interfaciale de la solution, on évalue la cmc du TTAB pour une concentration $[\text{NaCl}] \sim 3 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ à environ $3.3 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ (cf Figure 34).

Il est à noter que la température a une influence sur la valeur de la cmc. Ainsi une variation de l'ordre de 10°C peut faire varier la cmc d'environ $0.2 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$. [73]

Les solutions aqueuses de TTAB ont été préparées de manière à avoir une longueur de Debye constante jusqu'à la valeur de la cmc : $[\text{TTAB}] = 3.7 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$, pour une solution pure. La longueur de Debye de la solution de TTAB à la cmc étant de 5nm, la longueur de Debye des solutions présentant une concentration inférieure à la cmc a été ajustée grâce à l'ajout de NaCl ($[\text{NaCl}] \sim 3 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ pour $[\text{TTAB}] \in [1.23 \cdot 10^{-6}; 1.23 \cdot 10^{-3}] \text{ mol.L}^{-1}$).

Tensio-actif anionique SDS

FIGURE 31 : Formule semi-développée du SDS



Le sodium dodécylsulfate (ou SDS) est un tensio-actif très connu dans la littérature. Le produit utilisé a été acheté chez Sigma Aldrich et présente une pureté minimum de 98.5%, et une masse molaire de $288.37 \text{ g.mol}^{-1}$.

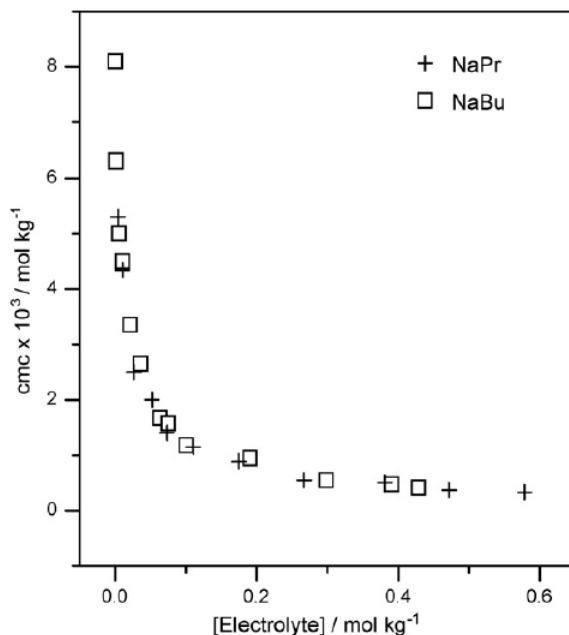
FIGURE 32 : Concentration micellaire critique du SDS (Source : Umlong *et al.* [76])

Fig. 3. Variation of cmc of SDS with concentration of NaPr and NaBu at 25 °C.

La cmc du SDS est très sensible à la concentration en électrolyte, cette dernière peut en effet varier d'une décade (cf Figure 32). [76] On peut trouver dans la littérature des valeurs de la cmc pour une concentration en électrolyte d'environ 5mM : $cmc \sim 6 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$. [72]

Cependant, comme le montre la Figure 32, la cmc varie très rapidement pour cet ordre de grandeur de concentration en électrolyte. Il peut donc être intéressant de la déterminer par tensiométrie. Sur la Figure 37, on peut lire que la concentration micellaire critique de nos solutions de SDS est d'environ $8 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$. Cette valeur est proche de celle trouvée dans la littérature.

Il est à noter que la température a une influence sur la valeur de la cmc. Ainsi une variation de l'ordre de 10°C peut faire varier la cmc de l'ordre de $0.5 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$. [72]

De la même manière que pour les solutions aqueuses de TTAB, les solutions aqueuses de SDS et NaCl ont été préparées de manière à avoir une longueur de Debye constante de 5 nanomètres.

Afin de mieux appréhender le système final, nous allons étudier l'interface eau/huile, et en particulier la tension interfaciale. Cette valeur est en effet fondamentale pour connaître les surpressions capillaires.

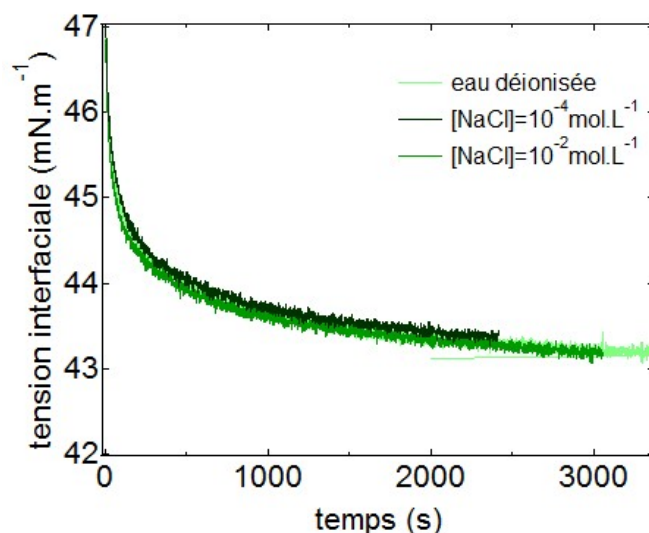
2 Dynamique des tensions interfaciales des solutions aqueuses/dodécane

Dans cette section, nous allons nous intéresser aux tensions interfaciales des solutions aqueuses et du dodécane. La dynamique temporelle et la valeur d'équilibre sont très importantes pour bien comprendre notre système. Pour étudier ces tensions interfaciales, nous avons effectué des expériences de tensiométrie sur une goutte de dodécane ascendante dans une solution aqueuse. Les expériences ont duré une heure en moyenne.

2.1 Solution aqueuse de NaCl

Nous avons étudié la tension interfaciale entre une solution aqueuse de NaCl et une goutte de dodécane à 20°C .

FIGURE 33 : Non-dépendance de la tension interfaciale à $[\text{NaCl}]$



Nous avons vérifié sur la Figure 33 que la présence de NaCl ne change pas la tension interfaciale eau/huile. Les expériences étant menées 20-25 minutes après la formation de la goutte d'huile dans le bain d'eau, on pourra approximer la valeur de la tension interfaciale à $\gamma = 43 \pm 0.5 \text{ mN.m}^{-1}$, quelque soit la concentration de NaCl utilisée.

Notons également que la décroissance de la tension interfaciale confirme l'adsorption d'espèces à l'interface au cours du temps. Ces espèces sont forcément des impuretés provenant de l'huile (acide gras), ou bien de la solution aqueuse (impuretés de l'eau déionisée, impuretés du sel, contamination par l'atmosphère). On remarque que cette dynamique est assez lente puisqu'il faut environ 15 minutes pour "stabiliser" la tension interfaciale.

2.2 Solution de TTAB

Nous avons également étudié la tension interfaciale entre une solution aqueuse de TTAB et une goutte de dodécane à 20°C .

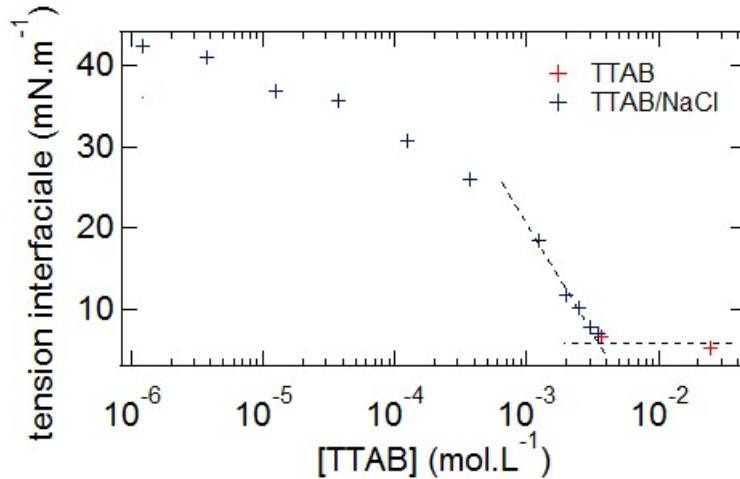
Le TTAB étant un tensio-actif, la tension interfaciale va grandement dépendre de sa concentration (cf Figure 34). En effet, plus la concentration en TTAB est élevée, et plus la tension interfaciale diminue.

Notons que les solutions utilisées pour mesurer γ sont celles utilisées pour les expériences de drainage. Les valeurs de la tension interfaciale d'équilibre γ_{eq} indiquées sur la Figure 34 correspondent à la valeur d'équilibre pour nos expériences de drainage réalisées environ 20-25 minutes après la formation de la goutte d'huile dans l'eau. Nous avons donc choisi : $\gamma_{eq} \sim \gamma(t = 1500 \text{ s})$.

Toutes les solutions sur la gamme $[TTAB] \in [1.23 \cdot 10^{-6}; 1.23 \cdot 10^{-3}] \text{ mol.L}^{-1}$ présentent une longueur de Debye de 5nm, la force ionique ayant été ajustée avec du NaCl ($[NaCl] \sim 3 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$). Les solutions à la concentration de $3.7 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ (valeur de la cmc en l'absence de sel, $\lambda_D = 5 \text{ nm}$) et $2.5 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ ($\lambda_D = 2 \text{ nm}$) sont des solutions de TTAB pures.

On voit que les solutions pures de TTAB présentent un palier à pour $\gamma = 5 \text{ mN.m}^{-1}$. En effet, la littérature donnant $cmc(TTAB) = 3.7 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$, toute molécule de TTAB ajoutée au-delà de cette concentration ne contribue plus à l'abaissement de la tension interfaciale. Les molécules ajoutées s'assemblent pour former des micelles. Les solutions de TTAB/NaCl ($[NaCl] \sim 3 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$) ont une tension interfaciale qui diminue jusqu'à la solution de $[TTAB] = 3.5 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ où le palier est atteint (cf Figure 34). On peut donc estimer à partir de la Figure 34 que la cmc du TTAB en présence de $[NaCl] \sim 3 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ est de $3.3 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$.

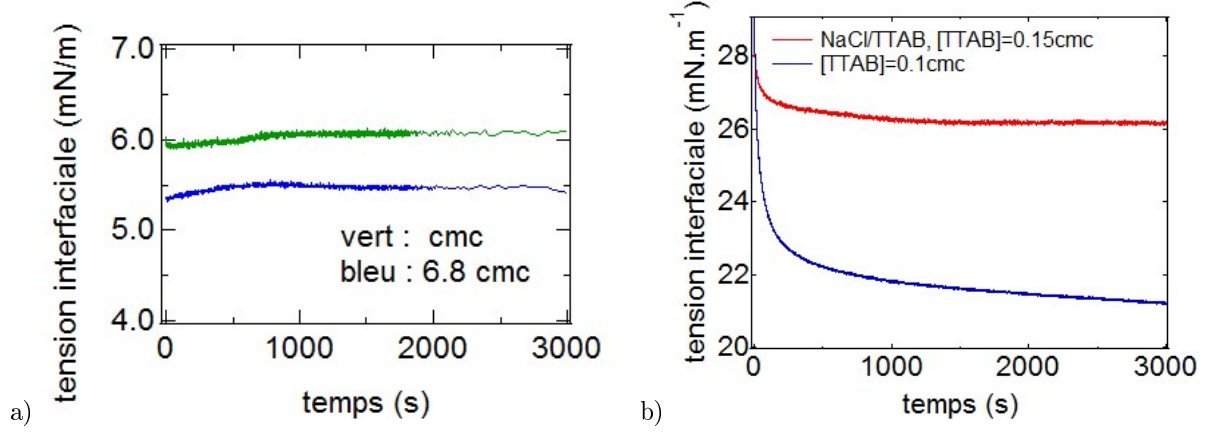
FIGURE 34 : Evolution de la tension interfaciale en fonction de $[TTAB]$



Toutes les concentrations entre $[TTAB] \in [1.23 \cdot 10^{-6}; 2.47 \cdot 10^{-3}] \text{ mol.L}^{-1}$ présentent une longueur de Debye de 5nm, la force ionique ayant été ajustée avec du NaCl, $[NaCl] \sim 3 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ (croix bleues). Les solutions à la concentration de $3.7 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ (valeur de la cmc en l'absence de sel, $\lambda_D = 5 \text{ nm}$) et $2.5 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ ($\lambda_D = 2 \text{ nm}$) sont des solutions de TTAB pures (croix rouges).

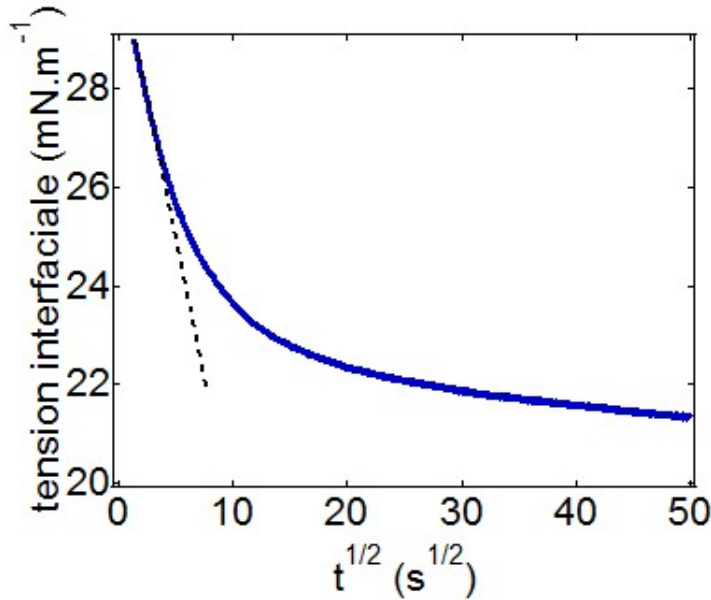
Les valeurs indiquées correspondent à la valeur "d'équilibre" de la tension interfaciale pour nos expériences $\gamma_{eq} \sim \gamma(t = 1500 \text{ s})$.

La dynamique d'adsorption des espèces à l'interface joue un rôle très important pour les problèmes de drainage. On peut comparer ces dernières en fonction de la concentration en tensio-actif. Ainsi en comparant une solution de TTAB pure à la cmc ou au-dessus (Figure 35 a) à une solution de TTAB en-dessous de la cmc (Figures 35 b), on constate que la dynamique d'adsorption n'est pas du tout la même. En effet, au-dessus de la concentration micellaire critique, la décroissance de γ n'est pas enregistrée par l'expérience de tensiométrie. Ce qui signifie que l'adsorption du TTAB à l'interface s'équilibre en moins de 0.1s. En revanche en dessous de la concentration micellaire critique, l'adsorption est beaucoup plus lente, que l'on soit en présence de NaCl ou non : la stabilisation prend un temps de l'ordre de grandeur de 10^3 s .

FIGURE 35 : Evolution temporelle de la tension interfaciale γ en fonction de $[TTAB]$


- a) Evolution temporelle de la tension interfaciale γ pour des solutions de TTAB pures à : $[TTAB] = 3.7 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ en vert (cmc, $\lambda_D = 5 \text{ nm}$) et $[TTAB] = 2.5 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ en bleu (6.8 cmc, $\lambda_D = 2 \text{ nm}$).
- b) Evolution temporelle de la tension interfaciale γ pour une solutions de TTAB pure $[TTAB] = 3.7 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ (0.1 cmc, $\lambda_D = 16 \text{ nm}$) en bleu, et une solution de TTAB/NaCl (0.15 cmc, $\lambda_D = 5 \text{ nm}$) à $[TTAB] = 3.7 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ en rouge.

Usuellement, la diffusion de tensio-actifs vers l'interface est caractérisée par une évolution en $\sqrt{t}$. On trace sur la Figure 36 l'évolution de la tension interfaciale γ en fonction de la racine du temps. On constate qu'aux premiers temps, on retrouve bien l'évolution de γ en $\sqrt{t}$.

 FIGURE 36 : Evolution de la tension interfaciale γ pour une solution de TTAB pure $[TTAB] = 3.7 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ (cmc/10) en fonction de $\sqrt{t}$


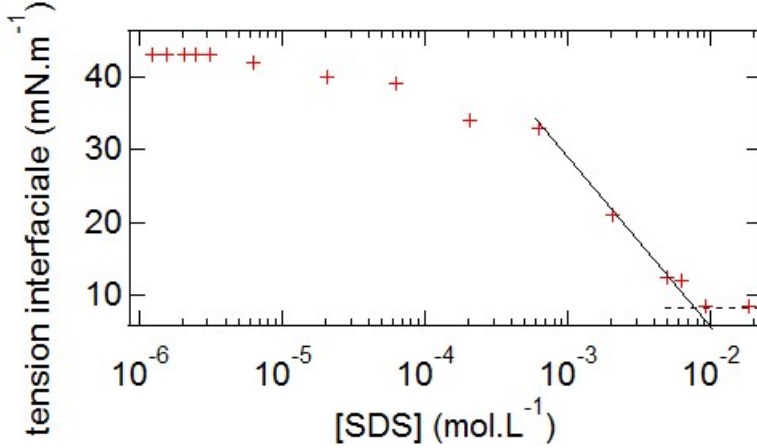
2.3 Solution de SDS

Nous avons étudié la tension interfaciale entre une solution aqueuse de SDS et une goutte de dodécane à 20°C . Toutes les solutions de SDS étudiées contiennent du NaCl afin de présenter la même longueur de Debye que les solutions de TTAB étudiées précédemment ($\lambda_D = 5\text{ nm}$ et $[\text{NaCl}] \sim 3 \cdot 10^{-3}\text{ mol.L}^{-1}$).

Le SDS étant un tensio-actif, tout comme pour le TTAB, la tension interfaciale va grandement dépendre de sa concentration (cf Figure 37). Comme précédemment, nous nous intéressons à la valeur de la tension interfaciale d'équilibre $\gamma_{eq} \sim \gamma(t = 1500\text{ s})$. De même, la tension interfaciale diminue avec $[\text{SDS}]$ jusqu'à atteindre un palier de 8.5 mN.m^{-1} . On peut déduire la valeur de la concentration micellaire critique à partir de la Figure 37, en regardant $[\text{SDS}]$ à l'intersection du palier et de la décroissance linéaire de $\gamma([\text{SDS}])$. On trouve ainsi que la valeur de la cmc est d'environ $8 \cdot 10^{-3}\text{ mol.L}^{-1}$, soit la même valeur que dans la littérature pour une solution sans sel [76]. Elle reste cependant peu éloignée des valeurs trouvées pour une concentration de 5mM en électrolyte [72] : $cmc = 6 \cdot 10^{-3}\text{ mol.L}^{-1}$.

On s'intéresse par ailleurs, tout comme pour le TTAB, à l'évolution de la tension interfaciale γ en fonction de $\sqrt{t}$ sur la Figure 38. On constate que l'évolution en $\sqrt{t}$ se retrouve aux premiers temps, ce qui est caractéristique de la diffusion d'espèces vers l'interface.

FIGURE 37 : Evolution de la tension interfaciale en fonction de $[\text{SDS}]$



Les points reportés sont les valeurs "d'équilibre" de la tension interfaciale solution aqueuse de SDS/dodécane ($t \sim 1500\text{ s}$) pour des concentration de SDS allant de $1.24 \cdot 10^{-6}\text{ mol.L}^{-1}$ à $1.86 \cdot 10^{-2}\text{ mol.L}^{-1}$. Ces solutions contiennent du NaCl afin que les solutions présentent toutes une longueur de Debye de 5 nanomètres.

FIGURE 38 : Evolution de la tension interfaciale γ pour une solution de SDS pure $[SDS] = 1.24 \cdot 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$ (cmc/10) en fonction de $\sqrt{t}$

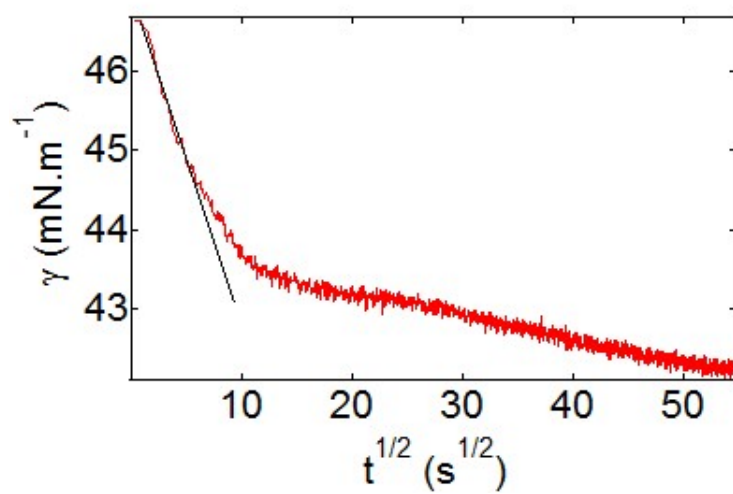
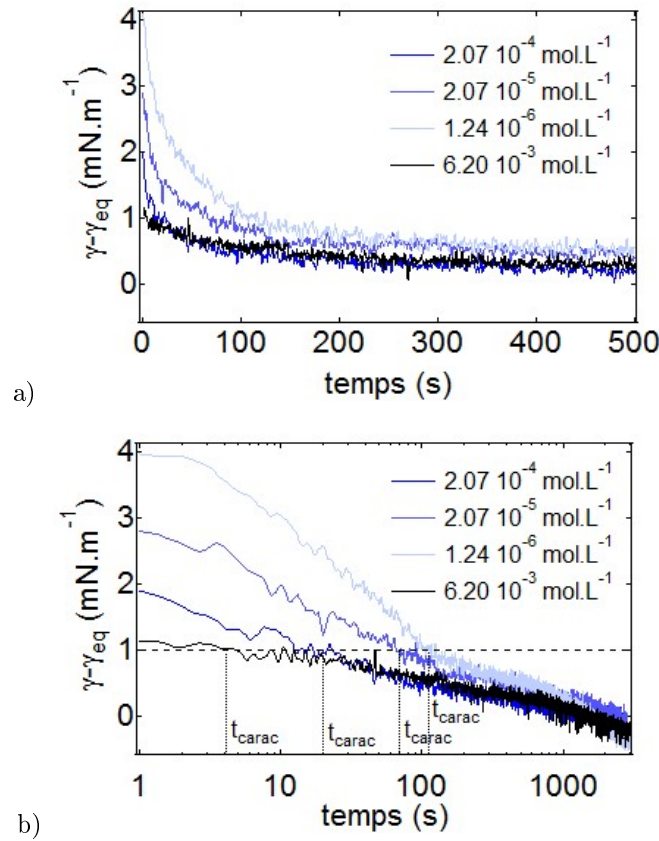


FIGURE 39 : Stabilisation de la tension interfaciale en fonction de $[SDS]$ 

Solutions de SDS/NaCl de concentration : $[SDS] = 1.24 \cdot 10^{-6} mol.L^{-1} / [NaCl] = 3.70 \cdot 10^{-3} mol.L^{-1}$, $[SDS] = 2.07 \cdot 10^{-5} mol.L^{-1} / [NaCl] = 3.70 \cdot 10^{-3} mol.L^{-1}$, $[SDS] = 2.07 \cdot 10^{-4} mol.L^{-1} / [NaCl] = 3.70 \cdot 10^{-3} mol.L^{-1}$ et $[SDS] = 6.24 \cdot 10^{-3} mol.L^{-1}$.

a) Evolution temporelle de $\gamma - \gamma_{eq}$.

b) Evolution temporelle de $\gamma - \gamma_{eq}$ représentée en lin-log. t_{carac} est défini tel que $(\gamma(t_{carac}) - \gamma_{eq}) = 1$ et caractérise le temps nécessaire pour équilibrer la tension de surface γ .

De même, on peut constater que la dynamique d'adsorption du tensio-actif à l'interface varie en fonction de $[SDS]$ (cf Figures 39 a et b). Plus la concentration en SDS est élevée, et plus la dynamique est rapide. On évalue le temps nécessaire t_{carac} pour atteindre la valeur $(\gamma(t_{carac}) - \gamma_{eq}) = 1 mN.m^{-1}$ sur la Figure 39b). On trouve les données suivantes (cf Tableau 3) :

TABLE 3 : Temps t_{carac} défini tel que $(\gamma(t_{carac}) - \gamma_{eq}) = 1 mN.m^{-1}$

$[SDS] (mol.L^{-1})$	$t_{carac} (s)$
$1.24 \cdot 10^{-6}$	106
$2.07 \cdot 10^{-5}$	67
$2.07 \cdot 10^{-4}$	20
$6.2 \cdot 10^{-3}$	4.1

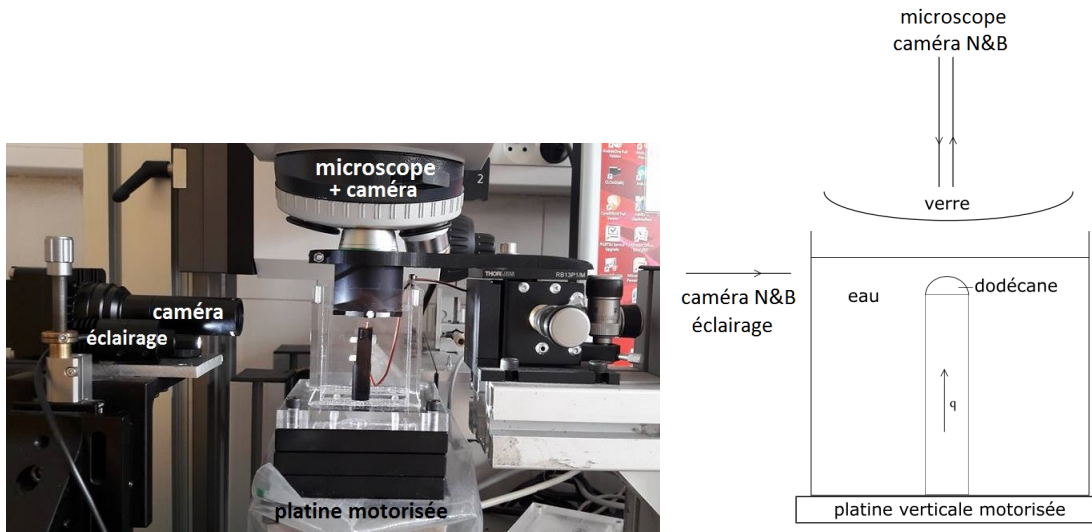
A présent que nous connaissons bien les systèmes impliqués dans l'expérience de drainage du film d'eau, il faut que nous soyons capables de suivre ce drainage au cours du temps. De plus il est fondamental de

pouvoir avoir accès à la surpression dans la goutte, moteur principal de ce drainage. Nous allons dans la section suivante présenter le montage expérimental mis en place pour mener ces expériences de drainage.

3 Montage expérimental

Nous rappelons qu'il s'agit d'observer le drainage d'un film d'eau piégé entre une goutte d'huile et une surface en verre. Le montage expérimental permettant d'étudier ce drainage a été pensé et réalisé par nos soins (cf Figure 40). Des montages similaires existent dans la littérature. [1, 7, 20, 77–79] Nous allons décrire précisément notre montage expérimental par la suite. Nous détaillerons en particulier la méthode d'interférométrie utilisée pour observer le film d'eau.

FIGURE 40 : Photographie et schéma du montage expérimental



3.1 Principe du montage expérimental

On étudie une goutte de dodécane formée à l'apex d'un tube en PEEK (polymère commercial inerte par rapport au dodécane) de diamètre interne $65\ \mu\text{m}$ et de diamètre externe $1.59\ \text{mm}$. Le flux utilisé est de $1\ \mu\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$ pour éviter des fuites ou la vaporisation du dodécane avec des pressions trop importantes dans le tube très étroit et long ($\sim 30\ \text{cm}$). Cette goutte est millimétrique et formée environ 20 minutes avant le début de l'expérience à l'aide d'un pousse seringue permettant de délivrer un volume avec une précision de $0.1\ \mu\text{L}$. La tension interfaciale a ainsi le temps de se stabiliser à sa valeur "d'équilibre" γ_{eq} . C'est-à-dire que l'on pourra considérer comme constante la tension interfaciale durant l'expérience de drainage dont la durée peut varier de quelques secondes à environ 20 minutes (cf Figures 33, 35, et 39a).

La goutte d'huile est formée dans une cuve remplie de la solution aqueuse à étudier (cf Figures 40 et 41).

Par ailleurs, on rappelle que la lentille en verre utilisée pour l'expérience est neuve et passée à l'UV-ozone pendant 15 minutes afin de libérer les groupements $\text{Si}-\text{OH}$ en surface des contaminations éventuelles. La lentille est ensuite installée sur un "porte-lentille" conçu par nos soins (cf Figure 42). Juste avant d'immerger cette dernière dans la solution d'eau, il est fondamental de passer un papier optique en surface de la solution aqueuse afin d'enlever un maximum d'impuretés adsorbées à l'interface eau/air. Cette opération évite que ces impuretés ne se déposent sur la surface en verre et faussent le drainage.

FIGURE 41 : Goutte d'huile immergée dans une solution aqueuse

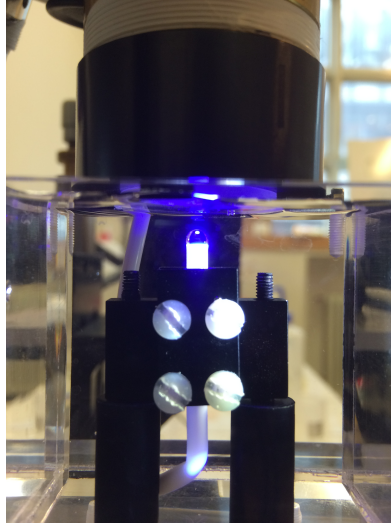
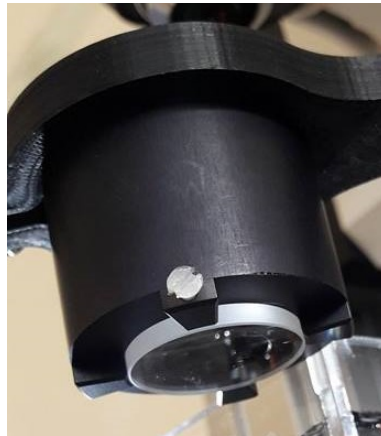
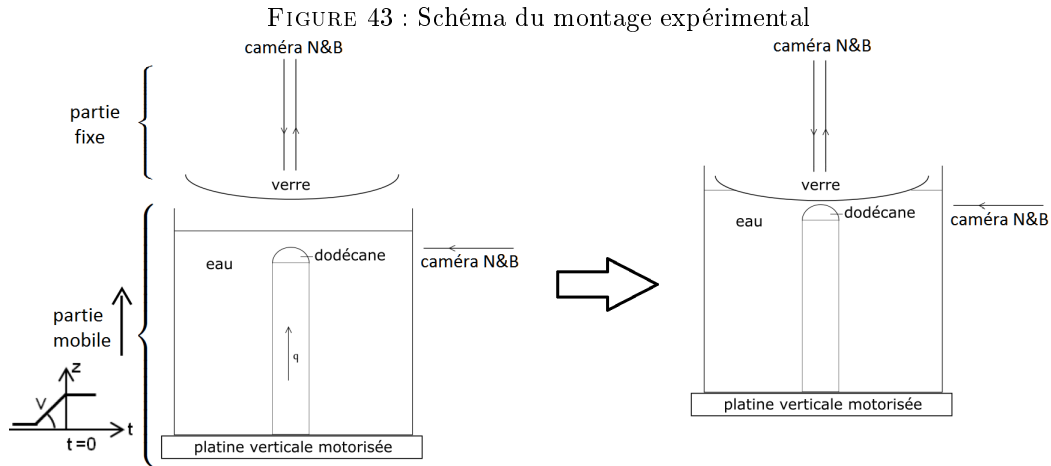


FIGURE 42 : Porte-lentille



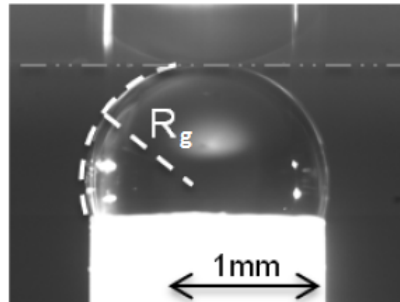
La cuve, dans laquelle la position de la goutte est fixée, est montée sur une platine verticale motorisée (cf Figures 40 et 43) tandis que la position de la lentille en verre est indépendante de la platine et maintenue fixe tout au long de l'expérience. La platine motorisée permet donc une approche de la goutte d'huile immergée dans l'eau vers la surface en verre de manière très contrôlée. L'approche se fait à vitesse constante, les vitesses d'approche v utilisées sont comprises entre 0.1 et 20 mm/s. Pour maîtriser la distance d'approche, la goutte est approchée de la surface en verre à petits pas micrométriques jusqu'à voir l'apparition de franges d'interférences. La goutte est ensuite éloignée de 0.06 mm. La distance d'approche de la goutte d est ensuite comprise entre 0.085 et 0.15 mm. Les paramètres v et d sont changés afin de varier les conditions initiales du drainage. En effet, plus la vitesse d'approche est importante et plus l'épaisseur au centre initiale h_0 sera grande. D'autre part, plus la distance d'approche d est grande et plus la goutte sera écrasée contre le verre : on aura alors un rayon de dimple r_d plus important. L'approche par défaut est la suivante : $v = 15 \text{ mm/s}$ et $d = 0.09 \text{ mm}$.

Suite à l'approche, la position de la goutte est maintenue au cours du temps et le drainage du film d'eau est enregistré. La fin de l'approche marque le temps $t = 0$ de l'expérience.



Afin d'exploiter l'expérience de drainage, il faut suivre l'approche de la goutte et connaître la surpression dans celle-ci. On rappelle en effet que la surpression de la goutte est un moteur essentiel du drainage. Une caméra noir&blanc STC-CMB2MCL de profil (cf Figure 43) nous permet de suivre l'approche de la goutte au cours du temps et de connaître donc approximativement le temps $t = 0$. De plus via l'observation du profil de la goutte au cours du drainage, on peut mesurer le rayon de courbure R de cette dernière (cf Figure 44) et connaître la surpression ΔP_{goutte} : $\Delta P_{goutte} = \frac{2\gamma}{R_g}$.

FIGURE 44 : Mesure du rayon de courbure de la goutte d'huile



L'observation du film d'eau au cours du temps est plus complexe. En effet, comme on peut voir sur la Figure 44, on ne peut observer ce film simplement par une vue de côté. Ce dernier est trop mince, son épaisseur étant inférieure au micron. Pour observer ce film on utilise donc une vue de dessus avec un éclairage monochromatique et une caméra noir&blanc : on observe dont l'intensité est directement liée à l'épaisseur. C'est donc une technique d'interférométrie optique qui est utilisée pour observer l'évolution spatio-temporelle de l'épaisseur du film d'eau intercalé. La technique est décrite plus en détail dans la section suivante. Pour l'éclairage nous utilisons l'illuminateur *COLIBRI 2* disposant de trois LEDs de longueur d'onde : $\lambda = 615 \text{ nm}$ (rouge), $\lambda = 530 \text{ nm}$ (vert) et $\lambda = 445 \text{ nm}$ (bleu).

De plus, comme le dimple est assez petit (diamètre de l'ordre de $150 \mu\text{m}$), l'observation à l'oeil nu est impossible. C'est pourquoi nous utilisons un microscope avec des objectifs de grossissement. Les objectifs utilisés doivent être achromatiques afin que les différentes longueurs d'onde pour l'éclairage présentent les mêmes chemins optiques : la mise au point sur les interférences reste inchangée quelque soit la couleur. Pour les expériences, nous possédons un objectif x5 *Objectif Plan-Apochromat 5x* et un x10 *EC Epiplan-Apochromat*. Pour grossir davantage le dimple, nous avons ajouté une lentille de grossissement pouvant être changée pendant l'expérience. Le grossissement additionnel peut être de x2.5 ou bien x4. Les tailles des pixels correspondantes à ces réglages sont résumés dans le Tableau 4. La résolution spatiale usuelle pour nos expériences est de $0.14 \mu\text{m}$ pour la caméra noir&blanc *STC-CMB2MCL* (objectif x10 et grossissement x4). En cas d'observation du début du drainage, très rapide, la fréquence d'acquisition demandée nécessite

l'utilisation d'une caméra rapide *Photron Mini Ax 100 16 GO N&B*. Pour la caméra rapide, la résolution spatiale est moins bonne : $0.5\,\mu m$ pour les mêmes conditions (objectif x10 et grossissement x4).

TABLE 4 : Résolution spatiale

a)	Objectif x5	résolution (μm)	Objectif x10	résolution (μm)
	grossissement x1	1.1	grossissement x1	0.54
	grossissement x2.5	0.44	grossissement x2.5	0.22
	grossissement x4	0.28	grossissement x4	0.14
b)	Objectif x5	résolution (μm)	Objectif x10	résolution (μm)
	grossissement x1	4	grossissement x1	2
	grossissement x2.5	1.6	grossissement x2.5	0.8
	grossissement x4	1	grossissement x4	0.5

a) résolution spatiale pour la caméra noir et blanc *STC-CMB2MCL*.

b) résolution spatiale pour la caméra rapide *Photron Mini Ax 100 16 GO N&B*.

On travaille de préférence avec un diaphragme de champ quasiment fermé pour le microscope. Cela permet en effet d'augmenter le contraste des interférences observées en éliminant une partie des rayons non-perpendiculaires à la surface en verre. De plus, on note qu'un alignement très précis du dimple (et donc du sommet de la goutte) avec l'éclairage et le microscope est nécessaire pour observer la figure d'interférence (champ d'observation de l'ordre de $250\,\mu m$).

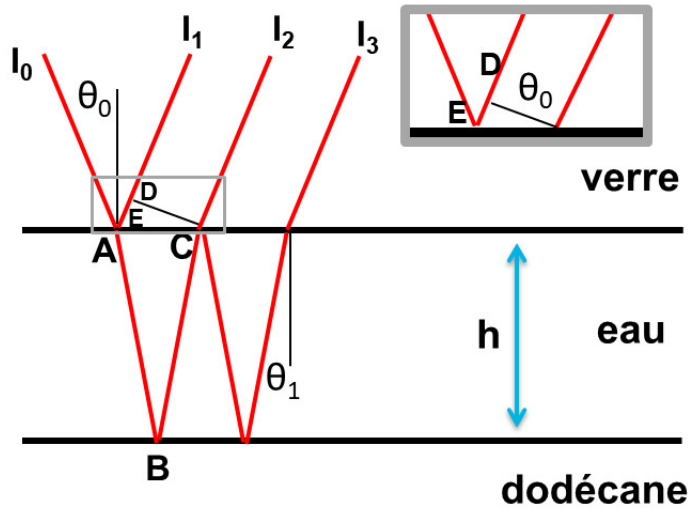
3.2 Interférométrie

Nous utilisons une technique d'interférométrie optique pour observer le film d'eau microscopique. Nous allons décrire la mise en oeuvre de la technique dans cette sous-section, et expliquer comment nous remontons au profil absolu de l'épaisseur à partir d'une image d'interférométrie en noir et blanc. 1

3.2.1 Lien entre les interférences et l'épaisseur du film d'eau

Dans le cas de l'éclairage en réflexion d'un film mince par un faisceau monochromatique de longueur d'onde λ , des réflexions multiples donnent lieu à des interférences constructives et destructives (cf Figure 45). On ne considère que les réflexions aux interfaces huile/eau et eau/verre. En effet, la lentille en verre présente une épaisseur d'environ 3 mm, et est donc bien trop épaisse pour que les réflexions à l'interface verre/air puissent interagir avec les autres rayons réfléchis.

FIGURE 45 : Schéma des rayons interférant



Eclairage incident à un angle θ_0 à travers une surface en verre. La transmission du faisceau à travers l'interface eau/verre se fait à un angle θ_1 .

Le faisceau initial I_0 se réfléchit à l'interface eau/verre et donne le premier faisceau réfléchi I_1 . Par ailleurs, I_0 est également transmis à l'interface eau/verre et se réfléchit à l'interface eau/huile. Le rayon est alors transmis à l'interface eau/verre et donne le rayon réfléchi I_2 (cf Figure 45). Cependant, il peut être également réfléchi à l'interface eau/verre et donner par la suite un rayon I_3 , etc. Cependant, à chaque réflexion/transmission l'amplitude du rayon diminue. On va calculer les amplitudes des trois premiers rayons réfléchis I_1 , I_2 et I_3 .

On note ψ_0 l'amplitude du rayon incident, et ψ_i l'amplitude du rayon réfléchi I_i . Les amplitudes ψ_i s'écrivent en fonction de l'amplitude du rayon incident, des coefficients de réflexion r_{ij} (cf Equation 16) et des coefficient de transmissions t_{ij} (cf Equation 17).

$$r_{ij} = \frac{n_i - n_j}{n_i + n_j} \quad (16)$$

$$t_{ij} = \frac{2n_i}{n_i + n_j} \quad (17)$$

Ces coefficients se calculent à partir de l'indice optique n_i des milieux concernés (cf Tableau 5) : le verre (d'indice n_1), l'eau (d'indice n_2) et le dodécane (d'indice n_3).

TABLE 5 : Valeurs des indices optiques

milieu	indice de réfraction
verre	1.52
eau	1.33
dodécane	1.4

On peut écrire les amplitudes ψ_i des trois premiers rayons réfléchis I_1 , I_2 et I_3 :

$$\begin{cases} \psi_1 = r_{12} \cdot \psi_0 \sim 6.7 \cdot 10^{-2} \psi_0 \\ \psi_2 = t_{12} t_{21} r_{23} \cdot \psi_0 \sim 2.6 \cdot 10^{-2} \psi_0 \\ \psi_3 = t_{12} t_{21} r_{23}^2 r_{21} \cdot \psi_0 \sim 4.4 \cdot 10^{-5} \psi_0 \end{cases} \quad (18)$$

Le module de l'amplitude au carré $|\psi_i|^2$ est l'intensité I_i . On peut donc connaître l'intensité des trois premiers rayons réfléchis en fonction de l'intensité du rayon incident (cf Equation 18). Ainsi les intensités sont respectivement de 45%, 7% et 0.020%. On voit donc bien que le troisième rayon est d'intensité négligeable comparé au second et au premier. La multitude de rayons réfléchis après le troisième rayon présentent des intensités encore plus faibles que 0.020%. On peut donc se contenter d'étudier les deux premiers rayons réfléchis I_1 et I_2 pour connaître l'intensité réfléchie totale.

La distance optique parcourue étant suffisamment petite par rapport à la longueur d'onde, les rayons I_1 et I_2 présentent des interférences constructives et destructives dépendant de l'épaisseur du film h .

L'intensité totale réfléchie s'écrit en fonction de l'amplitude des rayons réfléchis aux interfaces eau/verre et eau/huile :

$$I = (\psi_1 + \psi_2)(\psi_1^* + \psi_2^*) \text{ avec } \begin{cases} \psi_1 = r_{12} \cdot \psi_0 \\ \psi_2 = t_{12} t_{21} r_{23} \cdot \psi_0 \end{cases} \quad (19)$$

En développant la relation 19, on obtient donc l'intensité totale réfléchie en fonction de l'intensité des rayons interférant :

$$I = I_1 + I_2 + 2\sqrt{I_1 I_2} \cdot \cos \phi \quad (20)$$

avec ϕ la différence de phase entre les rayons interférants, $I_1 = (r_{12})^2 |\psi_0|^2$, $I_2 = (t_{12} t_{21} r_{23})^2 |\psi_0|^2$. La différence de phase s'écrit : $\phi = \frac{2\pi}{\lambda} (n_2(AB + BC) - n_0 ED) + \pi$ car le coefficient de réflexion r_{23} est négatif (cf Figure 45). Par ailleurs, la géométrie donne :

$$\begin{cases} AB = BC = \frac{h}{\cos \theta_1} \\ ED = AC \sin \theta_0 = \frac{2h}{\cos \theta_1} \sin \theta_1 \sin \theta_0 \\ AC = 2AB \sin \theta_1 \end{cases} \quad (21)$$

On peut donc réécrire l'équation 20 avec les expressions données ci-dessus :

$$I = I_2 \cdot (\alpha + 1) \cdot \left(1 - \frac{2\sqrt{\alpha}}{\alpha + 1} \cos \left(\frac{4\pi h}{\lambda \cos \theta_1} (n_2 - n_0 \sin \theta_0 \sin \theta_1) \right) \right) \quad (22)$$

avec α la constante telle que $I_1 = \alpha I_2$, $\alpha = \left(\frac{r_{12}}{t_{12} t_{21} r_{23}} \right)^2$.

De plus, la loi de Snell-Descartes donne la relation entre les sinus des angles : $n_1 \sin \theta_0 = n_2 \sin \theta_1$. On peut donc écrire l'intensité I en fonction de l'angle θ_1 uniquement :

$$I = I_2 \cdot (\alpha + 1) \cdot \left(1 - \frac{2\sqrt{\alpha}}{\alpha + 1} \cos \frac{4\pi n_2 h \cos \theta_1}{\lambda} \right) \quad (23)$$

Sachant que l'on travaille en incidence normale, les angles θ_0 et θ_1 sont nuls ou très faibles, ainsi $\cos \theta_1 \approx 1$. Cette approximation requiert de fermer au maximum le diaphragme d'intensité. En réalité,

dans la mesure où nous travaillons avec le diaphragme d'intensité ouvert au maximum, il reste des rayons dont l'incidence n'est pas normale. Cette approximation génère une erreur systématique qui sur-estime l'épaisseur. [80] Nous sommes conscient de cette source possible d'erreur systématique, mais nous ne la rediscuterons pas par la suite.

L'intensité des interférences peut donc se simplifier :

$$I = I_2 \cdot (\alpha + 1) \cdot \left(1 - \frac{2\sqrt{\alpha}}{\alpha + 1} \cos \frac{4\pi n_2 h}{\lambda} \right) \quad (24)$$

Intensité que l'on peut réécrire :

$$I = I_{moy} (1 - \Gamma \cos \frac{4\pi n_2 h}{\lambda}) \quad (25)$$

Avec $\Gamma = \frac{2\sqrt{\alpha}}{\alpha+1}$ le contraste des franges d'interférences, et I_{moy} l'intensité moyenne. Théoriquement, on peut calculer le contraste Γ à partir des coefficients de réflexion et de transmission. En effet, on rappelle que $\Gamma = \frac{2\sqrt{\alpha}}{\alpha+1}$ et $\alpha = \left(\frac{r_{12}}{t_{12}t_{21}r_{23}} \right)^2$. On trouve $\Gamma^{théo} = 0.67$. On note que ce contraste n'est jamais atteint dans nos expériences, d'une manière générale on a $\Gamma \in [0.15; 0.45]$.

Le contraste Γ et l'intensité moyenne I_{moy} peuvent s'écrire en fonction des intensités maximum I_{max} et minimum I_{min} des interférences mesurées :

$$\Gamma = \frac{I_{max} - I_{min}}{I_{max} + I_{min}}; \quad (26)$$

$$I_{moy} = \frac{I_{max} + I_{min}}{2} \quad (27)$$

On note que la relation 25 donne l'intensité totale réfléchie en fonction de l'épaisseur du film d'eau h . Cependant, l'épaisseur étant comprise dans la fonction cosinus, des interférences monochromatiques ne permettent pas de remonter à une épaisseur absolue mais à une épaisseur h modulo $\frac{\lambda}{2n_2}$. Pour calculer une épaisseur absolue, il faut donc utiliser théoriquement deux longueurs d'onde au minimum. En revanche, expérimentalement, compte tenu de l'erreur moyenne de 1nm (cf paragraphe 3.2.3), l'épaisseur absolue est déterminée avec certitude par l'usage de trois longueurs d'ondes.

C'est pourquoi nous avons choisi de travailler avec trois longueurs d'onde différentes, à savoir le rouge ($\lambda = 615\text{nm}$), le vert ($\lambda = 530\text{nm}$) et le bleu ($\lambda = 445\text{nm}$), afin d'avoir accès à une épaisseur absolue. Cette épaisseur absolue est en effet la seule épaisseur commune aux épaisseurs relatives calculées en rouge, en vert et en bleu.

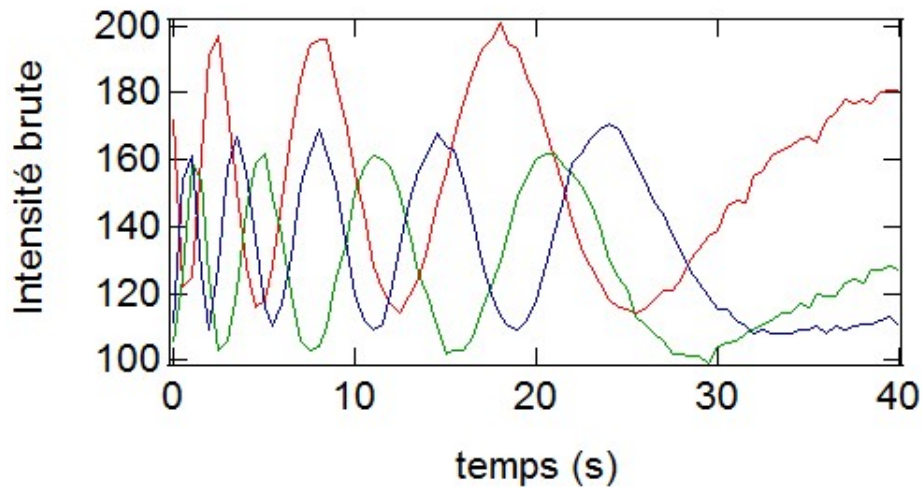
Dans une caméra couleur, les capteurs rouge/vert/bleu n'étant pas positionnés au même endroit, nous avons préféré travailler avec une caméra noir et blanc. Nous travaillons donc avec une interférométrie monochromatique, grâce à un éclairage épiscopique en rouge/vert/bleu successivement. Les images avec ces trois éclairages différents sont prises de manière suffisamment rapprochées pour que l'on puisse estimer que les trois photographies correspondent à un temps unique. Les images rouge/vert/bleu sont espacées de 100 ms. Ce temps est incompressible car il dépend de la durée d'acquisition d'une image et du temps nécessaire pour changer de LED. La fréquence d'acquisition minimum de notre système est de 2 images par seconde.

Nous allons par la suite montrer comment nous analysons ces images d'interférométrie pour en déduire une épaisseur absolue.

3.2.2 Protocoles de détermination de l'épaisseur du film d'eau à partir de l'image d'interférométrie optique

Nous allons ici expliquer comment nous procédons pour déduire à partir des images d'interférométrie des épaisseurs absolues. Nous utilisons nos images rouge/vert/bleu comme s'il s'agissait d'une image unique. Deux possibilités s'offrent à nous. D'une part, nous pouvons nous concentrer sur l'évolution temporelle d'un point unique dans le temps. Ainsi, l'évolution de l'épaisseur au centre et au col mince du dimple ont été étudiés temporellement. D'autre part, il est possible de s'intéresser à l'évolution spatiale du film le long d'un diamètre du dimple par exemple.

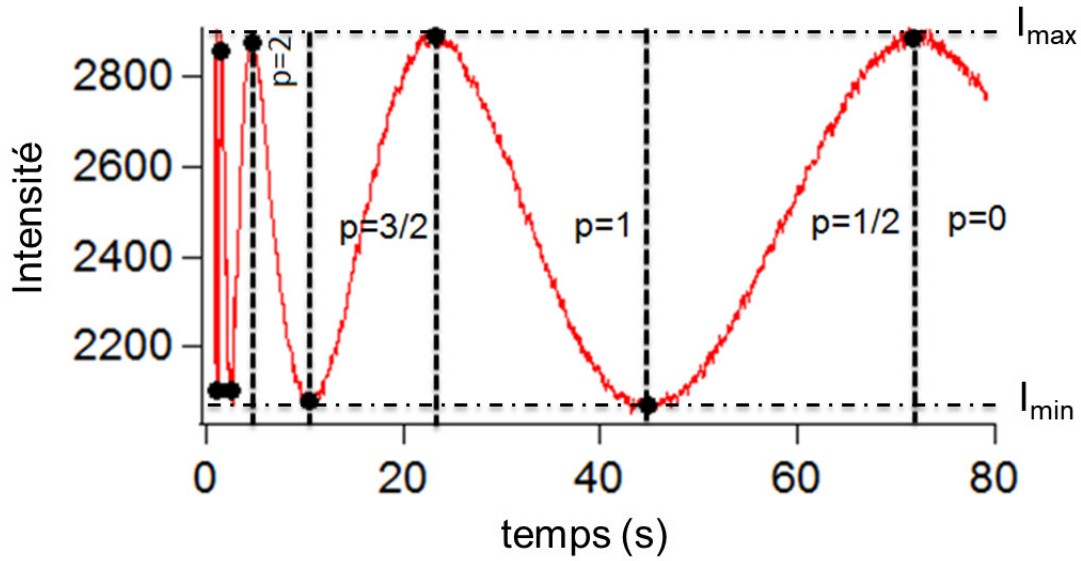
FIGURE 46 : Evolution temporelle de l'intensité brute au centre du dimple en lumière rouge, verte et bleue



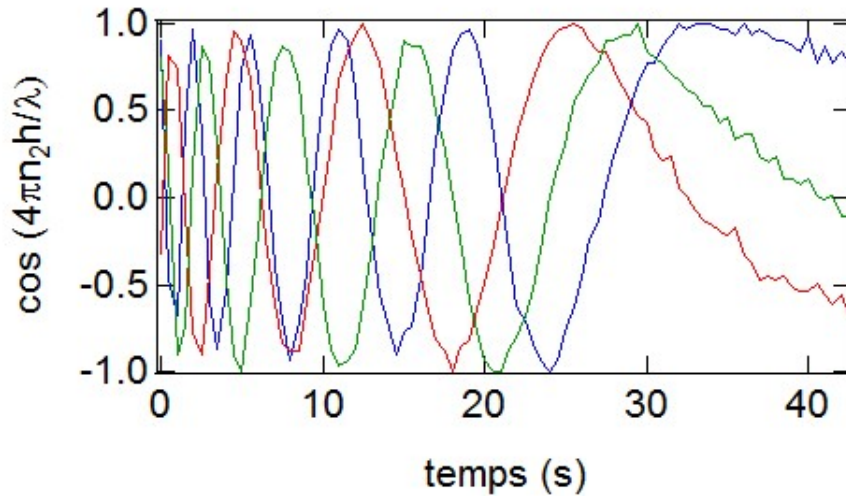
Profil temporel Nous présentons sur la Figure 46 l'évolution temporelle des intensités brutes en rouge/vert/bleu du centre d'un dimple. Nous rappelons que le lien entre l'épaisseur et l'intensité est donné par l'équation 25 :

$$I = I_{moy}(1 - \Gamma \cos \frac{4\pi n_2 h}{\lambda})$$

Tout d'abord, il nous faut déterminer I_{min} et I_{max} . On postule que ces derniers correspondent aux valeurs minimum et maximum de $I(t)$. On suppose ainsi que les I_{min} et I_{max} ne varient pas avec le temps, c'est-à-dire avec l'épaisseur. Avec une acquisition en caméra rapide, il est possible d'obtenir un profil $I(t)$ définissant précisément les valeurs des maxima et minima sur plusieurs ordres (cf Figure 47). On constate en effet, que les valeurs de I_{min} et I_{max} sont quasi-constantes au cours du temps.

FIGURE 47 : Profil $I(t)$ au centre du film en caméra rapide

L'expression $\cos \frac{4\pi n_2 h}{\lambda} = \frac{1}{\Gamma} (1 - I/I_{\text{moy}})$, représentée Figure 48, est obtenue à partir de l'intensité brute I (cf Figure 46), et des intensités minimum I_{min} et maximum I_{max} . Cette dernière oscille ainsi entre -1 et 1.

FIGURE 48 : Evolution temporelle de $\cos \frac{4\pi n_2 h}{\lambda}$ au centre du film en lumière rouge, verte et bleue

Enfin, on calcule l'épaisseur à partir de la valeur du cosinus. Le cosinus étant une fonction périodique, l'épaisseur obtenue est modulo $\frac{\lambda}{2n_2}$. De plus, il ne faut pas oublier que pour une valeur y donnée, il existe deux x tel que : $y = \cos x$. Ainsi la fonction réciproque $\arccos$ est définie sur $[-1; 1]$ et correspond à des valeurs entre $[0; \pi]$.

Afin de savoir exactement comment calculer l'épaisseur h , il convient donc de connaître l'ordre avec précision (cf Figure 47). En effet, dans le cas d'un ordre entier, la phase $\frac{4\pi n_2 h}{\lambda}$ est comprise entre $[0; \pi]$, le calcul de la phase via $\arccos$ est donc direct : $\frac{4\pi n_2 h}{\lambda} = \arccos \left(\frac{1}{\Gamma} \left(1 - \frac{I}{I_{\text{moy}}} \right) \right)$. En revanche dans le cas d'un demi-ordre, la phase est comprise entre $[\pi; 2\pi]$, on a donc la relation : $\frac{4\pi n_2 h}{\lambda} = 2\pi - \arccos \left(\frac{1}{\Gamma} \left(1 - \frac{I}{I_{\text{moy}}} \right) \right)$.

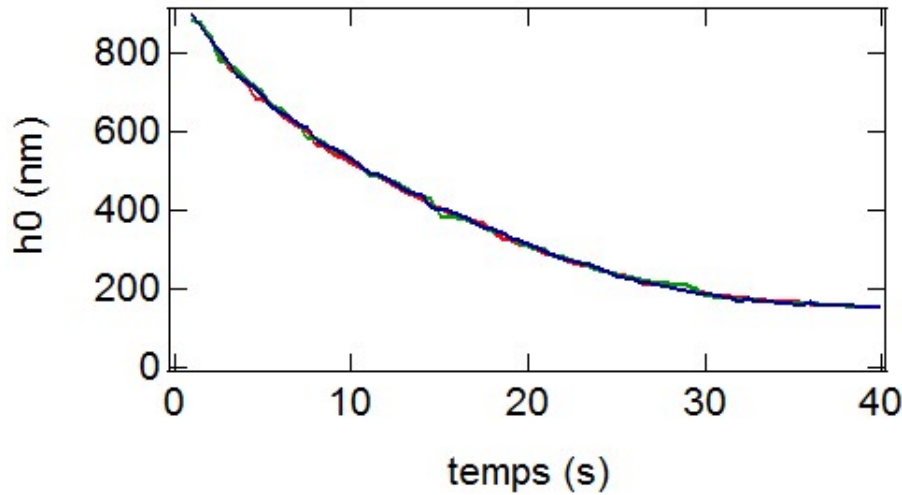
On obtient donc les deux relations suivantes :

$$\begin{cases} h = \left(\frac{1}{2\pi} \arccos \left(\frac{1}{\Gamma} \left(1 - \frac{I}{I_{moy}} \right) \right) + N \right) \frac{\lambda}{2n_2} \\ ou \\ h = \left(1 - \frac{1}{2\pi} \arccos \left(\frac{1}{\Gamma} \left(1 - \frac{I}{I_{moy}} \right) \right) + N \right) \frac{\lambda}{2n_2} \end{cases} \quad N \in \mathbb{N} \quad (28)$$

où N est l'ordre de l'épaisseur.

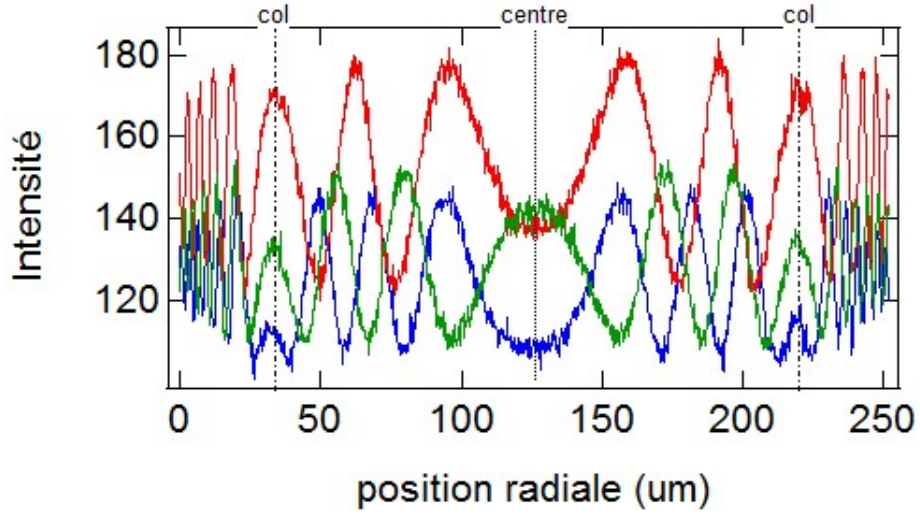
Pour connaître le profil de l'épaisseur, il est donc indispensable de savoir si l'épaisseur croît ou décroît. On peut alors attribuer arbitrairement les ordres et les demi-ordres en fonction de la monotonie de l'épaisseur (cf Figure 47). Une fois les trois profils d'épaisseur relatifs rouge/vert/bleu calculés grâce à l'équation 28, on peut connaître l'épaisseur « rouge » modulo 231 nm , l'épaisseur « vert » modulo 199 nm et l'épaisseur « bleu » modulo 167 nm . L'épaisseur absolue est déterminée en comparant les valeurs possibles pour les trois couleurs, c'est l'unique valeur commune (cf Figure 49).

FIGURE 49 : Profil temporel de l'épaisseur absolue au centre du film déterminé à partir des trois profils d'épaisseur relatifs pour : $\lambda = 615 \text{ nm}$ (rouge), $\lambda = 530 \text{ nm}$ (vert) et $\lambda = 445 \text{ nm}$ (bleu)



Profil spatial

FIGURE 50 : Profils d'intensité bruts issus le long d'un diamètre du dimple en lumière rouge, verte et bleue



Nous présentons sur la Figure 50 l'évolution spatiale de l'intensité brute en rouge/vert/bleu le long du diamètre d'un dimple. La première étape consiste à normaliser l'intensité brute $I(r)$ avec le blanc I_{blanc} (cf Figure 51), c'est-à-dire l'intensité enregistrée en l'absence d'interférence. En effet, l'intensité de l'image n'est pas parfaitement homogène, l'image est plus éclairée au centre que sur les bords. On fait donc l'opération suivante : $I_{norm} = I/I_{blanc}$. On obtient le profil présenté sur la Figure 52.

FIGURE 51 : Profil d'intensité « blanc » le long d'un diamètre du dimple en lumière bleue

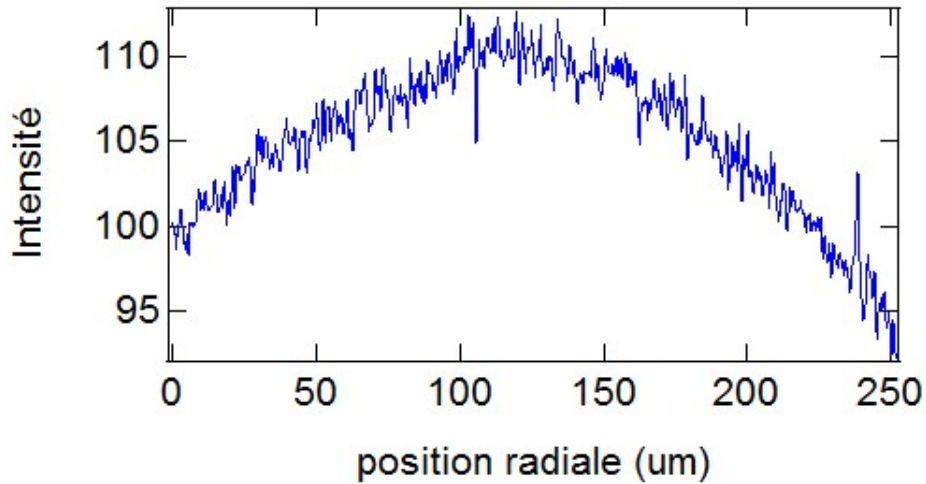
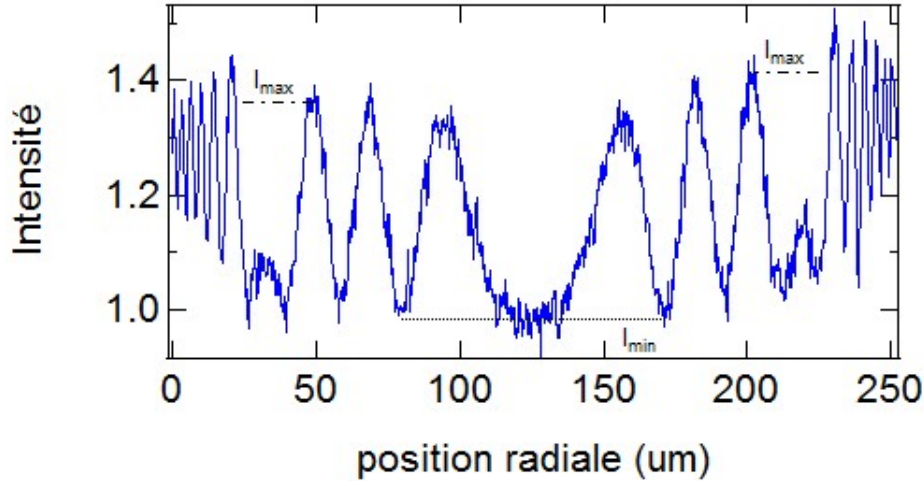


FIGURE 52 : Profil d'intensité normalisée I/I_{blanc} le long d'un diamètre du dimple en lumière bleue



Les extrapolations des valeurs I_{max} au col mince et I_{min} au centre pour les calculs de I_{moy} et Γ sont représentées par des droites.

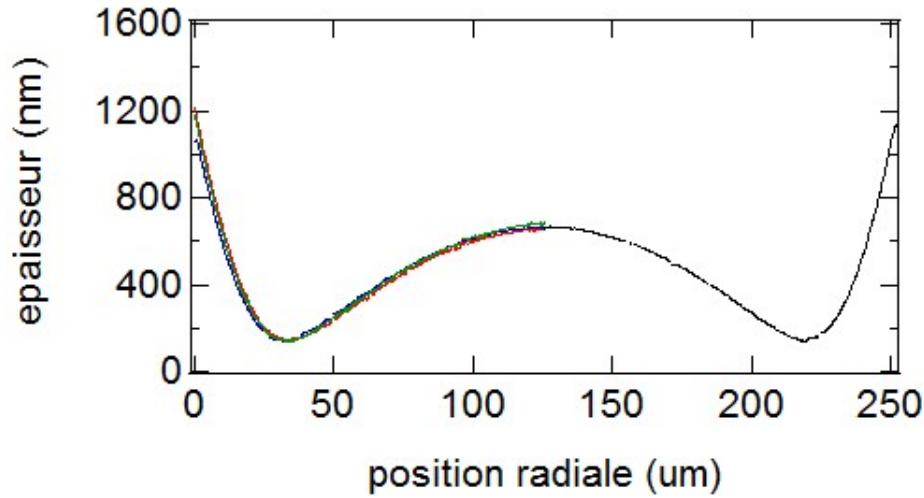
Une fois le profil normalisé obtenu, l'idée est de travailler sur des portions monotones. Il faut donc repérer les positions du col mince et du centre (cf Figure 50). Pour cela, il faut repérer les extrema qui ne sont pas égaux à des valeurs de I_{min} et I_{max} . Par ailleurs, le centre peut se repérer aisément par symétrie. L'extrema au col ou au centre indique alors un changement de monotonie, et non un changement d'ordre.

Les quatre portions définies par les positions du col et du centre sont alors traitées séparément selon un programme d'analyse identique à l'analyse du profil temporel. La seule différence majeure vient du traitement des I_{min} et I_{max} . En effet, à cause de la courbure de l'interface eau/huile, le contraste change le long du diamètre du dimple (cf Figure 52). Il faut donc traiter le contraste Γ en fonction des valeurs expérimentales des extrema pour chaque demi-ordre. L'intensité moyenne I_{moy} est traitée à chaque demi-ordre de la même manière pour plus de précision. Une complication pour la détermination des extrema existe au niveau du col et du centre. En effet, pour les demi-ordres concernés, une seule des valeurs de I_{min} et I_{max} est définie expérimentalement. Par exemple sur le profil représenté Figure 52 il manque la valeur de I_{max} au col et la valeur de I_{min} au centre. Pour pallier à ce problème, nous utilisons donc la valeur de l'extrema du demi-ordre supérieur/inférieur.

Nous nous assurons enfin que les quatre morceaux du profil d'épaisseur calculés se raccordent correctement aux cols et au centre. On obtient ainsi le profil relatif d'épaisseur spatiale.

De la même manière que précédemment, on déduit des trois profils d'épaisseurs relatifs rouge/vert/bleu le profil d'épaisseur absolue présenté Figure 53.

FIGURE 53 : Profils d'épaisseur absolue le long d'un diamètre du dimple en lumière rouge, verte et bleue



à gauche : profils d'épaisseur calculés à partir des signaux bruts obtenus en lumière rouge, verte et bleue.
à droite : profil d'épaisseur absolu (moyenne des trois profils).

Notons que dans le cas de la caméra rapide, les images sont prises avec une unique longueur d'onde ($\lambda = 615 \text{ nm}$) dans la mesure où la fréquence d'acquisition est trop rapide pour alterner les couleurs. L'analyse se limite alors à la déduction d'un profil d'épaisseur relatif. On se sert de l'état d'équilibre pour définir l'épaisseur absolue. Dans le cas du mouillage de l'huile sur le verre, en faisant l'hypothèse que toutes les franges d'interférence sont visibles lors du mouillage, on enregistre une épaisseur nulle qui nous sert de référence. En l'absence de mouillage, on peut se servir de l'épaisseur d'équilibre h_{eq} . Cette dernière est mesurée pour un système donné en rouge/vert/bleu et est donc connue. L'épaisseur étant connue à $\pm \frac{\lambda}{2n_2}$, soit 231 nm , la valeur de h_{eq} nous permet de déduire le profil de l'épaisseur absolue.

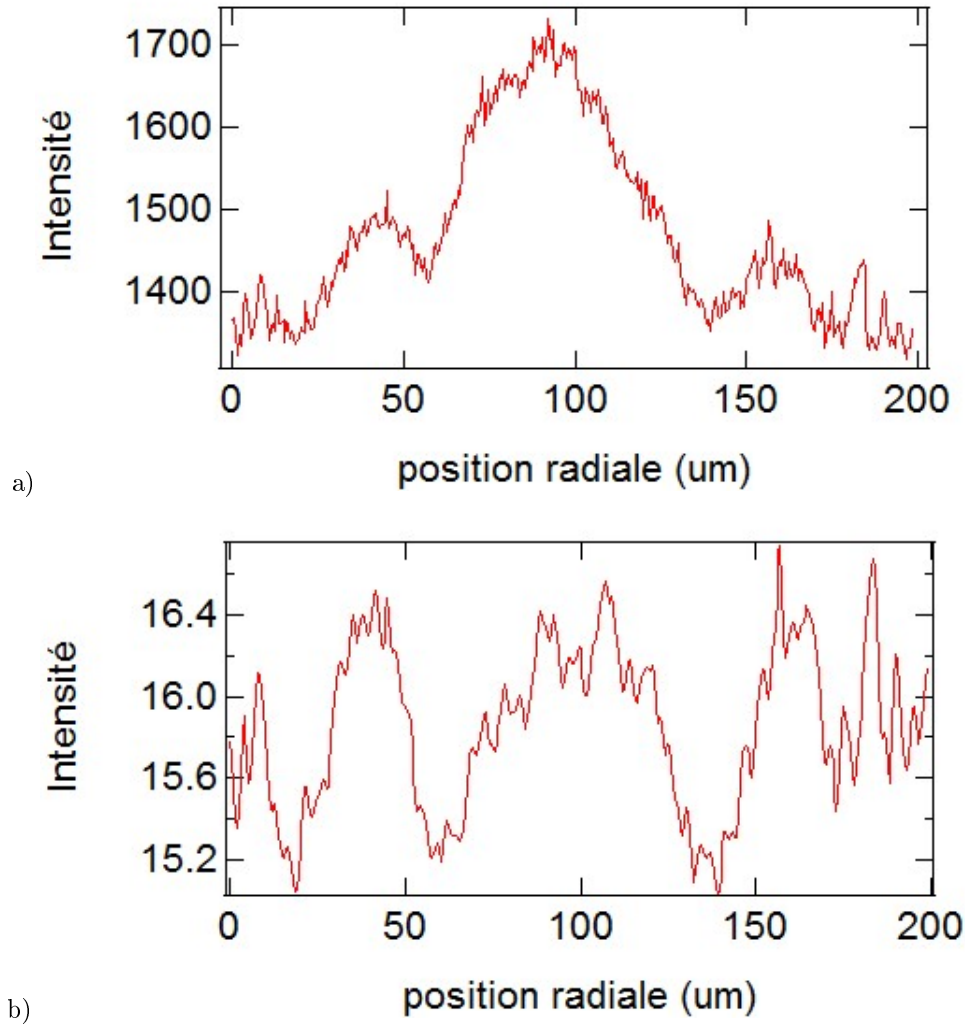
3.2.3 Sources d'erreur sur l'épaisseur du film

L'erreur commise sur l'épaisseur du film d'eau peut provenir de trois sources distinctes : le bruit sur les images d'interférométrie, les valeurs de I_{moy} et Γ utilisées pour le calcul (Equation 28), et l'ouverture/l'inclinaison des rayons lumineux.

Afin de minimiser l'erreur, il est important de maximiser le contraste Γ . Travailler à des vitesses d'acquisition rapides ($> 15000 \text{ fps}$) va poser problème car le temps d'exposition est alors court. Pour compenser, on ouvre les diaphragmes de champ et d'intensité au maximum afin que l'éclairage soit suffisant, ce qui diminue fortement le contraste. En effet, on rappelle que pour maximiser le contraste, il faut se rapprocher de la situation idéale « rayon incident normal à la surface ». Normaliser l'image avec le blanc est alors crucial pour mener à bien l'analyse du profil (cf Figure 54).

Le bruit sur l'image est limité en utilisant une vitesse d'acquisition raisonnable, et un diaphragme de champ quasi-fermé. En effet, si la vitesse d'acquisition est trop grande (notamment supérieure à 15000 fps en caméra rapide), le temps de pose de l'image est légèrement trop court, et l'image est beaucoup plus bruitée que pour une vitesse d'acquisition plus raisonnable (cf Figures 52 et 54b). Le bruit résultant sur l'analyse des profils peut-être lissé, limitant ainsi l'impact de celui-ci.

FIGURE 54 : Images d'interférence le long d'un diamètre du dimple pour une vitesse d'acquisition de 20000 fps ($\lambda = 615 \text{ nm}$)



a) Profil d'intensité brut.
b) Profil d'intensité normalisé I/I_{blanc} .

Dans le cas de l'analyse temporelle, les sources d'erreurs sont peu nombreuses car les profils bien définis. De plus la zone du dimple étudiée étant localement plane (col et centre), on suppose que le contraste est le même au cours du temps (cf Figure 47). On peut vérifier cette hypothèse en mesurant précisément les valeurs des extrema sur les premiers ordres, et calculer la différence entre l'épaisseur calculée à contraste constant et à contraste localement variable. Dans ce cas, l'erreur commise sur le contraste impacte le calcul de l'épaisseur de moins de 1nm. Par ailleurs le bruit peut être simplement lissé sans induire d'erreur.

Dans le cas de l'analyse spatiale, le principal problème vient de la dépendance du contraste à l'angle de l'interface eau/huile (cf Figure 52). Il est donc fondamental d'utiliser un contraste adapté pour chaque demi-ordre analysé. Afin de le déterminer avec précision, les minima et maxima sont déterminés expérimentalement, à l'aide d'un ajustement polynomial. On peut ainsi s'affranchir des problèmes de bruit et déterminer les extrema avec précision, y compris dans des conditions d'acquisition compliquées. Avec un contraste déterminé expérimentalement, on estime de même l'erreur sur l'épaisseur à environ 1 nm, en dehors de l'erreur due à l'ouverture.

Le cas du centre et du col sont légèrement différents. En effet, comme expliqué dans la section précédente, on utilise un extrema du demi ordre supérieur ou inférieur pour calculer le contraste local. Or on rappelle que le contraste n'est pas constant spatialement. On commet ainsi une erreur plus importante. En comparant l'épaisseur calculée via un profil temporel et via un profil spatial, on peut estimer que l'erreur sur l'épaisseur au col et au centre est de l'ordre de 5 nm.

Nous avons présenté notre système en détail, ainsi que le montage expérimental construit pour étudier le drainage du film d'eau. Nous sommes capable de visualiser ce film microscopique/nanoscopique intercalé entre l'huile et le solide grâce à une interférométrie optique avec trois longueurs d'onde.

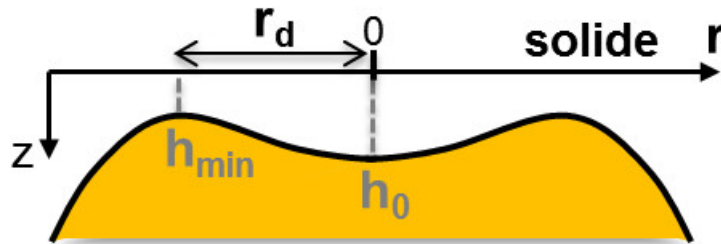
Nous allons à présent aborder l'état d'équilibre du film mince d'eau intercalé, ainsi que le drainage de l'eau initialement piégée dans le dimple. Nous nous attarderons entre autres sur une description quantitative de l'ensemble du drainage à travers trois régimes. On s'intéressera également à l'impact de tensio-actifs ioniques sur la stabilité du système et sur le drainage du film.

Troisième partie

: Drainage et équilibre d'un film liquide
intercalé à une interface liquide/solide

Dans cette partie, nous allons présenter la dynamique de drainage et la stabilisation d'un film liquide intercalé à une surface liquide/solide. Nous rappelons que nous étudions une goutte d'huile immergée dans un bain d'eau. La goutte d'huile est approchée d'une surface en verre à vitesse constante jusqu'à écrasement de la goutte contre le solide. Lors de l'approche de la goutte, une structure dimple est formée (cf Figure 55). Cette structure étant hors-équilibre, lorsque l'approche de la goutte est stoppée, le film d'eau piégé entre la goutte et le solide draine jusqu'à un état d'équilibre : un film d'eau homogène ou bien le mouillage de l'huile sur le verre.

FIGURE 55 : Schéma de la structure dimple du film intercalé lorsqu'une goutte d'huile est approchée d'une surface solide à travers un bain liquide d'eau



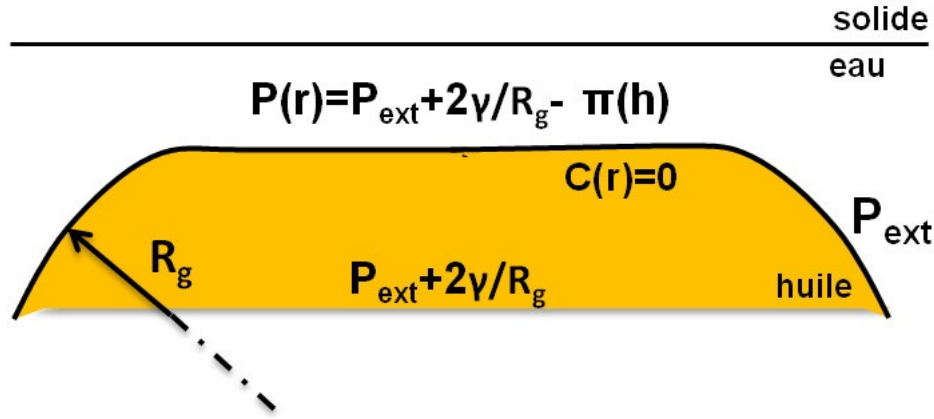
v vitesse d'approche de la goutte d'huile, h_{min} épaisseur au col mince, h_0 épaisseur au centre du film, r_d rayon du dimple et distance radiale entre h_0 et h_{min} .

Dans un premier temps, nous étudierons l'état d'équilibre du film intercalé. Nous nous intéresserons en particulier à la stabilisation du film par interactions électrostatiques ou stérique. La mise en évidence de la stabilisation électrostatique se fait grâce à l'ajout de sel qui diminue l'épaisseur d'équilibre. L'état d'équilibre d'un film intercalé d'une solution d'électrolyte nous permettra d'obtenir une mesure de la pression de disjonction dans le film en fonction de son épaisseur. Nous étudierons également l'impact des tensio-actifs ioniques sur la stabilité du système.

Dans un second temps, nous nous intéresserons à la dynamique de drainage du film. Nous mesurerons la condition aux limites à l'interface liquide/liquide. Ceci nous permettra de mettre en évidence un effet Marangoni lié à des traces d'espèces tensio-actives à cette interface, effet que nous avons confirmé par un ajout contrôlé de tensio-actif. Nous décrirons quantitativement l'ensemble du drainage d'un film d'eau salée à travers trois régimes. Nous comparerons notamment nos résultats expérimentaux avec les modèles théoriques développés. Enfin nous étudierons l'impact de tensio-actifs ioniques sur le drainage du film.

1 Etat d'équilibre du système

FIGURE 56 : Description des différentes pressions du système à l'équilibre



L'état d'équilibre du système se traduit expérimentalement par deux cas : un film d'eau homogène d'épaisseur h_{eq} ou bien le mouillage de l'huile sur le verre. Nous rappelons que dans le cas d'un film d'eau stable, la pression dans le film P est égale à la pression du bain extérieur P_{ext} (cf Figure 56). Ce qui implique :

$$\frac{2\gamma}{R_g} = \Pi(h_{eq}) \quad (29)$$

Dans le cas où la pression de disjonction n'est pas suffisante pour contrebalancer la surpression de la goutte, la goutte d'huile mouille le verre.

On rappelle que la pression de disjonction comporte trois composantes différentes : le terme stérique, le terme électrostatique ainsi que le terme de Van der Waals. Dans notre cas, le terme de Van der Waals étant toujours attractif et de surcroît négligeable, la stabilisation du film ne peut se faire que par interactions électrostatiques ou gêne stérique. Nous allons montrer dans les sections suivantes que la stabilisation du film d'eau peut effectivement être obtenue via ces deux moyens.

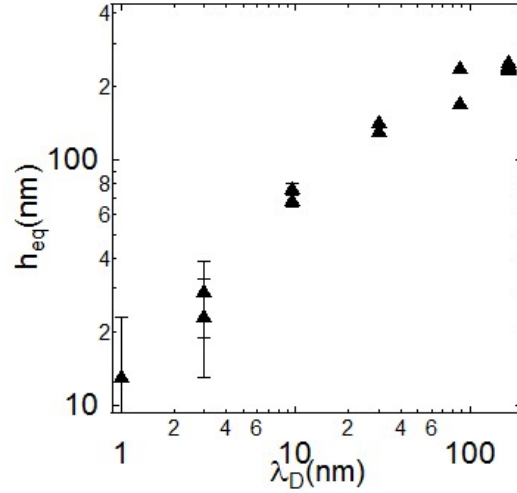
1.1 Stabilisation par interactions électrostatiques

Nous étudions ici la contribution électrostatique à la pression de disjonction en faisant varier la longueur de Debye dans la solution aqueuse via la concentration en sel. Nous utiliserons ensuite ces résultats pour interpréter le cas où des tensio-actifs ioniques sont ajoutés à la solution.

1.1.1 Solution aqueuse de NaCl : Etude quantitative de la pression de disjonction en fonction de l'épaisseur

La dépendance de l'épaisseur du film d'eau stable en fonction de la longueur de Debye est bien connue dans la littérature. [20]

Nous avons mesuré l'épaisseur à l'équilibre des films stables intercalés h_{eq} pour une taille de goutte similaire ($R_g = 0.8 \pm 0.05 \text{ mm}$), et donc une surpression de goutte similaire $\Delta P_{goutte} = 110 \pm 10 \text{ Pa}$, pour différentes concentrations en NaCl (de 10^{-6} à $10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$) et diverses lentilles de verre (cf Figure 57). Les résultats sont reportés sur la Figure 57.

FIGURE 57 : Epaisseur d'équilibre du film d'eau h_{eq} en fonction de la longueur de Debye λ_D 

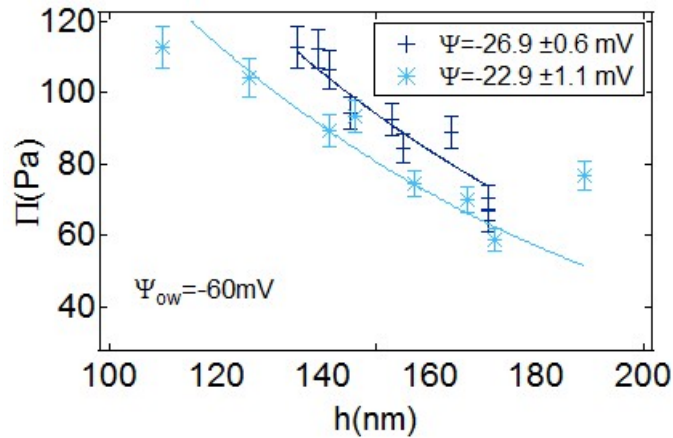
Solutions aqueuses de NaCl présentant des concentrations comprises entre 10^{-6} et $10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$.
Pression de disjonction dans le film à l'équilibre $\Pi(h_{eq}) = 110 \pm 10 \text{ Pa}$.

On constate sur la Figure 57 que l'épaisseur d'équilibre décroît quand $[\text{NaCl}]$ augmente. Ce phénomène, lié à l'écrantage des charges de surface par le sel, est bien connu. En revanche, l'étude quantitative de la pression de disjonction en fonction de l'épaisseur d'un film d'eau intercalé entre une goutte d'huile et une surface solide est beaucoup plus rare. À notre connaissance, $\Pi(h)$ n'a jamais été étudiée dans cette configuration.

Nous pouvons mesurer la pression de disjonction en utilisant l'Equation 29, la mesure du rayon de la goutte R_g et la tension interfaciale liquide/liquide à l'équilibre γ . En faisant varier la taille de la goutte, il est possible d'explorer expérimentalement la courbe de la pression de disjonction en fonction de l'épaisseur.

On trace sur la Figure 58 l'évolution de $\Pi(h)$ pour une solution aqueuse de $[\text{NaCl}] = 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$, pour deux lentilles en verre borosilicate différentes. On constate que les données expérimentales sont légèrement décalées l'une par rapport à l'autre, ce qui montre que les valeurs de la pression de disjonction dépendent de la surface testée. Ceci suggère que le potentiel de surface du verre ψ peut varier d'un échantillon à l'autre.

FIGURE 58 : Evolution de la pression de disjonction en fonction de l'épaisseur pour deux lentilles en verre différentes



$[\text{NaCl}] = 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$, $\psi_{ow} = -60 \text{ mV}$.

Les lignes continues correspondent à un ajustement des données expérimentales avec l'Expression 30.

Il est possible d'ajuster nos données expérimentales avec l'expression de la composante électrostatique de la pression de disjonction donnée Equation 30. Nous rappelons que cette expression n'est valable que dans le cas où le potentiel au milieu du film ψ_m est petit : $\psi_m \ll 25 \text{ mV}$. Cependant, nous ne disposons pas d'une meilleure expression pour décrire le terme électrostatique de la pression de disjonction pour deux surfaces chargées asymétriques. Cette expression donne donc une estimation de la pression de disjonction.

$$\Pi_{disj} = \left(64n_0k_BT \tanh\left(\frac{e\psi_{ow}}{4k_BT}\right) \tanh\left(\frac{e\psi}{4k_BT}\right) \right) e^{-h/\lambda_D} \quad (30)$$

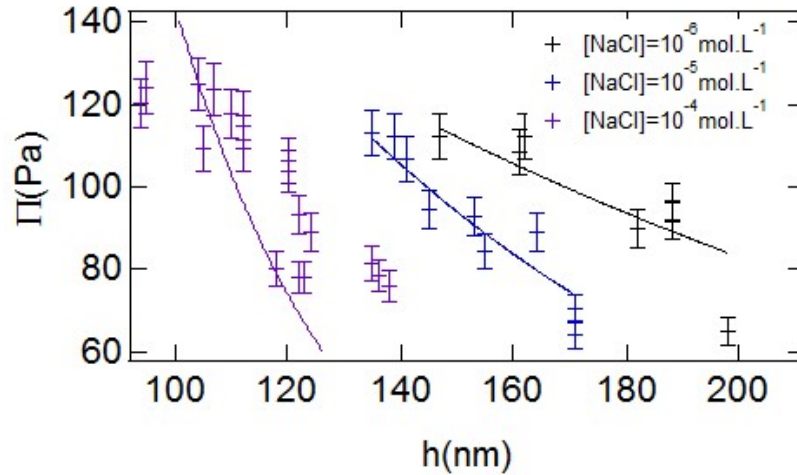
Le potentiel de surface eau/huile est fixé à $\psi_{ow} = -60 \text{ mV}$ pour l'ajustement, le seul paramètre libre est le potentiel de surface du verre ψ .

L'ajustement de nos deux séries de données pour $[NaCl] = 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ donne pour le potentiel du verre ψ : $\psi = -26.9 \pm 0.6 \text{ mV}$ et $\psi = -22.9 \pm 1.1 \text{ mV}$. Ces valeurs sont bien en accord avec les potentiels de surface du verre trouvés dans la littérature. [25]

Le potentiel de surface ψ variant d'une lentille en verre à l'autre, il est donc crucial d'étudier l'évolution de la pression de disjonction en fonction de l'épaisseur avec une même surface en verre.

Nous avons par la suite étudié l'évolution de la pression de disjonction pour différentes concentrations en sel sur la Figure 59.

FIGURE 59 : Evolution de la pression de disjonction en fonction de l'épaisseur : Impact de la concentration en NaCl



Les courbes expérimentales sont ajustées avec l'expression 30, le paramètre ajustable étant le potentiel de surface du verre. On trouve les valeurs suivantes :

$$\psi([NaCl] = 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}) = -55.1 \pm 2.4 \text{ mV}$$

$$\psi([NaCl] = 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}) = -26.9 \pm 0.6 \text{ mV}$$

$$\psi([NaCl] = 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}) = -24.5 \pm 1.7 \text{ mV}$$

L'ajustement des données de la Figure 59 avec l'Equation 30 nous permet de constater que le potentiel de surface du verre diminue lorsque la concentration en sel augmente. En effet, si $\psi = -55 \text{ mV}$ pour $[NaCl] = 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$, pour une concentration de l'ordre de 10^{-5} et $10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$, $\psi \sim -25 \text{ mV}$. Cet abaissement est bien évidemment lié à l'écrantage des charges en surface du verre par le sel.

Nous avons donc montré que la pression de disjonction d'un film de solution aqueuse intercalé entre une goutte d'huile et du verre peut être modélisée par les interactions électrostatiques liées aux ions et aux charges de surfaces.

L'ajout de tensio-actif ionique permet, tout comme le sel, de modifier la longueur de Debye. De plus l'adsorption du tensio-actif aux interfaces eau/huile et eau/verre modifie également la charge de surface.

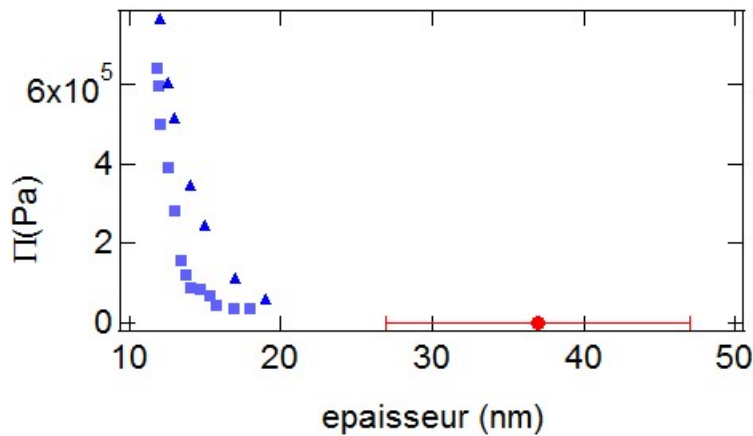
Le terme électrostatique de la pression de disjonction peut donc être modifié par l'ajout de tensio-actifs ioniques dans la solution aqueuse. Nous allons par la suite étudier l'état d'équilibre du système lorsque l'eau contient des tensio-actifs anioniques ou cationiques.

1.1.2 Solution aqueuse de tensio-actif ionique pour une concentration inférieure à la cmc

Mise en évidence de l'impact de la longueur de Debye sur l'épaisseur d'équilibre pour des films de solutions de tensio-actif ionique

Dans la littérature, on trouve des expériences avec du SDS montrant que le film aqueux stabilise grâce à des interactions électrostatiques. [29] Nous avons retracé ces données bibliographiques sur la Figure 60 en rajoutant un point représentatif de nos expériences ($[SDS] = 6.2 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$, $h_{eq} (\Delta P_{goutte} = 36 \text{ Pa}) = 37 \text{ nm}$). Les concentrations en SDS étant du même ordre de grandeur ($[SDS] = 9 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ pour les expériences de Bergeron et Radke [29] et Mysels et Jones [32]), nous pouvons supposer que la charge de surface des interfaces eau/huile et eau/verre sont similaires. Nos données expérimentales sont cohérentes par rapport à la littérature.

FIGURE 60 : Données extraites de Bergeron et Radke [29] : Pression de disjonction dans le film à l'équilibre en fonction de l'épaisseur d'équilibre



(rond rouge) nos données expérimentales pour une solution pure de SDS à $6.2 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$.
(triangle bleu) données de Mysels et Jones [32] pour une solution de SDS à $9 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$.
(carré violet) données de Bergeron et Radke [29] pour une solution de SDS à $9 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$.

En dessous de la concentration micellaire critique, la solution ne présentant pas de micelle, aucune gêne stérique n'est attendue. La stabilisation du film d'eau est donc due aux interactions électrostatiques, tout comme pour le film d'eau salée.

On peut se demander comment évolue l'épaisseur d'équilibre du film intercalé h_{eq} avec la concentration en tensio-actif. D'une part, l'ajout de tensio-actif ionique va diminuer la longueur de Debye λ_D et écranter les charges. D'autre part, en s'adsorbant aux interfaces, le tensio-actif ionique va modifier les charges de surface, initialement négatives. Nous pouvons donc avoir une compétition entre l'impact des tensio-actifs sur λ_D ainsi que leur impact sur les charges de surfaces. Nous nous demandons si l'un des deux effets est prédominant.

Pour répondre à cette question nous étudions l'évolution de l'épaisseur d'équilibre h_{eq} en fonction de la longueur de Debye λ_D , pour des concentrations en tensio-actif ionique différentes.

Par la suite, nous prêtons une attention particulière à comparer des données présentant une même pression de disjonction à l'équilibre. En effet, l'adsorption des tensio-actifs à l'interface eau/huile abaisse la tension interfaciale, il faut donc mener les expériences avec des rayons de goutte variables. Ne pouvant faire d'expériences avec NaCl pour une pression de disjonction à l'équilibre de $\Pi(h_{eq}) = 45 \text{ Pa}$ ($\Delta P_{goutte} \sim 45 \text{ Pa} \iff R_g \sim 2 \text{ mm}$), nous extrapolons l'évolution de $h_{eq} = f(\lambda_D)$ à partir de l'Equation 30, avec

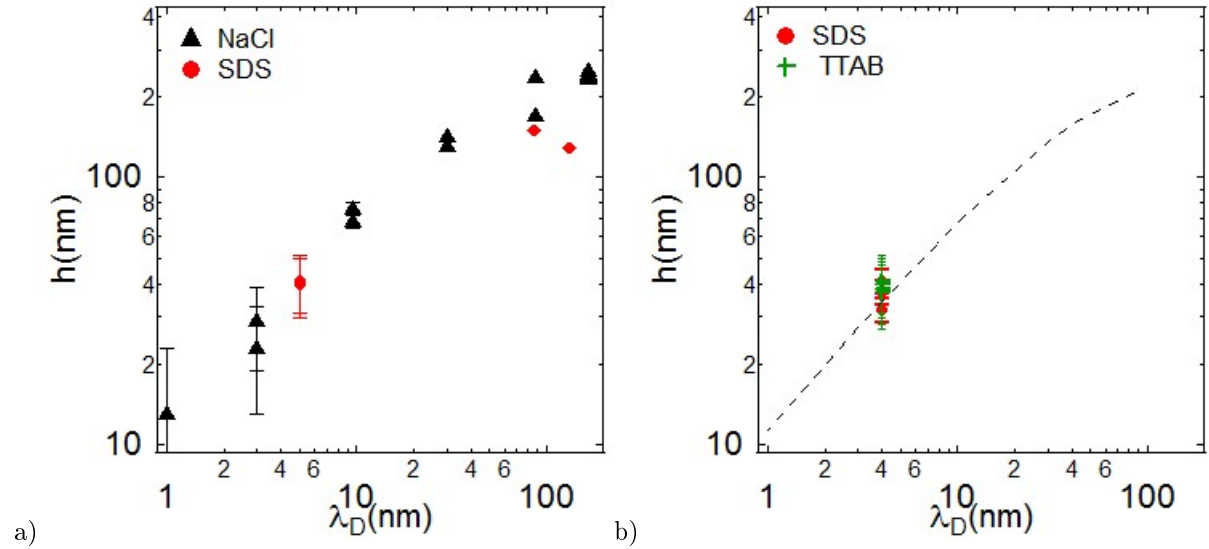
$\psi_{ow} = -60 mV$ et $\psi = -25 mV$, pour la Figure 61 b). Nous estimons que la prédiction est fiable à $\pm 10 nm$.

Nous avons procédé à des expériences avec différentes solutions de SDS/NaCl (cf Tableau 6 et Figure 61), et de TTAB/NaCl (cf Figure 61b).

TABLE 6 : Solutions de SDS/NaCl

	[SDS] ($mol.L^{-1}$)	[NaCl] ($mol.L^{-1}$)	λ_D (nm)
solution 1	$3.10 \cdot 10^{-6}$	$3.7 \cdot 10^{-3}$	5
solution 2	$2.07 \cdot 10^{-5}$	$3.7 \cdot 10^{-3}$	5
solution 3	$6.20 \cdot 10^{-3}$	-	4
solution 4	$2.07 \cdot 10^{-3}$	$3.2 \cdot 10^{-3}$	4
solution 5	$9.30 \cdot 10^{-6}$	$1.0 \cdot 10^{-6}$	86
solution 6	$2.07 \cdot 10^{-6}$	$1.0 \cdot 10^{-6}$	131

FIGURE 61 : Epaisseur d'équilibre en fonction de la longueur de Debye : solutions de NaCl, de SDS/NaCl et de TTAB



a) La pression de disjonction à l'équilibre est $\Pi(h_{eq}) = 110 Pa$.
 (triangle noir) Solutions aqueuses de NaCl présentant des concentrations comprises entre 10^{-6} et $10^{-1} mol.L^{-1}$.
 (rond rouge) Solutions aqueuses de SDS n°1, 2, 5 et 6 du Tableau 6.

b) La pression de disjonction à l'équilibre est $\Pi(h_{eq}) = 45 Pa$.
 (ligne pointillée) Evolution de l'épaisseur en fonction de la longueur de Debye pour une solution de NaCl extrapolée à partir de l'expression 30 avec $\psi = -25 mV$ et $\psi_{ow} = -60 mV$. L'incertitude sur ψ et ψ_{ow} donne une erreur d'environ 10 nm sur le calcul de h .
 (rond rouge) Solutions aqueuses de SDS n°3 et 4 du Tableau 6.
 (croix verte) Solution aqueuse de TTAB : $[TTAB] = 5 \cdot 10^{-3} mol.L^{-1} (\sim cmc)$, $\lambda_D = 4 nm$.

Nous constatons sur les Figures 61 a) et b) que l'évolution de l'épaisseur d'équilibre en fonction de la longueur de Debye est identique pour les solutions de NaCl et les solutions de SDS/NaCl.

Par ailleurs, il est possible que les points à $\lambda_D = 131 nm$ et $\lambda_D = 86 nm$ pour les solutions de SDS/NaCl révèlent une légère influence de la modification de la charge de surface sur h_{eq} . En effet, le SDS étant un tensio-actif anionique, plus $[SDS]$ est importante et plus le potentiel de surface du verre sera chargé négativement. Or, on a $[SDS](\lambda_D = 86 nm) > [SDS](\lambda_D = 131 nm)$ (cf Tableau 6). La répulsion électrostatique pourrait donc être plus forte, et h_{eq} plus grand, pour la solution de SDS/NaCl

présentant $\lambda_D = 86 \text{ nm}$. Il est cependant difficile de conclure sur le rôle de la charge de surface avec ces données.

D'autre part, nous avons pu stabiliser des films d'eau avec une solution aqueuse pure de TTAB à $5 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ présentant une longueur de Debye de $\lambda_D = 4 \text{ nm}$ (cf Figure 61b). Il est à noter que nous n'avons pas observé de collapse du col mince à ce stade (cf Section 1.2), malgré une concentration en TTAB légèrement plus élevée que la cmc donnée par la littérature [72–75] ($\text{cmc} \sim 3.7 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$). A priori, la stabilisation n'est donc pas d'origine stérique mais bien électrostatique.

Sur la Figure 61b), nous comparons les valeurs de h_{eq} obtenues pour la solution de TTAB ($\lambda_D = 4 \text{ nm}$) avec les valeurs obtenues pour des solutions de SDS/NaCl ($\lambda_D = 5 \text{ nm}$). Les épaisseurs d'équilibre obtenues sont très similaires.

De la même manière, la longueur de Debye semble suffire pour expliquer l'évolution de l'épaisseur d'équilibre, que le tensio-actif soit anionique ou cationique.

Ces expériences préliminaires nous permettent de mettre en évidence le rôle de la longueur de Debye sur l'épaisseur du film d'eau à l'équilibre. Cela confirme donc que la stabilisation du film se fait par interactions électrostatiques en présence de tensio-actifs ou non. Dans tous les cas l'épaisseur d'équilibre du film intercalé dépend largement de la longueur de Debye. En revanche, l'effet de l'adsorption du tensio-actif ionique aux interfaces, via la modification des charges interfaciales, n'a pas pu être mis en évidence ici.

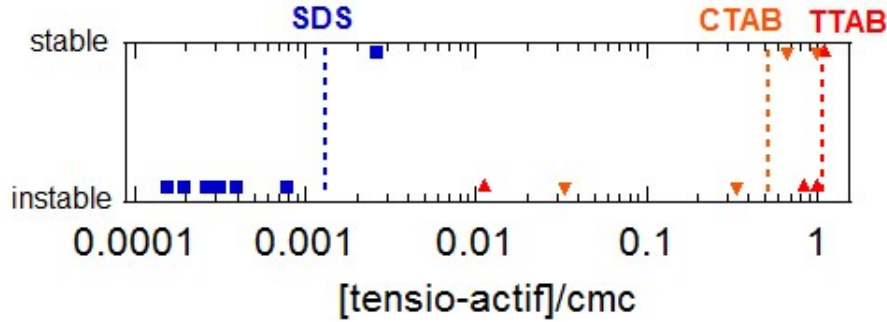
Mise en évidence de l'impact de l'adsorption du tensio-actif aux interfaces sur la stabilité du système

L'effet de l'adsorption des tensio-actifs aux interfaces va être étudié de manière qualitative. Nous nous intéressons à la stabilité du film d'eau intercalé en fonction de la nature et de la concentration du tensio-actif.

Nous cherchons tout d'abord à mettre en évidence l'impact de l'adsorption de tensio-actifs ioniques sur la stabilité du film d'eau. Pour cela, nous considérons une solution de TTAB pure présentant une longueur de Debye $\lambda_D = 161 \text{ nm}$. Contrairement à une solution de NaCl présentant une longueur de Debye identique, toutes nos expériences ont donné le même résultat : le film d'eau se déstabilise et la goutte d'huile mouille le verre. On constate bien ici que la longueur de Debye seule ne suffit pas à expliquer l'état d'équilibre du système.

Jouer sur la nature du tensio-actif et sa concentration en solution sont deux leviers pour changer drastiquement l'état d'équilibre du système. Dans l'ensemble, l'état d'équilibre du système est très difficile à prévoir en fonction de la nature, de la concentration du tensio-actif et de la longueur de Debye. Pour nous concentrer sur l'impact de l'adsorption des tensio-actifs aux interfaces, nous avons effectué sur la Figure 62 une étude à iso-longueur de Debye $\lambda_D = 5 \text{ nm}$ de la stabilité du film d'eau pour des solutions aqueuses de SDS/NaCl, et de TTAB/NaCl dont la concentration est inférieure à la concentration micellaire critique. On rappelle que pour ce diagramme, la surpression dans la goutte est la même pour toutes les expériences concernant un même tensio-actif. En effet, la taille de la goutte a été adaptée à la valeur de la tension interfaciale γ .

FIGURE 62 : Diagramme de stabilité du système en fonction de la concentration en tensio-actif



Les solutions utilisées ont une longueur de Debye unique $\lambda_D = 5 \text{ nm}$.

(carré bleu) solutions de SDS/NaCl. La surpression dans la goutte est de $\Delta P_{\text{goutte}} = 110 \text{ Pa}$.

(triangle rouge) solutions de TTAB/NaCl. La surpression dans la goutte est de $\Delta P_{\text{goutte}} = 50 \text{ Pa}$.

(triangle inversé orange) solutions de CTAB/NaCl. La surpression dans la goutte est de $\Delta P_{\text{goutte}} = 50 \text{ Pa}$.

Les lignes en pointillés schématisent la limite du ratio concentration/cmc pour laquelle le film d'eau devient stable.

En dessous de ce ratio, la goutte d'huile mouille le verre.

On constate sur la Figure 62 que l'ajout du tensio-actif ionique SDS permet de stabiliser le film d'eau pour des concentrations bien moindres comparées aux tensio-actifs cationiques. Ce phénomène est probablement lié à l'augmentation de la charge négative globale des interfaces eau/huile et eau/verre lors de l'adsorption du SDS aux interfaces.

Nous avons donc montré que le système verre/solution aqueuse/huile est stabilisé dans de nombreux cas grâce aux interactions électrostatiques. Deux facteurs sont à prendre en compte : la longueur de Debye et le potentiel de surface des interfaces. L'épaisseur d'équilibre dépend directement de la longueur de Debye puisque plus les charges sont écrantées (petite longueur de Debye), plus le film d'eau stable sera mince à l'équilibre. Par ailleurs, la présence de tensio-actif peut changer notablement la valeur des potentiels de surface via leur adsorption aux interfaces. Nous avons pu notamment mettre en évidence que la stabilisation d'un film d'eau se fait plus aisément avec un tensio-actif anionique qu'un tensio-actif cationique. Si un tensio-actif anionique permet d'augmenter la répulsion électrostatique entre les interfaces, l'impact du tensio-actif cationique sur les interactions électrostatiques est plus complexe. En effet, le passage de la répulsion à l'attraction dans le cas d'une interface chargée négativement quand l'autre est chargée positivement est à envisager. Cependant il faut garder en mémoire que deux interfaces présentant des charges opposées ne s'attirent pas nécessairement dans la mesure où la pression osmotique issue des contre-ions adsorbés aux interfaces joue également un rôle. Par ailleurs, le tensio-actif cationique peut également abaisser les charges interfaciales en valeur absolue, les deux interfaces étant chargées négativement à l'origine.

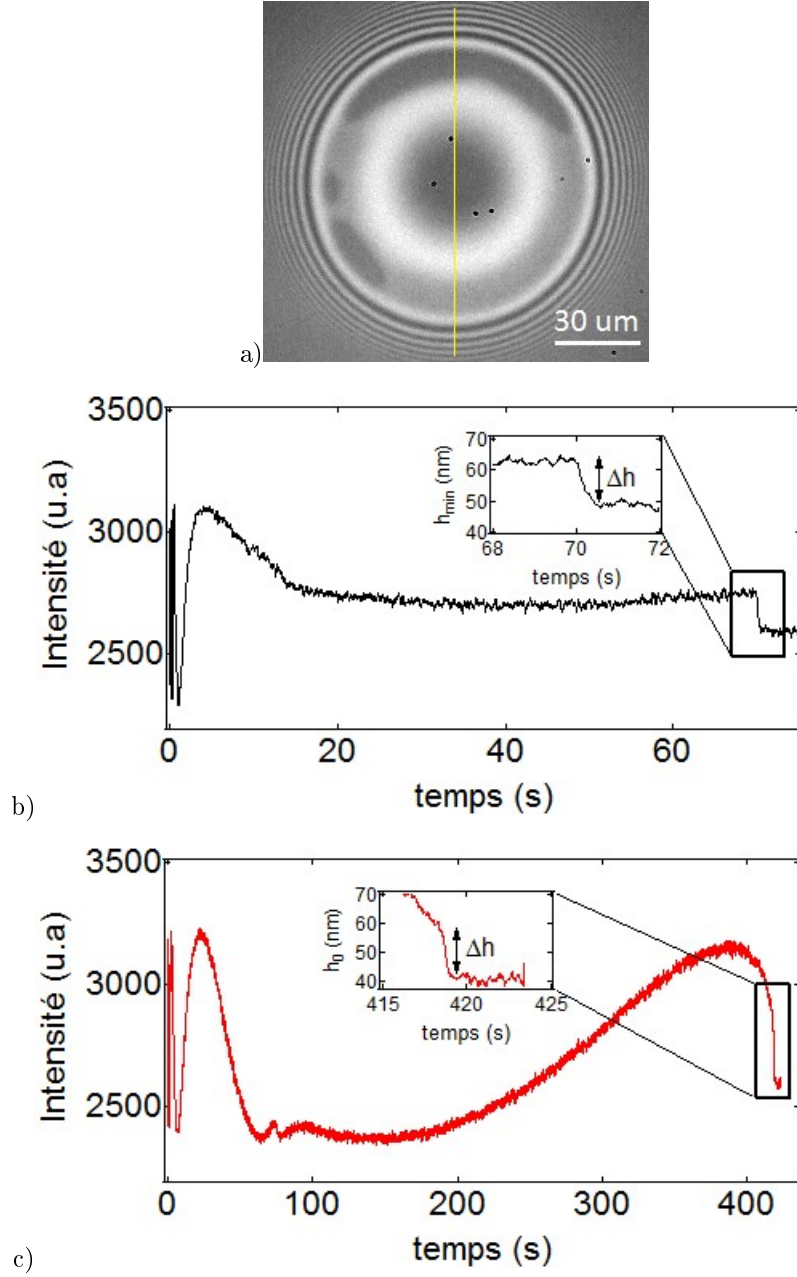
Une prévision qualitative des comportements est donc possible, mais une étude spécifique du diagramme de stabilité est incontournable afin de savoir avec certitude quand le film d'eau est stable ou non.

Le rôle de la composante électrostatique de la pression de disjonction dans l'état d'équilibre du système a été mis en évidence dans cette partie. Nous allons à présent nous intéresser à la composante stérique.

1.2 Solutions de tensio-actifs à une concentration supérieure à la cmc : stabilisation par interactions électrostatiques ou gêne stérique ?

Considérons à présent une solution de tensio-actif d'une concentration supérieure à la concentration micellaire critique. Des micelles sont alors présentes en solution, dont le rayon est de quelques nanomètres : $\sim 3\text{ nm}$ pour le TTAB [73,81] et $\sim 1.5\text{ nm}$ pour le SDS. [82]

FIGURE 63 : Drainage d'une solution pure de TTAB à $2.5 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ ($\lambda_D = 2 \text{ nm}$) pour une surpression de goutte $\Delta P_{\text{goutte}} = 38 \text{ Pa}$



- a) Image en interférométrie optique du dimple vu du dessus : collapse du col ($t = 70 \text{ s}$)
 b) Insert : Evolution temporelle de l'épaisseur au col mince $h_{\min}$: chute de l'épaisseur Δh . Principal : Evolution de l'intensité au col en fonction du temps.
 c) Insert : Evolution temporelle de l'épaisseur au col mince h_0 : chute de l'épaisseur Δh . Principal : Evolution de l'intensité au centre en fonction du temps.

Dans le cas d'une solution de TTAB à une concentration supérieure à la cmc, on observe que la stabilisation se fait en deux étapes. En effet, un saut brusque d'épaisseur $\Delta h \sim 15 \text{ nm}$ est observé au niveau du col mince (cf Figure 63b), suite à ce saut le col mince est à l'équilibre. Par la suite, le centre du dimple continue de drainer normalement jusqu'à chuter brusquement de l'épaisseur Δh , de la même manière que pour le col mince. A la fin du drainage, le film présente une épaisseur d'équilibre $h_{eq} \sim 40 \text{ nm}$.

Au dessus de la cmc, nous savons que des bicouches de TTAB sont formées aux deux interfaces. [37] Nous présentons deux hypothèses permettant d'expliquer la stabilisation du film.

Une stabilisation par répulsion électrostatique entre les interfaces, cette hypothèse est évoquée par Goodall *et al.* [19].

On peut également penser à une stratification, c'est-à-dire un empilement de micelles entre les interfaces. La stabilisation serait alors d'origine stérique. La stratification est bien connue et a déjà été étudiée dans le passé pour des micelles, [29, 33–35, 83] ou encore des billes de silices [33, 34, 83]. Dans le cas d'une stratification, le saut d'épaisseur Δh correspond au diamètre de l'objet expulsé du film, soit une micelle. Or, $\Delta h \sim 15 \text{ nm}$ est supérieur au diamètre des micelles de TTAB ($\sim 6 \text{ nm}$). En effet, la micelle étant hydratée, le rayon effectif de la micelle doit tenir compte de la sphère d'hydratation, dont l'épaisseur dépend de la longueur de Debye. [29, 34]

FIGURE 64 : Pression de disjonction en fonction de l'épaisseur en présence d'une stratification (Source : Bergeron et Radke [29])

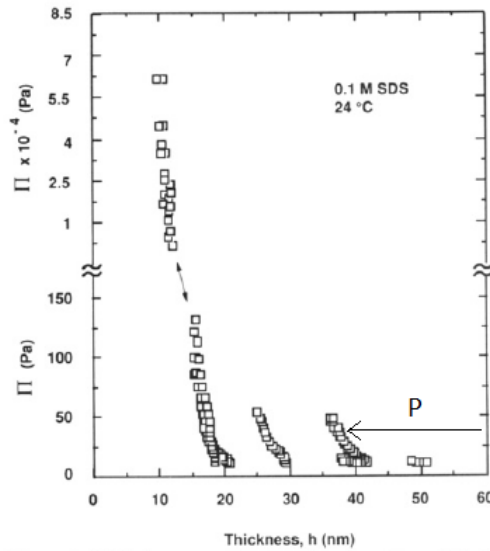


Figure 6. Disjoining pressure isotherm for a foam film stabilized with 0.1 M SDS.

Nous indiquons sur la Figure la pression moyenne de notre film P par une flèche horizontale.

Nos ordres de grandeur à l'équilibre ($\Pi(h_{eq}) \sim 40 \text{ Pa}$, $h_{eq} \sim 40 \text{ nm}$) sont cohérents avec une stabilisation électrostatique (cf Figure 61b), ainsi qu'une stabilisation stérique (cf Figure 64 [29]). De plus, le saut d'épaisseur est observé dans tous les cas : l'étude de Goodall *et al.* [19] qui propose une stabilisation électrostatique, ainsi que la stratification.

Nous ne pouvons donc pas conclure quant au type de stabilisation. Dans tous les cas, le film présente une structuration du TTAB à l'équilibre, que ce soit avec les bicouches ou bien un empilement de micelles. Pour confirmer l'hypothèse de la stratification, il faudrait réussir à enlever une nouvelle couche de micelles, et ainsi observer un second saut d'épaisseur (cf Figure 64). Cependant, le montage actuel ne nous permet pas de monter à $\Pi > 50 \text{ Pa}$ ($R_g < 0.2 \text{ mm}$).

Nous reviendrons sur ces films par la suite car ils ont un comportement très particulier lors du drainage.

A l'équilibre, le film d'eau est stabilisé lorsque la pression de disjonction du film égalise la surpression de la goutte. Dans le cas d'un film d'eau salée ou d'un film d'une solution aqueuse de tensio-actif dont la concentration est inférieure à la cmc, la stabilisation est électrostatique. Nous avons de plus montré quantitativement que l'évolution de l'épaisseur d'équilibre dépend de la valeur de la longueur de Debye. La modification des charges de surface via l'adsorption du tensio-actif aux interfaces ne semble pas jouer sur h_{eq} . En revanche, nous avons montré qualitativement que la modification des charges de surface impacte sur la stabilité du film intercalé. Dans le cas d'un film d'une solution aqueuse de tensio-actifs dont la concentration est supérieure à la cmc, nous n'avons pas pu conclure quant à la nature de la stabilisation. Il est possible qu'elle soit électrostatique ou bien stérique. Dans tous les cas nous avons une structure de tensio-actifs organisée dans le film une fois à l'équilibre.

D'un point de vue général, nous avons compris quels sont les différents paramètres jouant sur la stabilité du film d'eau : la surpression de la goutte, la nature et la concentration du tensio-actif, la concentration en sel. Nous pouvons à présent nous intéresser au drainage menant à cet état d'équilibre. Nous allons tenter de décrire expérimentalement l'ensemble du drainage, et de le modéliser avec des lois analytiques simples.

2 Dynamique de drainage

Dans cette partie, nous nous intéressons à la dynamique de drainage du film d'eau intercalé entre la goutte d'huile et la surface solide. En effet, lorsque la goutte s'approche du verre, son apex se déforme et adopte une structure dimple. Cette structure est hors-équilibre et la poche d'eau piégée entre l'huile et le solide draine. Nous observons ce drainage après l'arrêt de la goutte.

Le drainage du film dépend des conditions aux limites des interfaces. Théoriquement une interface libre liquide/liquide est mobile. Or, la condition aux limites à l'interface eau/huile est sujet à discussion dans la littérature. Une majorité d'auteurs avance que cette interface est immobile, tandis que d'autres affirment que l'interface est partiellement mobile. Les études faites sur cette condition aux limites comparent expériences et calculs numériques. Dans un premier temps, nous avons mesuré la condition aux limites à cette interface. Nous avons confirmé expérimentalement qu'elle est davantage « immobile » que « mobile », et qu'il existe un contre-courant à cette interface au cours des premières secondes de drainage. Cela nous permet de mettre en évidence une contrainte interfaciale liée à la présence d'impuretés tensio-actives.

Dans un second temps, nous nous attacherons à décrire quantitativement le drainage d'un film d'eau salée à travers trois régimes : un régime capillaire, un régime mixte et un régime dominé par la pression de disjonction.

Nous finirons par décrire l'impact des tensio-actifs sur le drainage, et tenter de comprendre comment les régimes diffèrent des trois présentés précédemment.

2.1 Condition aux limites pour l'interface eau/huile

2.1.1 Etat de l'art

Nous pouvons définir la contrainte interfaciale σ_i en fonction des contraintes visqueuses de part et d'autre de l'interface eau/huile :

$$\sigma_i = \eta_{huile} \frac{\partial v_r}{\partial z}(h^+) - \eta \frac{\partial v_r}{\partial z}(h^-) \quad (31)$$

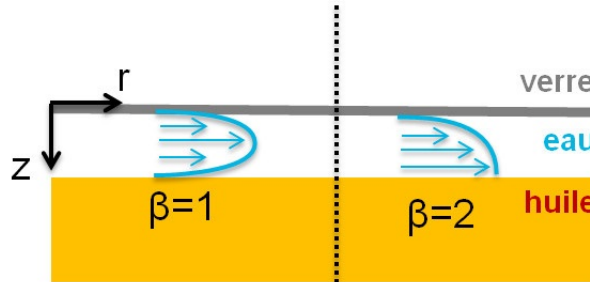
Avec η la viscosité de l'eau, et η_{huile} la viscosité de l'huile.

La valeur de cette contrainte interfaciale aura un impact sur la vitesse radiale v_r à l'interface eau/huile (cf Figure 65). Dans l'approximation de lubrification, nous pouvons écrire le champ de vitesse parabolique dans le film d'eau en introduisant un paramètre β :

$$v_r(r, z) = A(r) z (z - \beta h(r)) \quad (32)$$

où A est positif.

FIGURE 65 : Profil de la vitesse radiale $v_r(z)$ en fonction du paramètre β



Dans le cas idéal d'une interface fluide/fluide, la contrainte interfaciale est nulle : $\sigma_i = 0$. Nous avons donc égalité entre les contraintes visqueuses de part et d'autre de l'interface. L'interface est alors définie

comme mobile, et dans ce cas $\beta = 2$. L'écoulement de cisaillement dans l'eau se fait sur l'épaisseur h du film qui est très petite devant le rayon de la goutte d'huile R_g . Or l'extension du gradient de cisaillement dans l'huile est fixé par R_g . Ainsi $\eta_{huile} \frac{\partial v_r}{\partial z}(h^+) \approx \eta_{huile} \frac{v_r(h)}{R_g}$. On a donc $\eta_{huile} \frac{v_r(h)}{R_g} \ll \eta \frac{v_r}{h}$, où $\langle v_r \rangle_{eau}$ est la vitesse radiale moyenne dans le film d'eau. Ainsi dans le cas idéal d'une interface fluide/fluide, l'Equation 31 se réduit à $\frac{\partial v_r}{\partial z}(h^-) \approx 0$, la vitesse radiale présente un profil semi-parabolique dans le film d'eau ($\beta = 2$).

Dans le cas où des tensio-actifs sont en jeu, la contrainte interfaciale peut être non nulle : $\sigma_i \neq 0$. On peut l'écrire en fonction du gradient de la tension interfaciale : $\sigma_i = \frac{\partial \gamma}{\partial r}$. Le drainage créant un gradient de concentration des espèces actives à l'interface, un gradient de tension de surface est engendré et s'oppose à l'écoulement à l'interface eau/huile. En fonction du gradient de concentration en tensio-actifs, la vitesse à l'interface eau/huile peut être nulle, [69, 84] nous définirons alors l'interface comme immobile. Dans ce cas précis, $\beta = 1$ et la vitesse radiale présente un profil parabolique dans le film d'eau.

Dans le cas d'une interface eau/huile en l'absence de tensio-actif, nous pourrions nous attendre à une interface mobile, cependant la littérature démontre que l'interface est en réalité plus proche de l'état immobile (cf Chan *et al.* [1] pour une revue). Grâce à des comparaisons entre résultats expérimentaux et calculs numériques, la majorité des auteurs concluent que l'interface eau/huile ou eau/air est immobile (cf Figure 66 [67, 85]). Les cas intermédiaires n'ont donc pas été envisagés dans ces études.

FIGURE 66 : Amincissement de l'épaisseur au centre h_0 et au col mince h_{min} en fonction du temps : condition aux limites à l'interface eau/huile, expérience vs calculs numériques (Source : Klaseboer *et al.* [85])

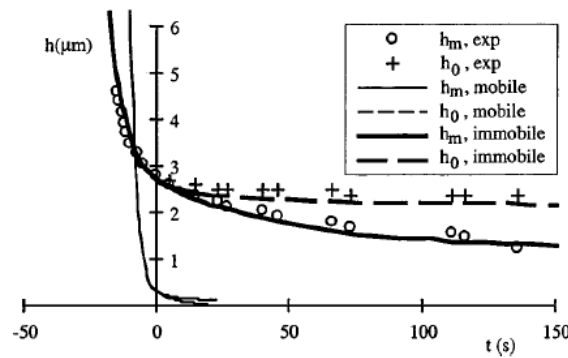


FIG. 18. Evolution of film thickness at center $h_0(t')$ and minimum film thickness $h_m(t')$; comparison between experiment and numerical results of the models with mobile or immobile interfaces.

D'autres auteurs ont envisagé les cas intermédiaires appelés « partiellement mobiles » [5, 69] via la comparaison de résultats expérimentaux et de calculs numériques. Ainsi, Manor *et al.* [69] ont étudié l'écrasement d'une bulle sur une surface de mica dans l'eau salée sans tensio-actif ajouté. Ils ont montré qu'au cours de l'approche la condition aux limites à l'interface eau/air varie du cas « partiellement mobile » au cas « immobile » $v_r = 0$, les auteurs font mention d'impuretés à effet tensio-actif pour expliquer cet effet.

La seule étude, à notre connaissance, purement expérimentale de la vitesse à l'interface eau/fluide a été réalisée par Kelsall *et al.* [86] Pour ce faire, les auteurs étudient la remontée de bulles dans une solution aqueuse. La vitesse de remontée de la bulle dépend de la condition aux limites à l'interface eau/air : elle est d'autant plus rapide que la vitesse à l'interface eau/air est grande. Leurs résultats sont présentés sur la Figure 67 où la vitesse de montée des bulles est tracée en fonction du temps. Les auteurs peuvent ainsi mesurer la vitesse à l'interface eau/air, ils concluent que l'interface eau/air est immobile. Ils montrent par ailleurs que la décontamination de leur solution aqueuse permet de passer d'une interface eau/air immobile à une interface partiellement mobile. Ils soulignent également l'importance de travailler en atmosphère confinée afin d'éviter une recontamination de la solution par l'atmosphère (cf Figure 67).

Le rôle des impuretés dans l'immobilisation de l'interface est donc clairement mis en évidence par Kelsall *et al.* [86]

FIGURE 67 : Vitesse de remontée des bulles dans une solution aqueuse de NaClO_4 en fonction du temps : Impact de la purification de la solution aqueuse (Source : Kelsall *et al.* [86])

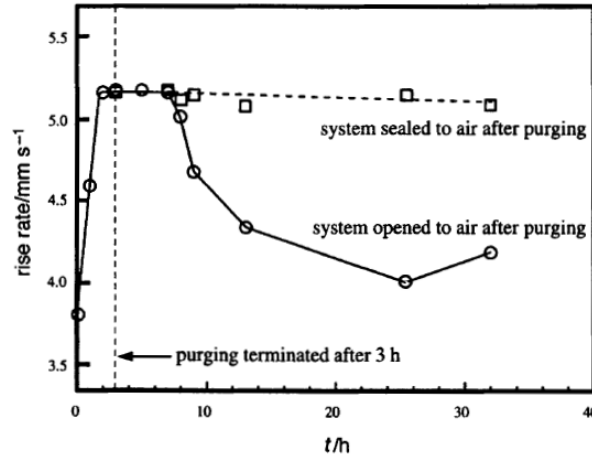


Fig. 7 Effect of 3 h purging and laboratory atmosphere on the rise rates of 80 μm diameter O_2 bubbles in 10^{-4} M aqueous NaClO_4 solution at 298 ± 2 K

La condition aux limites à l'interface eau/huile n'est donc pas une évidence puisque des solutions pures d'eau et d'huile devraient donner lieu à une interface mobile. Cependant la littérature reporte que l'interface fluide/fluide est immobile, ou bien partiellement mobile, du fait d'impuretés à l'interface. D'autre part, il faut noter que cette condition aux limites dans le cadre du drainage d'un dimple n'a, à notre connaissance, jamais été mesurée. Nous proposons dans la suite de mesurer cette condition aux limites à l'interface eau/huile pour un film d'eau intercalé entre une goutte d'huile et une surface solide.

2.1.2 Mesure de la condition sur la vitesse à l'interface eau/huile

Nous présentons dans le paragraphe suivant notre méthode de mesure de la vitesse radiale à l'interface eau/huile pour un film d'eau intercalé.

Méthode de mesure

Afin de déterminer expérimentalement le paramètre β , nous nous intéressons à la différence de pression ΔP dans le film d'eau entre le centre du dimple et le bain d'eau. Il existe deux manières d'exprimer la pression du film d'eau $P(r)$.

Dans un premier temps, on peut écrire la pression du film à l'aide de l'équation de Navier-Stokes dans l'approximation de lubrification :

$$\frac{\partial P}{\partial r} = \eta \frac{\partial^2 v_r}{\partial z^2} \quad (33)$$

On rappelle par ailleurs que dans le Chapitre 1 nous avons exprimé la vitesse radiale en fonction du débit (Equation 3) à partir de la définition du débit local $q(r)$, ce qui nous permet d'écrire :

$$\frac{\partial^2 v_r}{\partial z^2} = -\frac{12q(r)}{(3\beta - 2)h(r)^3} \quad (34)$$

De plus le débit q peut s'écrire en fonction du profil spatio-temporel de l'épaisseur (équation de conservation de la masse - Chapitre 1, Equation 10) :

$$q(r) = -\frac{1}{r} \int_0^r r' \frac{\partial h(r')}{\partial t} dr' \quad (35)$$

L'intégration de l'expression 33 donne avec les Equations 34 et 35 :

$$P(r) = P(0) + \eta \frac{12}{3\beta - 2} \int_0^r \frac{dr'}{r' h(r')^3} \int_0^{r'} dr'' r'' \frac{\partial h(r'')}{\partial t} \quad (36)$$

On peut nommer I_p le terme suivant :

$$I_p(r) = 12 \int_0^r \frac{dr'}{r' h(r')^3} \int_0^{r'} dr'' r'' \frac{\partial h(r'')}{\partial t} \quad (37)$$

Ce terme est entièrement défini en fonction du profil $h(r, t)$ du film d'eau, obtenu expérimentalement. Pour estimer la dérivée temporelle $\frac{\partial h(r)}{\partial t}$, nous avons utilisé les profils spatiaux de deux images séparées d'un temps Δt : $\frac{\partial h(r)}{\partial t} \sim \frac{h(r, t + \Delta t) - h(r, t)}{\Delta t}$.

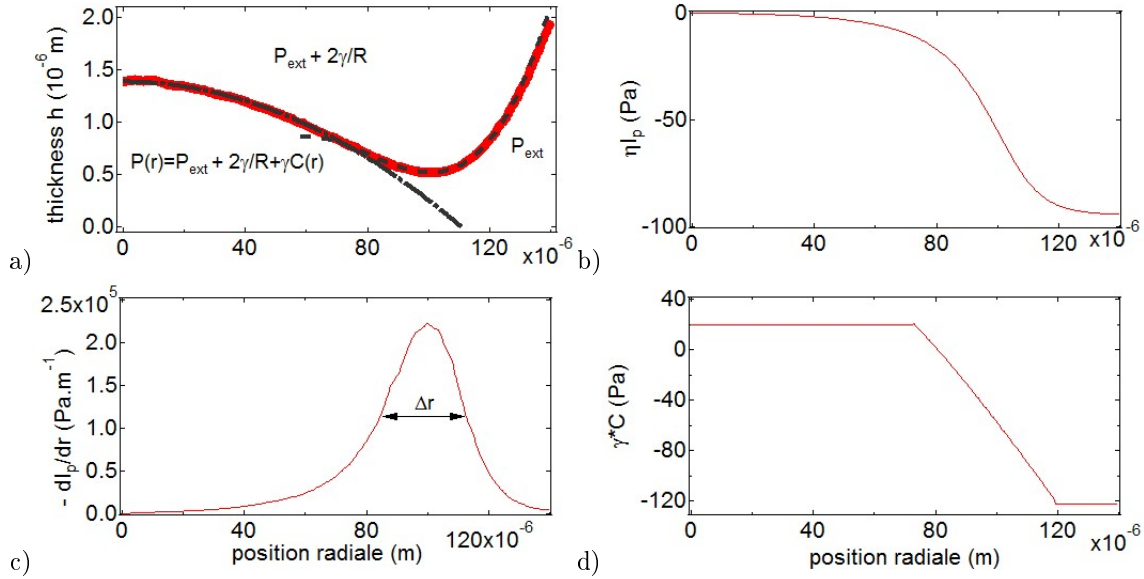
D'où l'expression pour la pression du film :

$$P(r) = P(0) + \frac{\eta}{3\beta - 2} I_p(r) \quad (38)$$

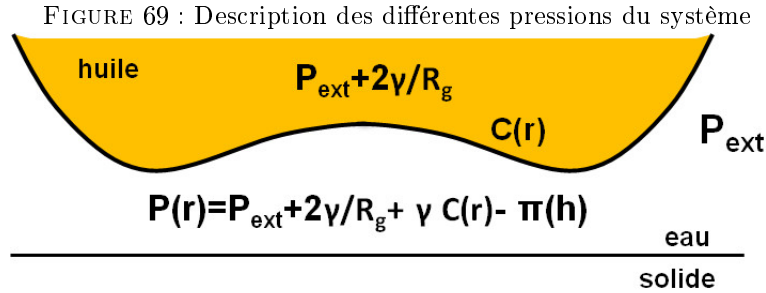
Sur la Figure 68a), on présente un profil expérimental $h(r)$ typique du film d'eau intercalé. Le terme ηI_p correspond à la chute de pression à un facteur numérique $1/(3\beta - 2)$ près (cf Figure 68 b).

D'après l'équation 38, on a $\frac{d}{dr}(I_p) \propto \frac{d}{dr}(\Delta P)$. De plus, d'après Navier Stokes (Equation 33), $\frac{d}{dr}(\Delta P) = \eta \frac{d^2 v_r}{dr^2}$. Le gradient de I_p est donc directement proportionnelle à la dissipation visqueuse. Nous nous intéressons donc à l'évolution de $\frac{d}{dr}(I_p)$ en fonction de la position radiale (Figure 68 c). On peut remarquer sur les Figures 68 a) et c) que $\frac{d}{dr}(I_p)$ est négligeable sur l'ensemble du dimple hormis le col mince. La dissipation visqueuse est donc localisée au niveau du col mince sur une largeur Δr d'environ $25 \mu m$.

FIGURE 68 : Evolution de la pression dans le film : profil d'épaisseur modélisé par une parabole et un polynôme d'ordre 3



- a) Evolution spatiale de l'épaisseur du film d'eau. Ajustement au centre par une parabole et au col mince par un polynôme d'ordre 3.
- b) Evolution spatiale du terme ηI_p (cf expression 37) dans le film d'eau.
- c) Evolution spatiale du gradient de $-I_p$.
- d) Evolution spatiale du terme $\gamma C(r)$ dans le film d'eau, calcul issu de la modélisation du profil expérimental $h(r)$ par une parabole et un polynôme d'ordre 3.



avec $C(r)$ la courbure de l'interface eau/huile, γ la tension interfaciale eau/huile, R_g le rayon de la goutte, P_{ext} la pression du bain d'eau, et $\Pi(h)$ la pression de disjonction.

Dans un second temps, nous allons mesurer la différence de pression $P(r) - P(0)$ pour en déduire β à l'aide de l'Equation 38 et de la mesure de ηI_p .

Pour cela, nous pouvons écrire la pression dans le film intercalé $P(r)$ grâce à la relation de Laplace :

$$P(r) = P_{ext} + 2\frac{\gamma}{R_g} + \gamma C(r) - \Pi(h) \quad (39)$$

avec $C(r)$ la courbure de l'interface eau/huile, γ la tension interfaciale eau/huile, R_g le rayon de la goutte, P_{ext} la pression du bain d'eau, et $\Pi(h)$ la pression de disjonction.

En considérant un film suffisamment épais pour négliger les interactions entre interfaces, l'expression de la pression dans le film à considérer est :

$$P(r) = P_{ext} + 2\frac{\gamma}{R_g} + \gamma C(r) \quad (40)$$

A partir de cette expression, il est possible de déterminer la chute de pression ΔP existant entre le centre du film d'eau et le bain.

Pour cela, il faut mesurer la courbure de l'interface eau/huile au centre du film $C(0)$. Nous cherchons donc à modéliser le centre du film d'eau avec une expression simple. La pression pouvant être considérée comme constante au centre du film (dissipation visqueuse localisée au col mince), nous utilisons une fonction dont la courbure est constante. On écrit ainsi : $h(r) = \alpha_2 r^2 + \alpha_0$, avec α_2 un réel négatif et α_0 un réel positif. L'ajustement du centre de notre dimple avec une parabole, représenté Figure 68a), est très satisfaisant .

La courbure au centre s'écrit donc :

$$C(0) = -\frac{\partial^2 h}{\partial r^2}(r=0) - \frac{1}{r} \frac{\partial h}{\partial r}(r=0) = -4\alpha_2$$

Ainsi, par ajustement de la forme expérimentale du centre du film avec une parabole, il est possible de déduire la valeur de la courbure du film d'eau au centre $C(0)$. Notons qu'il est théoriquement possible de mesurer directement la courbure au centre du film avec l'expression générale $\frac{\partial^2 h}{\partial r^2}(r=0) + \frac{1}{r} \frac{\partial h}{\partial r}(r=0)$. Cependant, le bruit issu de l'analyse des images est amplifié par la dérivation. La mesure de la courbure au centre par cette méthode est donc moins précis qu'avec l'ajustement d'une parabole aux données expérimentales.

La chute de pression de part et d'autre du col mince s'écrit donc $\Delta P = \frac{2\gamma}{R_g} + C(0)$, et peut se déduire en mesurant le rayon de la goutte R_g ainsi que le profil du dimple (cf Figure 68a et d).

Nous avons donc deux manières indépendantes (Equations 38 et 40) de mesurer la chute de pression ΔP de part et d'autre du col mince (cf Figures 68b et d) :

$$\begin{cases} \Delta P = P(0) - P_{ext} = P(0) - P(\infty) = \frac{\eta}{3\beta-2} I_p(\infty) \\ \Delta P = P(0) - P_{ext} = \frac{2\gamma}{R_g} + C(0) \end{cases} \quad (41)$$

Ainsi, on en déduit l'expression du paramètre β en fonction du profil de la goutte et des profils spatio-temporels du film d'eau :

$$\beta = \frac{1}{3} \left(2 - \frac{\eta I_p(\infty)}{2\gamma/R_g + \gamma C(0)} \right) \quad (42)$$

Cette expression nous permet de déterminer la condition hydrodynamique à l'interface eau/huile de manière purement expérimentale, dans le cas où la pression de disjonction est négligeable devant la pression capillaire. Cette mesure s'effectue donc dans les premières secondes du drainage ($t < 2s$), où l'épaisseur est partout hors de portée des forces électrostatiques. Nous allons présenter dans la suite l'incertitude sur la détermination de β .

Marge d'erreur sur la détermination du paramètre β

Plusieurs sources sont à prendre en compte dans le calcul de l'erreur possible sur la détermination de β .

La première source est la détermination de l'épaisseur absolue du film $h(r)$. Cette incertitude sur l'épaisseur a également un impact via le terme $\frac{\partial h}{\partial t}$. Comme expliqué dans le Chapitre 2, dans la gamme des épaisseurs étudiées ici, l'erreur commise sur l'épaisseur absolue est de l'ordre de $5nm$ au niveau du col mince et du centre, et de l'ordre de $1nm$ sur le reste du film intercalé. Ce qui entraîne une erreur sur ηI_p de l'ordre de 25%, et sur β de 7%.

Une source d'erreur indirecte est la température de travail, en effet, la température de la salle n'étant pas climatisée, celle ci a pu varier entre 15 et 25° . La viscosité de l'eau présente donc une erreur relative de 15%, ce qui engendre une erreur sur β de l'ordre de 7%.

Par soucis de précision, nous listons par la suite les autres sources d'erreurs qui ont été considérées. Ces dernières sont cependant quasiment négligeables comparées à l'incertitude sur la température et l'épaisseur absolue.

L'ajustement du profil expérimental du film par une parabole peut donner des résultats légèrement différents selon le choix des bornes, mais l'erreur commise sur $\gamma C(0)$ engendre uniquement une erreur de 0.05% sur la détermination de β .

Nous avons considéré l'erreur de mesure commise sur le rayon de la goutte à partir des photos de profil de la goutte. L'impact sur la détermination de β est d'uniquement 0.6%.

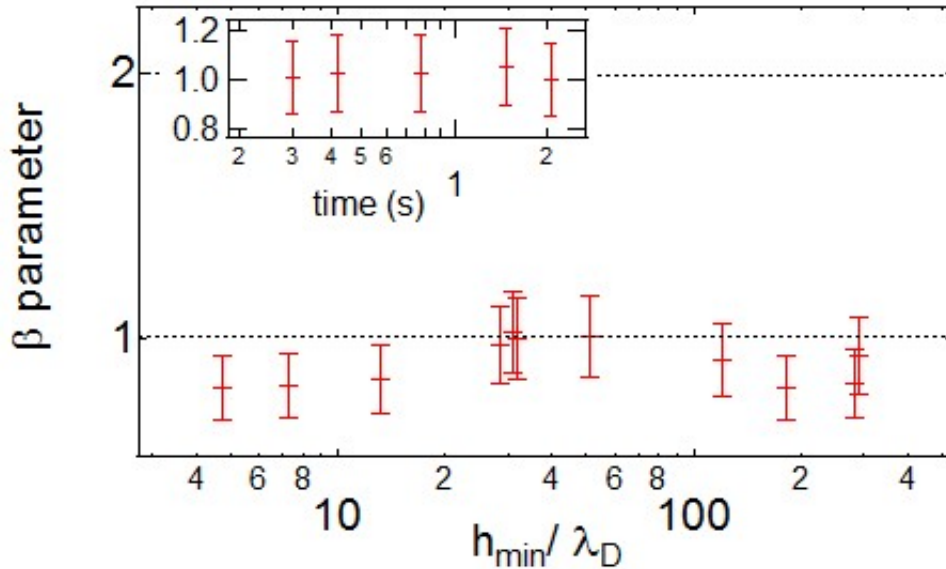
Enfin, une dernière source d'erreur possible est le calcul du terme $I_p(\infty)$, qui se réalise en réalité sur des bornes finies : $I_p(\infty) \sim 12 \int_0^{Rmax} \frac{dr'}{r' h(r')^3} \int_0^{r'} dr'' r'' \frac{\partial h(r'')}{\partial t}$, où $Rmax$ est le rayon maximum du film qui est obtenu suite aux analyses de l'interférométrie optique. Expérimentalement, cette valeur est de l'ordre de $140 \mu m$ (cf Figure 68 a). Cette approximation est valide car la dissipation visqueuse est localisée au col mince, et quasi nulle une fois à l'extérieur du col (cf Figures 68 b et c). Nous avons sur-estimé l'erreur commise avec cette approximation en calculant la différence sur ηI_p avec une borne située à mi-chemin entre le col mince et R_{max} . L'erreur commise sur ηI_p est de l'ordre de 2%, et l'impact sur β de 0.2%.

Les sources d'erreurs principales sur la détermination de β sont donc :

- l'incertitude sur l'épaisseur absolue
- les variations de température et donc de viscosité

Nous avons maximisé l'erreur commise sur la détermination de β , celle-ci est de 15%. Expérimentalement, on constate que la dispersion de nos mesures est de 22% (cf Figure 70). Ceci implique que le paramètre β varie d'une expérience à l'autre.

Mesures à différentes forces ioniques : interface « immobile »

FIGURE 70 : Evolution du paramètre β en fonction de la force ionique

(insert) Evolution temporelle du paramètre β pour le début du drainage d'une solution aqueuse de $[NaCl] = 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ - approximation film épais valide - la goutte d'huile présente un rayon $R_g = 0.78 \text{ mm}$.

(principale) Evolution du paramètre β en fonction du rapport de l'épaisseur au col mince sur la longueur de Debye λ_D . Les expériences ont été réalisées pour des concentrations de NaCl variant entre 10^{-6} et $10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$. Le paramètre a été calculée au temps $t = t_1/2$ (cf Partie 3, Figure 76).

Nous avons déterminé expérimentalement la valeur du paramètre β à l'aide de l'expression 42 pour différentes solutions de NaCl, pour des concentrations allant de 10^{-6} à $10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$ au temps $t = t_1/2$ (cf Partie 3, Figure 76). La mesure est donc faite au milieu du régime capillaire, c'est-à-dire à un instant où la pression de disjonction est négligeable devant la pression capillaire. Rappelons que cette étude doit se faire tant que l'approximation « film épais » est encore valide. L'étude se fait donc au cours des toutes premières secondes de drainage, $t \in [0, 2] \text{ s}$. Sur l'insert de la Figure 70, nous pouvons voir que le paramètre β est constant au cours des premières secondes de drainage pour une solution de $[NaCl] = 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$, à la précision de mesure près.

Par ailleurs, sur la Figure 70, nous avons étudié la dépendance de ce paramètre à la force ionique (paramètre h_{min}/λ_D). Nous ne voyons pas de dépendance entre la condition aux limites à l'interface eau/huile et la force ionique. Elle n'est donc pas issue d'un effet électro-osmotique dans la double couche de contre-ions à l'interface.

Nous mesurons que β est proche de 1, mais significativement inférieur à 1 : $\beta \sim 0.91 \pm 0.08$. L'interface n'est donc pas une interface mobile ($\beta = 2$) mais une interface présentant une vitesse nulle voire de signe opposé à la vitesse moyenne dans le film d'eau intercalé.

La littérature explique le phénomène d'immobilisation de l'interface eau/huile par la présence d'espèces tensio-actives, bien que la solution aqueuse ne contienne pas de tensio-actifs ajoutés. [68,84] Ainsi, dans le cas de l'interface eau/alcane, Roger et Cabane [26] ont montré que l'interface est chargée négativement en raison de la présence de traces d'acide gras dans l'huile qui s'adsorbent à l'interface avec l'eau. Leur tête hydrophile se charge négativement au contact avec l'eau. Ce résultat est d'ailleurs cohérent avec la décroissance de la tension interfaciale γ , que nous mesurons au tensiomètre, en fonction du temps (cf Figure 72). Ces mêmes impuretés, tensio-actives, peuvent-être présentes en quantité suffisante pour immobiliser l'interface.

Pour expliquer ce phénomène, nous nous intéressons à la contrainte interfaciale.

On rappelle que la contrainte interfaciale s'écrit :

$$\sigma_i = \eta \frac{\partial v_r}{\partial z}(h^-) - \eta_{huile} \frac{\partial v_r}{\partial z}(h^+) \quad (43)$$

Or, la contrainte visqueuse dans l'huile est négligeable devant la contrainte visqueuse dans l'eau. En effet, en loi d'échelle, les contraintes visqueuses peuvent s'écrire : $\eta_{huile} \frac{\partial v_r}{\partial z}(h^+) \sim \eta_{huile} \frac{v_r(h)}{R_g}$ et $\eta \frac{\partial v_r}{\partial z}(h^-) \sim \eta \frac{v_r(h)}{h}$. Ainsi, comme $R_g \gg h$, on a : $\eta_{huile} \frac{\partial v_r}{\partial z}(h^+) \ll \eta \frac{\partial v_r}{\partial z}(h^-)$.

D'autre part, la vitesse moyenne dans l'eau peut s'écrire à partir du débit et de l'épaisseur du film : $\langle v_r \rangle (eau) \sim \frac{q}{h}$. Nous en déduisons donc :

$$\sigma_i \sim \frac{6\eta q}{h^2} \quad (44)$$

Ce cisaillement étant maximum au col mince, on regarde donc le gradient de part et d'autre du col mince. On peut donc assimiler l'épaisseur du film $h(r)$ à l'épaisseur au col mince h_{min} , et le débit $q(r)$ au débit au col mince q_b . D'autre part, la conservation de la masse nous permet d'écrire : $q_b = -\frac{h_0 r_d}{4}$ (cf Annexe 2). On en déduit donc l'écriture suivante :

$$\sigma_i = -\frac{3}{2} \frac{\partial h_0}{\partial t} \frac{\eta r_d}{h_{min}^2} \quad (45)$$

où r_d est le rayon du dimple, h_{min} l'épaisseur au col mince, η la viscosité de l'eau et $\frac{\partial h_0}{\partial t}$ la vitesse d'amincissement au centre du film.

Le drainage du film avec une vitesse non nulle à l'interface entraîne un gradient de concentration des molécules adsorbées à l'interface. Ce gradient de concentration résulte en un gradient de tension de surface. En effet, la tension de surface est plus forte pour des zones présentant une concentration en impuretés moindre. Ce gradient de tension de surface engendre lui même une contrainte tangentielle. La contrainte interfaciale s'écrit alors :

$$\sigma_i = \frac{\partial \gamma}{\partial r} \sim \eta \frac{\partial v_r}{\partial z}(h^-) \quad (46)$$

Le drainage du film d'eau va donc entraîner une migration des molécules tensio-actives, jusqu'à ce que le gradient de concentration créé soit suffisamment fort pour immobiliser l'interface eau/huile. La valeur du paramètre β vaut alors 1.

On peut estimer le gradient de concentration nécessaire pour immobiliser l'interface. En estimant que le gradient de concentration des impuretés se concentre au niveau du col mince, là où la vitesse du drainage sera la plus grande car le film très mince, nous pouvons écrire la nullité de la contrainte tangentielle globale (cf expressions 45 et 46) :

$$\frac{\Delta \gamma}{\Delta r} = \frac{3}{2} \frac{\partial h_0}{\partial t} \frac{\eta r_d}{h_{min}^2} \quad (47)$$

où Δr est la largeur du col mince (cf Figure 68c). Ce qui donne la différence de tension de surface suivante :

$$\Delta \gamma = \frac{3}{2} \frac{\partial h_0}{\partial t} \frac{\eta r_d}{h_{min}^2} \Delta r \quad (48)$$

Pour une vitesse d'amincissement de l'ordre de $1 \mu m.s^{-1}$, un rayon de dimple $r_d = 50 \mu m$, une épaisseur au col mince $h_{min} = 100 nm$, une largeur de col $\Delta r = 25 \mu m$, et une viscosité $\eta = 10^{-3} Pa.s$, on obtient une différence de tension de surface de $\Delta \gamma = 0.2 mN.m^{-1}$. Cette valeur est très faible, et peut être obtenue à partir d'une concentration en impuretés minime. Ainsi, en supposant que l'ensemble des impuretés sont dans la goutte d'huile de rayon $R_g = 1 mm$, on peut calculer à quelle concentration en impureté cette différence de tension de surface correspond.

En utilisant un modèle 2D de gaz idéal, on peut relier la concentration surfacique des tensio-actifs C_{surf} à la différence de tension de surface : $\Delta\gamma = C_{surf} RT$, avec C_{surf} la concentration molaire surfacique, R la constante des gaz parfait, et T la température. Pour une goutte d'huile de rayon $R_g = 1\text{ mm}$, la surface étant de $4\pi R^2$, et une différence de tension de surface $\Delta\gamma = 0.2\text{ mN.m}^{-1}$, on peut calculer le nombre de molécules nécessaires en surface : $n_{imp} = 10^{-12}\text{ mol}$. Or la goutte de dodécane contient $n_{dod} = 2 \cdot 10^{-5}\text{ mol}$ de dodécane. En supposant la masse molaire des impuretés et du dodécane similaire, cela revient à dire que $5 \cdot 10^{-6}\%$ en masse d'impuretés dans le dodécane suffit à expliquer que l'interface n'est pas « mobile ».

Les impuretés contenues dans l'huile commercialisée (99% pure) sont donc largement suffisantes pour immobiliser au moins partiellement l'interface eau/huile. Il ne faut pas oublier par ailleurs, que les impuretés contenues dans l'atmosphère vont également polluer l'eau et impacter la mobilité de l'interface. [86]

Nous avons donc vu pourquoi nous étions très proche de la condition aux limites « interface immobile ». Nous allons à présent avancer une hypothèse pour expliquer pourquoi $\beta < 1$.

Interprétation de la valeur moyenne de la condition aux limites : $\beta < 1$

FIGURE 71 : Profil parabolique de la vitesse radiale dans le film pour $\beta < 1$

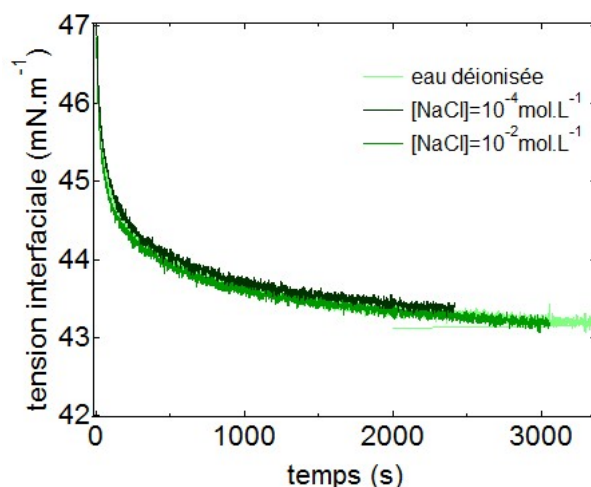


Nous rappelons que nos mesures du paramètre β sur la Figure 70 donnent : $\beta \sim 0.91 \pm 0.08$.

Cette valeur peut s'expliquer en tenant compte de la phase d'approche de la goutte précédant le drainage. En effet, la formation de la goutte se fait suffisamment lentement pour que l'interface ne soit pas cisailée, les impuretés sont réparties de manière homogène à l'interface. L'approche de la goutte d'huile vers le solide crée en revanche un flux d'eau de l'apex de la goutte vers l'extérieur. Ce flux va entraîner les impuretés adsorbées à l'interface et engendrer une déplétion au centre du film intercalé. Ainsi, lorsque nous mesurons le drainage du film, un gradient de concentration en impuretés existe déjà à l'interface et est orienté vers l'extérieur du film. Par effet Marangoni, une contrainte interfaciale dirigée vers le centre en découle. Notre mesure de β à une valeur inférieure à 1 montre que cette contrainte interfaciale est assez grande pour donner lieu à une vitesse à l'interface de signe opposé au flux moyen, comme schématisé sur la Figure 71. Théoriquement, il disparaît lorsque l'équilibre entre le drainage et le gradient de tension de surface évoqué dans la section précédente est restauré.

Pour qu'un tel effet Marangoni soit observé, il est nécessaire que la capacité de diffusion de l'impureté soit limitée. En effet, si la molécule possède des propriétés rapides d'adsorption et de désorption, la concentration à l'interface sera homogénéisée grâce à la diffusion du tensio-actif de la solution vers l'interface. Pour avoir une idée du temps de diffusion vers l'interface de l'impureté considérée dans notre cas, on peut considérer l'évolution temporelle de la tension interfaciale eau salée/dodécane en l'absence de tensio-actif ajouté.

FIGURE 72 : Evolution temporelle de la tension interfaciale eau/dodécane mesurée par la méthode de la goutte pendante au tensiomètre



Nous pouvons voir sur la Figure 72 que l'adsorption des impuretés à l'interface d'une goutte de dodécane, immergée dans l'eau et de volume comparable à nos expériences, n'est pas instantanée. En effet, la valeur initiale de la tension interfaciale 47 mN.m^{-1} s'équilibre à environ 43 mN.m^{-1} en $\sim 300 \text{ s}$. La mesure du paramètre β s'effectue au cours des premières secondes, après l'approche de la goutte d'huile vers le verre. Ainsi la mesure de β est réalisée sur un temps très court devant le temps de diffusion des impuretés tensio-actives vers l'interface. Comparer ces deux échelles de temps nous permet de comprendre que dans le cas d'un système eau salée/dodécane, l'homogénéisation de la concentration de l'impureté à l'interface par diffusion à partir du volume est trop lente pour éviter le contre-courant au début du drainage.

Nous avons donc vu comment mesurer la condition à l'interface eau/huile. Du fait des impuretés tensio-actives contenues dans le dodécane, l'interface eau/huile a une vitesse nulle ($\beta = 1$) voire de signe opposé ($\beta < 1$) à l'écoulement moyen dans le film d'eau. Afin de confirmer notre hypothèse, nous avons utilisé des solutions de tensio-actif présentant différents temps de diffusion des espèces vers l'interface.

Vérification de notre hypothèse avec les tensio-actifs

Nous avons fait l'hypothèse précédemment que nos mesures $\beta < 1$ indiquent la présence d'un contre-courant à l'interface eau/huile : l'écoulement se fait de l'extérieur vers l'intérieur du dimple à ce niveau. Ce phénomène se justifie par un effet Marangoni dû aux espèces adsorbées à l'interface eau/huile tant que l'équilibre entre la contrainte issue du gradient de tension de surface et la contrainte issue du drainage du film ne sont pas équilibrées. Pour que ce gradient de concentration issu de l'approche de la goutte existe encore lorsque nous observons le drainage, il faut que la dynamique d'échange des tensio-actifs entre le volume et l'interface soit lente.

Nous avons donc choisi pour tester notre hypothèse de comparer quatre solutions de SDS (cf Table 7), qui présentent une longueur de Debye similaire.

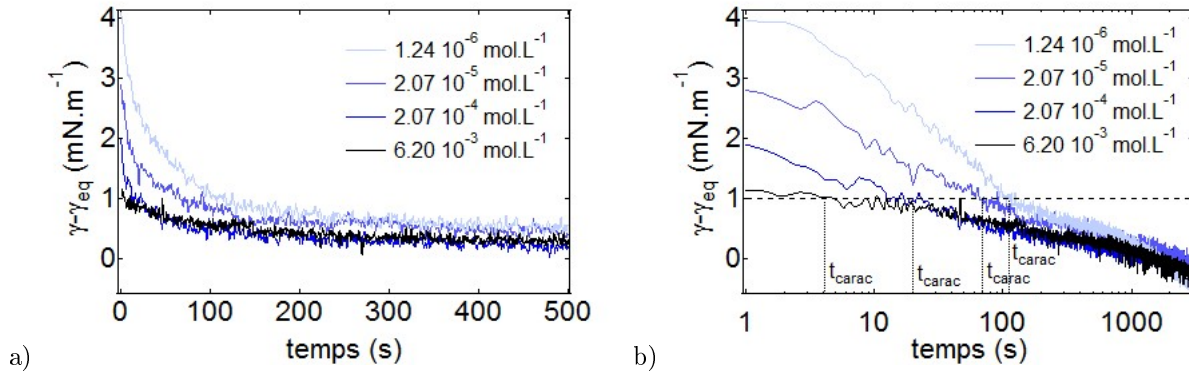
TABLE 7 : Solutions de SDS

	$[SDS] \text{ (mol.L}^{-1}\text{)}$	$[NaCl] \text{ (mol.L}^{-1}\text{)}$	$\lambda_D \text{ (nm)}$	$t_{carac} \text{ (s)}$
solution 1	$1.24 \cdot 10^{-6}$	$3.7 \cdot 10^{-3}$	5	106
solution 2	$2.07 \cdot 10^{-5}$	$3.7 \cdot 10^{-3}$	5	67
solution 3	$2.07 \cdot 10^{-4}$	$3.7 \cdot 10^{-3}$	5	20
solution 4	$6.24 \cdot 10^{-3}$	-	4	4.1

Sur la Figure 73a), on peut voir grâce à des mesures au tensiomètre que plus la solution aqueuse est concentrée en SDS et plus la valeur d'équilibre γ_{eq} de la tension interfaciale avec le dodécane est atteinte rapidement. Le peuplement de l'interface est limité par la diffusion des espèces vers l'interface. Ainsi augmenter la concentration en tensio-actifs libres permet d'accélérer le peuplement de l'interface. Ces quatre solutions présentent des dynamiques de tension interfaciale très différentes et vont nous servir pour tester notre hypothèse.

Nous définissons un temps caractéristique t_{carac} tel que $(\gamma - \gamma_{eq})(t_{carac}) = 1 \text{ mN.m}^{-1}$ (cf Figure 73 b). Ce temps caractérise le temps de diffusion du tensio-actif vers l'interface. Les temps caractéristiques mesurés sont reportés dans la Table 7.

FIGURE 73 : Décroissance temporelle de la tension interfaciale de solutions aqueuses de SDS/NaCl de concentrations variées avec le dodécane

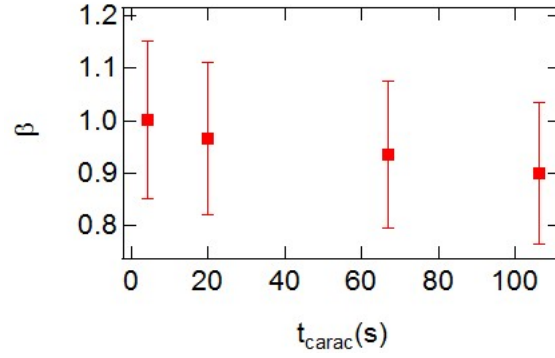


Solutions de SDS/NaCl de concentration : $[SDS] = 1.24 \cdot 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1} / [NaCl] = 3.70 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$, $[SDS] = 2.07 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1} / [NaCl] = 3.70 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$, $[SDS] = 2.07 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1} / [NaCl] = 3.70 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ et $[SDS] = 6.24 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ (cmc).

a) Evolution temporelle de $\gamma - \gamma_{eq}$.

b) Evolution temporelle de $\gamma - \gamma_{eq}$ représentée en lin-log. t_{carac} est défini tel que $(\gamma - \gamma_{eq})(t_{carac}) = 1 \text{ mN.m}^{-1}$ et caractérise le temps nécessaire pour équilibrer la tension de surface γ .

On compare les mesures du paramètre β pour ces différentes solutions avec le temps caractéristique de la diffusion du SDS vers l'interface t_{carac} sur la Figure 74. On s'aperçoit que la tendance générale est cohérente avec notre hypothèse : β est une fonction décroissante de t_{carac} . Par ailleurs, pour une concentration en SDS de $[SDS] = 6.24 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$, c'est-à-dire à la cmc, [72] on a $\beta = 1$. L'interface est donc immobile pour une concentration à la cmc. La saturation en tensio-actif libre en volume permet en effet d'optimiser le peuplement de l'interface eau/huile par diffusion du tensio-actif vers l'interface.

FIGURE 74 : Evolution de β en fonction de t_{carac} pour des solutions de SDS/NaCl

Mesures de β pour des solutions de SDS/NaCl de concentration : $[SDS] = 1.24 \cdot 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}/[NaCl] = 3.70 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$, $[SDS] = 2.07 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}/[NaCl] = 3.70 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$, $[SDS] = 2.07 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}/[NaCl] = 3.70 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ et $[SDS] = 6.24 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}(\text{cmc})$.

Nous avons pu mesurer la condition aux limites à l'interface eau/huile en présence de tensio-actifs (ajoutés ou sous forme de traces). Nous avons montré que même sans tensio-actif ajouté, l'interface n'a pas un comportement d'interface « mobile », en accord avec la littérature. En effet, nous avons démontré la présence de traces inévitables d'impuretés ayant un effet tensio-actif qui rigidifient l'interface. Nous avons même pu constater grâce à la mesure de la condition aux limites à l'interface eau/huile qu'en présence d'espèces actives à l'interface, la vitesse tangentielle à l'interface eau/huile peut être négative : il peut exister un contre-courant lié à l'étape d'approche de la goutte vers la surface au cours de laquelle l'interface est cisailée. Nous avons pu vérifier que la valeur de la vitesse tangentielle à l'interface est directement liée à la dynamique de peuplement de l'interface eau/huile. Ainsi, plus une solution de tensio-actif est concentrée, et plus le contre-courant observé en début de drainage sera faible. Avec une concentration égale ou supérieure à la cmc, l'interface est immobile, et le contre-courant disparaît.

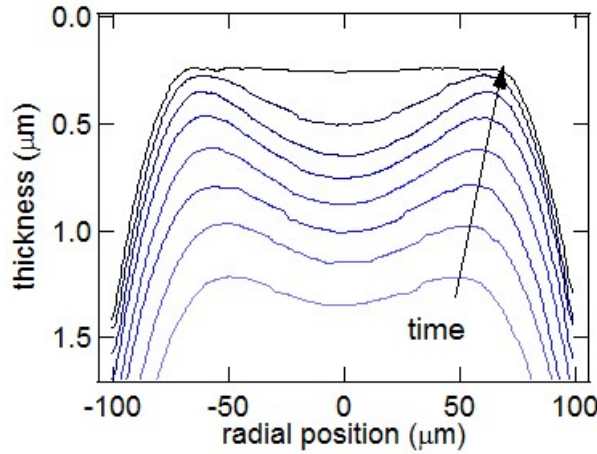
Grâce à ces résultats expérimentaux, nous allons pouvoir utiliser par défaut la condition « interface immobile » pour la modélisation du drainage, et même affiner nos modèles sur chaque expérience de drainage grâce à la mesure du paramètre β . Dans la partie suivante, nous allons donc décrire expérimentalement et théoriquement l'ensemble du drainage pour un film aqueux de NaCl, puis pour un film aqueux de tensio-actif ionique.

2.2 Description quantitative du drainage du film intercalé : Cas d'une solution aqueuse de NaCl

Nous étudions ici la dynamique de relaxation du film liquide intercalé vers un film d'épaisseur uniforme, à partir de sa forme initiale en cloche ou « dimple ». La suppression de la goutte exerce une pression sur l'interface eau/huile : l'eau piégée entre l'huile et le solide draine vers le bain d'eau.

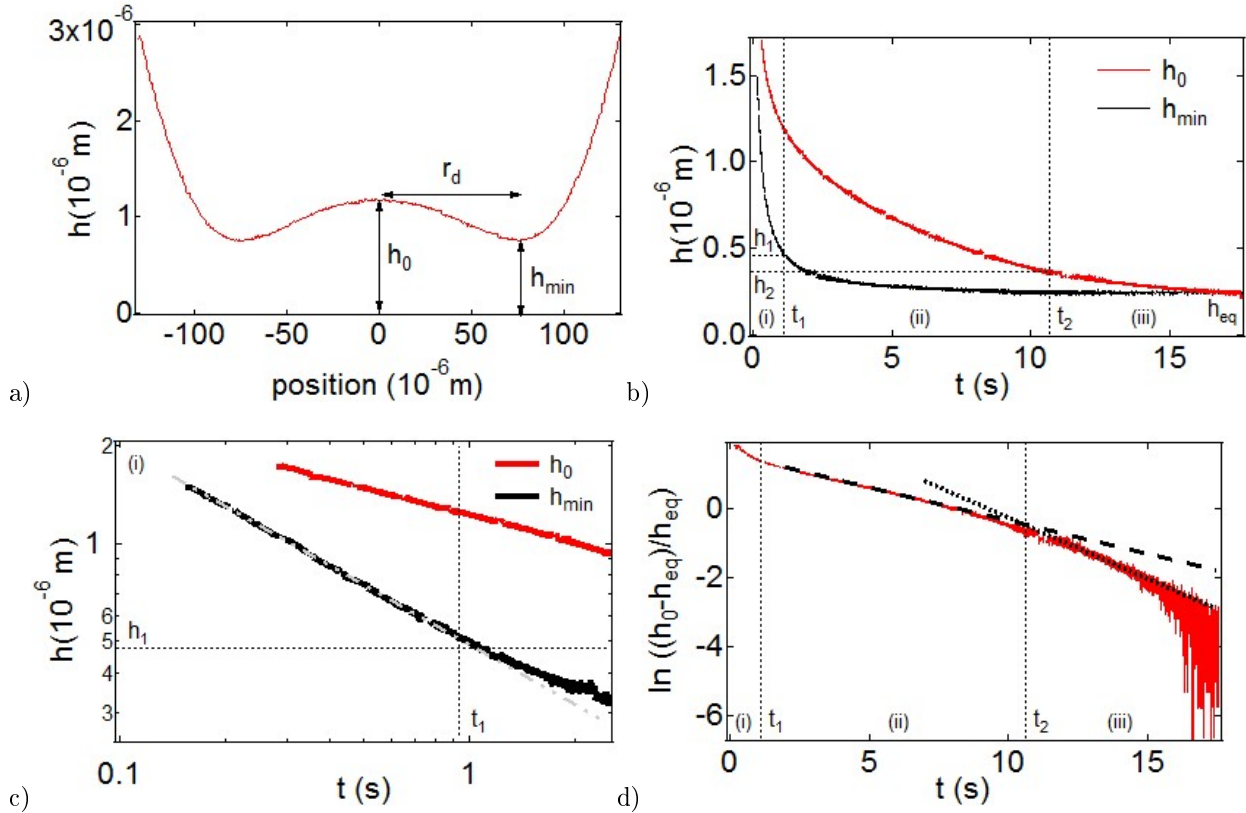
Au cours du drainage du liquide intercalé, la pression dans le film est successivement dominée par le terme capillaire lié à la tension interfaciale entre les deux liquides, puis par la pression de disjonction. Nous allons ainsi décrire quantitativement le drainage en mettant en évidence trois régimes : un régime capillaire, un régime mixte, et un régime dominé par la pression de disjonction. Nos mesures de l'évolution temporelle du profil d'épaisseur (cf Figure 75) seront confrontées aux modèles proposés pour ces trois régimes. Nous rappelons que pour la modélisation théorique, nous utiliserons par défaut la condition aux limites à l'interface eau/huile « interface immobile ». Les impuretés présentes dans le système suffisent en effet pour immobiliser l'interface par un effet Marangoni. Grâce aux différentes lois analytiques trouvées, nous pourrions découpler les effets des pressions des effets géométriques au cours du drainage.

FIGURE 75 : Profils spatio-temporels du film intercalé



2.2.1 Existence de trois régimes distincts

La dynamique de drainage est étudiée à travers l'évolution temporelle des épaisseurs du film au centre h_0 , épaisseur maximum du film intercalé, et au col mince h_{min} , épaisseur minimum qui se trouve au bord du film (cf Figure 76a). Un exemple typique des variations temporelles de h_0 et h_{min} est donné Figure 76b). Des mesures similaires ont été reportées dans la littérature. [1, 6, 7, 20]

FIGURE 76 : Evolution temporelle de l'épaisseur du film au centre h_0 et au col mince h_{min} 

Drainage d'une solution aqueuse de $[NaCl] = 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$. L'épaisseur initiale au centre est de $1.6 \mu\text{m}$. La surpression dans la goutte est de $\Delta P_{goutte} = 108 \text{ Pa}$.

- a) Evolution spatiale du film intercalé à $t = 0.45 \text{ s}$.
- b) Evolution temporelle de h_0 et h_{min} sur l'ensemble du drainage.
- c) Evolution temporelle de h_0 et h_{min} en log-log au début du drainage.
- d) Evolution temporelle de $(h_0 - h_{eq})/h_{eq}$ en log-lin sur l'ensemble du drainage.

Initialement, le film présente son minimum d'épaisseur au niveau du col mince. De plus, la vitesse d'amincissement au col est plus grande que celle au centre (Figure 76b). Ainsi, le col mince est la première zone du dimple à atteindre l'épaisseur d'équilibre. A la fin du drainage, le film est à l'équilibre : son épaisseur est homogène et est notée h_{eq} .

Dans la Figure 76c), un tracé de $h_0(t)$ et $h_{min}(t)$ en log-log du début du drainage met en évidence une dépendance en loi de puissance pour h_0 et h_{min} . On note h_1 et t_1 l'épaisseur au col mince et le temps mesuré quand l'épaisseur h_{min} ne suit plus la loi de puissance (cf Figure 76c).

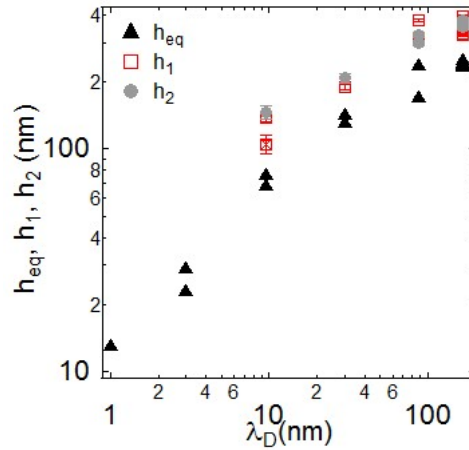
Peu après cette dépendance en loi de puissance, le rapport $(h_0 - h_{eq})/h_{eq}$ décroît exponentiellement au cours du temps comme mis en évidence Figure 76d). L'épaisseur au centre h_0 relaxe donc exponentiellement vers h_{eq} avec deux temps caractéristiques différents. La première décroissance exponentielle se fait pour $t > t_1$, la seconde s'effectue après un temps noté t_2 . On note h_2 l'épaisseur au centre au temps t_2 .

Les épaisseurs de transition correspondant aux temps t_1 et t_2 , à savoir $h_1 = h_{min}(t_1)$ ainsi que $h_2 = h_0(t_2)$ sont tracées en fonction de la longueur de Debye λ_D sur la Figure 77 pour une surpression de goutte ΔP_{goutte} similaire. On constate que tout comme pour l'épaisseur d'équilibre h_{eq} , les épaisseurs de transition décroissent quand la longueur de Debye diminue. Ce qui implique que des interactions électrostatiques sont en jeu lors des transitions de régime.

Les épaisseurs de transition h_1 et h_2 sont très similaires, mais ne sont pas identiques dans la mesure où elles correspondent à des situations où le gradient radial de pression dans le film, qui pilote le drainage, a des origines différentes. Avant la première transition, l'épaisseur du film est suffisamment grande pour

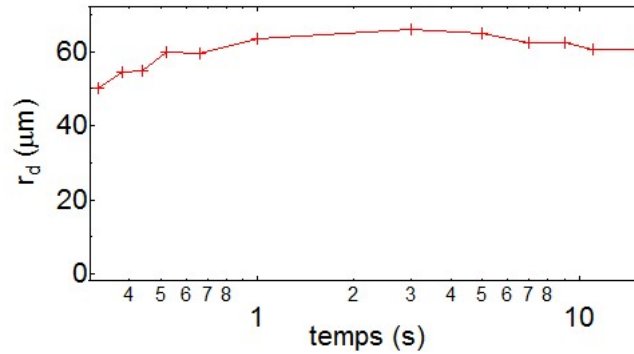
que le gradient de pression de disjonction soit négligeable devant le gradient de pression capillaire (dû à la courbure de l'interface eau/huile). En effet, la pression de disjonction est quasiment nulle pour des épaisseurs de film supérieures à 100 nm . La seconde transition marque le moment où le gradient de pression de disjonction devient dominant dans l'ensemble du film par rapport au gradient de pression capillaire. En effet, à la fin du drainage le film est quasiment plat.

FIGURE 77 : Epaisseur d'équilibre h_{eq} et épaisseurs de transition h_1 et h_2 en fonction de la longueur de Debye λ_D



Solutions aqueuses de NaCl présentant des concentrations comprises entre 10^{-6} et $10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$. La surpression de la goutte est $\Delta P_{goutte} = 110 \pm 10 \text{ Pa}$.

FIGURE 78 : Evolution temporelle de la position du col mince pour une solution aqueuse de $[NaCl] = 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$



La Figure 78 nous montre que la position du col est quasiment fixe au cours du drainage.

D'autre part, nous pouvons constater sur la Figure 68 c) que la dissipation visqueuse se fait majoritairement au niveau du col mince.

Nous allons vérifier que la géométrie de notre système nous permet de travailler dans l'approximation de lubrification. Tout d'abord, la longueur capillaire d'un film d'eau intercalé entre un solide et de l'huile étant de 2 mm , la gravitation peut être négligée devant l'effet capillaire. D'autre part, le rayon du dimple ($r_d \sim 50 \mu\text{m}$) étant très grand devant l'épaisseur maximum ($h_0 \lesssim 1 \mu\text{m}$), l'écoulement peut être considéré comme purement radial. Le quasi-parallélisme entre les interfaces permet également d'avoir des nombres de Stokes et Reynolds très inférieurs à 1 ($St \sim 10^{-9}$ et $Re \sim 10^{-9}$). Les effets inertiels et temporels sont donc négligés devant les effets visqueux.

Ainsi nous pouvons bien travailler dans le cadre de l'approximation de lubrification.

Nous allons décrire théoriquement chacun de ces trois régimes afin d'en déduire des lois analytiques simples permettant de comprendre finement le drainage. Nos hypothèses de travail générales sont donc les suivantes :

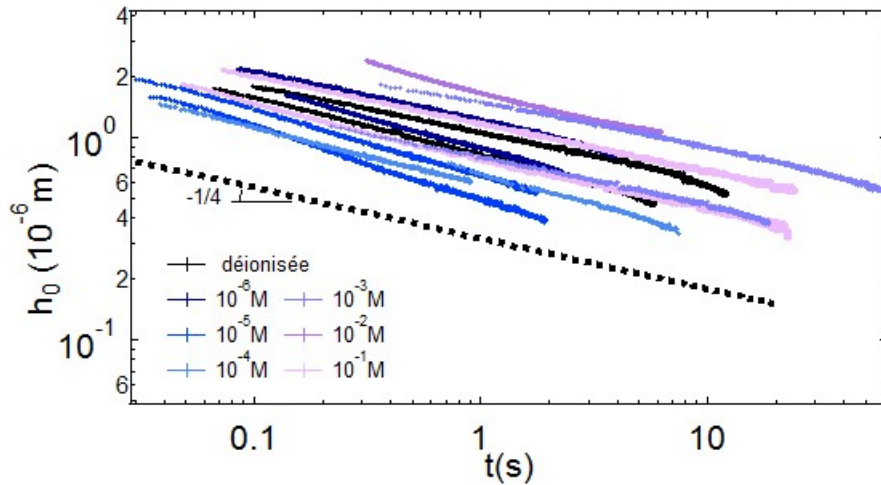
- la position du col mince est fixée au cours du drainage
- la dissipation visqueuse est localisée au niveau du col mince
- le drainage peut être décrit dans le cadre de l'approximation de lubrification

2.2.2 Régime capillaire

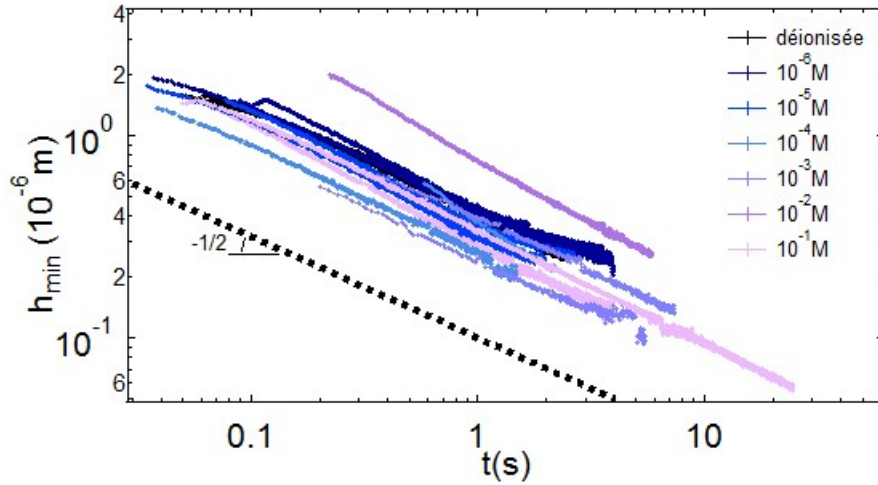
Drainage en loi de puissance

Le premier régime présente une évolution en loi de puissance pour h_0 et h_{min} (cf Figure 76c). Ce régime dit « hydrodynamique » dans la littérature est bien connu et est notamment décrit théoriquement par certains auteurs. [21, 70] Goodall *et al.* [6] ont montré expérimentalement que ce régime ne dépend pas de la concentration en sel. Cependant ces auteurs mettent en évidence une décroissance en $\ln t$ et non une loi de puissance. D'autre part, Hewitt *et al.* [23] avancent que dans ce premier régime, la décroissance au centre s'écrit $h_0 \propto t^{-1/2}$.

FIGURE 79 : Evolution temporelle de h_0 pour des $[NaCl]$ variables



Solution déionisée et solutions aqueuse de NaCl présentant des concentrations comprises entre 10^{-6} et $10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$. La suppression de la goutte est $\Delta P_{goutte} = 110 \pm 10 \text{ Pa}$.

FIGURE 80 : Evolution temporelle de h_{min} pour des $[NaCl]$ variables


Solution déionisée et solutions aqueuse de NaCl présentant des concentrations comprises entre 10^{-6} et $10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$. La suppression de la goutte est $\Delta P_{goutte} = 110 \pm 10 \text{ Pa}$.

Expérimentalement, nous avons constaté que le premier régime correspond à une décroissance en loi de puissance pour l'épaisseur au centre h_0 et au col mince h_{min} . De plus, nous pouvons voir sur les Figures 79 et 80 que les tracés log-log des drainages au centre et au col présentent les mêmes pentes, quelque soit la concentration en sel. Nous avons donc les dépendances suivantes :

$$\begin{cases} h_0 \propto A_0 t^{-1/4} \\ h_{min} \propto A_{min} t^{-1/2} \end{cases}$$

où les préfacteurs A_0 et A_{min} sont mesurés.

Hypothèses

Les Figures 79 et 80 suggèrent que le film est suffisamment épais durant le régime 1 pour négliger les interactions entre les interfaces eau/solide et eau/huile.

Par ailleurs, expérimentalement la suppression de la goutte est supérieure à 100 Pa , et la contribution à la pression capillaire de la courbure de l'interface eau/huile est inférieure à 20 Pa au cours de ce régime. Nous pouvons donc exprimer la pression capillaire en négligeant la contribution de la courbure de l'interface eau/huile : $P_{Lap}(r) = \frac{2\gamma}{R_g} + \gamma C(r) \Rightarrow P_{Lap} \sim \frac{2\gamma}{R_g}$.

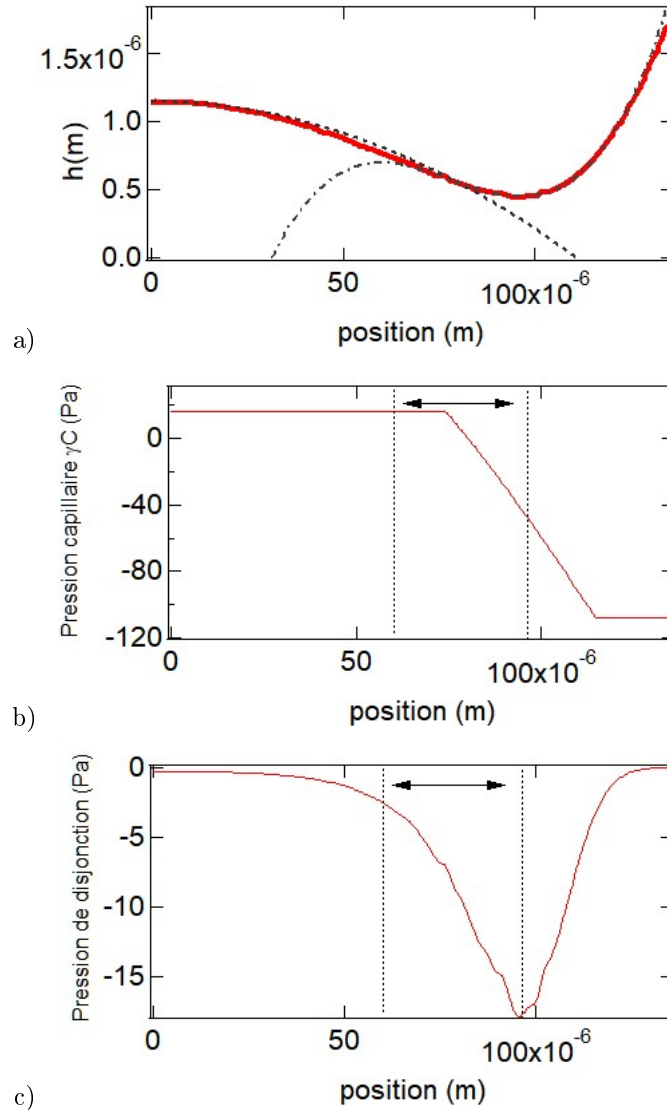
La chute de pression entre le centre du dimple et l'extérieur du film intercalé s'écrit donc : $\Delta P \sim \frac{2\gamma}{R_g}$.

De plus, le film peut être modélisé par une parabole au centre et un polynôme d'ordre 3 au col mince (cf Figure 81a). Un polynôme d'ordre plus élevé pour décrire le col mince aurait pu fonctionner. Cependant l'ordre 3 est suffisant et permet une décroissance linéaire de la pression à travers le col mince (Figure 81b).

Pour l'expérience présentée Figure 76, on peut calculer la différence entre les gradients de pressions capillaire et de disjonction au moment de la transition entre le premier et le second régime ($t = t_1$) à partir de la Figure 81. Ainsi, on voit que sur une étendue de $37 \mu\text{m}$ (zone fléchée sur les Figures 81 b et c), la chute de la pression de disjonction est de 15 Pa , tandis que celle de la pression capillaire est de 62 Pa . On constate donc que avant ce temps t_1 , $\Delta P_{cap} \gg \Delta \Pi$, mais que lors de la transition entre le régime 1 et le régime 2, les gradients de pression deviennent comparables. Pour le premier régime, on peut donc se contenter de décrire le gradient de pression à partir du gradient de pression capillaire : $\frac{\partial P}{\partial r} \sim \frac{\partial P_{Lap}}{\partial r}$.

Nous formulons donc les hypothèses suivantes pour le premier régime :

- le film est suffisamment épais pour que la pression de disjonction soit négligeable $P \sim P_{Lap}$
- le centre du dimple est suffisamment plat pour que la contribution de la courbure de l'interface eau/huile à la pression capillaire soit négligeable devant la surpression de la goutte $P_{Lap} \sim \frac{2\gamma}{R_g}$
- le centre peut être modélisé par une parabole
- le col peut être modélisé par un polynôme d'ordre 3
- le gradient de pression est assimilé au gradient de pression capillaire $\frac{\partial P}{\partial r} \sim \frac{\partial P_{Lap}}{\partial r}$

FIGURE 81 : Evolution radiale de la pression de Laplace et de la pression de disjonction au temps t_1 , transition entre le premier et le second régime


- a) Evolution radiale de l'épaisseur du film d'eau, ajusté par une parabole au centre (ligne en pointillés gris) et un polynôme d'ordre 3 au col mince (ligne en point-pointillés gris).
- b) Evolution radiale de la pression de Laplace calculée à partir des fonctions polynômiales d'ordre 2 et 3 ajustées au profil d'épaisseur représenté en a).
- c) Evolution radiale de la pression de disjonction dans le film pour une solution aqueuse de $[NaCl] = 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$, et des potentiels de surface $\psi = -50 \text{ mV}$ et $\psi_{ow} = -60 \text{ mV}$, calculée à partir de l'Equation 30 et en fonction du profil d'épaisseur représenté en a).

Etablissement des lois de drainage théoriques

Nous allons modéliser ce régime afin d'obtenir les expressions en $t^{-1/4}$ et $t^{-1/2}$ suggérées expérimentalement. Nous rappelons que la condition aux limites à l'interface eau/huile décrivant le mieux l'expérience est la condition « interface immobile » ($\beta = 1$, cf Section 2.1). Nous considérerons donc que la vitesse tangentielle est nulle aux deux interfaces.

Tout d'abord, nous allons modéliser le dimple par une parabole au centre (Equation 49) et un polynôme

d'ordre 3 au col mince (Equation 50) :

$$h_d(r) = h_0 \left(1 - \frac{r^2}{(r_d - \delta r)^2} \right) \quad (49)$$

avec $(r_d - \delta r)$ qui est défini sur la Figure 82. Notons que δr peut être une valeur négative. C'est notamment le cas sur la Figure 68 a) : $r_d = 100 \mu m$ et $\delta r = -10 \mu m$.

$$h_b(r) = h_{min} + \frac{(r - r_d)^2}{2\rho_b} + \frac{(r - r_d)^3}{6G^2} \quad (50)$$

avec ρ_b le rayon de courbure au col mince et G un paramètre lié à l'asymétrie du col mince.

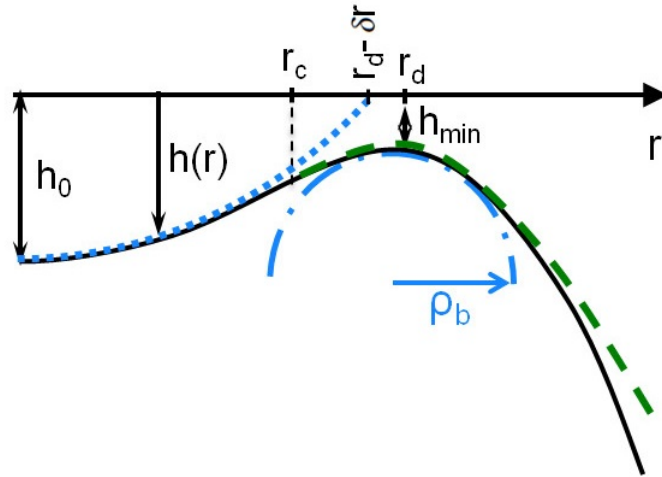
La parabole et le polynôme d'ordre 3 s'intersectent à la distance radiale r_c (Figure 82) : $h_d(r_c) = h_b(r_c)$. Les dérivées première et seconde sont considérées comme continues : $h'_d(r_c) = h'_b(r_c)$ et $h''_d(r_c) = h''_b(r_c)$. Ces trois équations nous permettent d'établir des relations géométriques entre les différents paramètres. Il faut pour cela supposer $h_0 \ll r_d$ et $\delta r \ll r_d$ (conditions vérifiées expérimentalement, cf Figure 68 a). On obtient ainsi les relations :

$$G \sim 2\rho_b \sqrt{\frac{h_0}{r_d}} \quad (51)$$

$$\rho_b \sim \frac{3}{8} \frac{h_{min} r_d^2}{h_0^2} \quad (52)$$

$$r_d - r_c \sim \frac{G^2}{\rho_b} \sim \frac{3}{2} \frac{h_{min} r_d}{h_0} \quad (53)$$

FIGURE 82 : Schéma du dimple modélisé par une parabole et un polynôme d'ordre 3



Dans un premier temps, nous cherchons à réécrire h_{min} en fonction de h_0 et r_d afin de pouvoir écrire par la suite une équation différentielle temporelle ne dépendant que de h_0 .

Nous rappelons que l'équation décrivant le drainage dans l'approximation de lubrification est :

$$\frac{\partial P}{\partial r} - \frac{12}{(3\beta - 2)} \frac{\eta q}{h^3} = 0 \quad (54)$$

Le gradient de pression pouvant être décrit uniquement par le gradient de pression capillaire, nous obtenons l'équation :

$$\frac{\partial}{\partial r} \left(\gamma \left(\frac{\partial^2 h}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial h}{\partial r} \right) \right) - \frac{12}{(3\beta - 2)} \frac{\eta q}{h^3} = 0 \quad (55)$$

La dissipation visqueuse étant localisée au col mince, nous pouvons écrire l'équation au col. L'expression de la courbure au col mince peut se simplifier : en loi d'échelle $\frac{\partial^2 h}{\partial r^2}$ et $\frac{1}{r} \frac{\partial h}{\partial r}$ donnent respectivement $\frac{h}{\Delta r^2}$ et $\frac{\Delta r}{r_d} \frac{h}{\Delta r^2}$. Or $\frac{\Delta r}{r_d} \ll 1$ car la largeur du col mince notée Δr est négligeable devant le rayon du dimple. Suite à cette remarque, ce problème à symétrie cylindrique sera étudié comme un problème bi-dimensionnel d'un film présentant l'unique rayon de courbure $\frac{\partial^2 h}{\partial r^2}$.

$$\gamma \frac{\partial^3 h}{\partial r^3} \Big|_{r_d} - \frac{12}{(3\beta - 2)} \frac{\eta q_b}{h_{min}^3} = 0 \quad (56)$$

où q_b est le flux au niveau du col mince.

Or, nous rappelons que le col mince peut être décrit par un polynôme d'ordre 3 (Equation 50), ainsi $\frac{\partial^3 h}{\partial r^3} \Big|_{r_d} \sim \frac{1}{G^2}$. L'équation 56 s'écrit donc :

$$\frac{\gamma}{G^2} - \frac{12}{(3\beta - 2)} \frac{\eta q_b}{h_{min}^3} = 0 \quad (57)$$

Nous pouvons utiliser les équations 52 et 53 pour exprimer G^2 en fonction de h_{min} , h_0 et r_d :

$$G^2 = \frac{9}{16} \frac{h_{min}^2 r_d^3}{h_0^3} \quad (58)$$

L'équation 57 permet alors d'exprimer h_{min} en fonction de h_0 , r_d et q_b :

$$h_{min} = \frac{27}{4(3\beta - 2)} \frac{q_b \eta r_d^3}{\gamma h_0^3} \quad (59)$$

À présent que nous avons l'expression de h_{min} , nous développons l'équation 54 afin d'obtenir une équation différentielle temporelle en h_0 .

Tout d'abord, on peut écrire le gradient de pression $\frac{\partial P}{\partial r}$ en loi d'échelle : $\frac{\partial P}{\partial r} \sim \frac{\Delta P}{\Delta r}$. La dissipation visqueuse étant localisée au niveau du col, la chute de pression est localisée à ce niveau. De plus, cette chute de pression est asymétrique et se concentre entre la connexion avec la parabole en r_c et la position du col r_d (cf Figure 68b). Le gradient de pression s'écrit donc $\frac{\Delta P}{\Delta r} \sim \frac{\Delta P}{(r_d - r_c)}$.

Par ailleurs, on rappelle que la chute de pression peut s'approximer par la suppression dans la goutte :

$$\Delta P \sim \frac{2\gamma}{R_g} \quad (60)$$

L'équation 54 peut donc se réécrire :

$$\frac{2\gamma}{R_g (r_d - r_c)} - \frac{12}{(3\beta - 2)} \frac{\eta q_b}{h_{min}^3} = 0 \quad (61)$$

L'expression 53 nous permet de réécrire le terme $(r_d - r_c)$:

$$\frac{4}{3} \frac{h_0}{r_d} \frac{\gamma}{R_g} - \frac{12}{(3\beta - 2)} \frac{\eta q_b}{h_{min}^2} = 0 \quad (62)$$

D'autre part, q_b peut s'écrire plus simplement grâce à l'équation de conservation de la masse en coordonnées cylindriques (cf Annexe 2) :

$$q_b = -\frac{\dot{h}_0 r_d}{4} \quad (63)$$

En utilisant les équations 59 et 63, on peut donc obtenir une équation différentielle temporelle en h_0 :

$$\dot{h}_0 + \frac{4^3 (3\beta - 2)}{3^4} \frac{\gamma R_g}{\eta r_d^6} h_0^5 = 0 \quad (64)$$

$$\frac{\partial h_0}{\partial t} + E h_0^5 = 0 \quad (65)$$

avec $E = \frac{4^3(3\beta-2)}{3^4} \frac{\gamma R_g}{\eta r_d^6}$.

En supposant que h_0 suit une loi de puissance, on résout l'équation différentielle 65. La solution explicite est :

$$h_0 = \left(\frac{1}{4E}\right)^{1/4} t^{-1/4}$$

$$h_0 = \frac{3}{4}(3\beta-2)^{-1/4} \left(\frac{\eta r_d^6}{\gamma R_g}\right)^{1/4} t^{-1/4} \quad (66)$$

A partir de cette expression 66 et de l'expression de h_{min} (Equation 59), on peut obtenir l'expression temporelle de h_{min} :

$$h_{min} = \frac{3}{4}(3\beta-2)^{-1/2} \sqrt{\frac{\eta R_g r_d^2}{\gamma}} t^{-1/2} \quad (67)$$

On rappelle que la condition « interface immobile », et donc $\beta = 1$, est la condition décrivant le mieux l'interface eau/huile, on obtient donc les lois de puissance suivantes :

$$\begin{cases} h_0 = \frac{3}{4} \left(\frac{\eta r_d^6}{\gamma R_g}\right)^{1/4} t^{-1/4} \\ h_{min} = \frac{3}{4} \sqrt{\frac{\eta R_g r_d^2}{\gamma}} t^{-1/2} \end{cases} \quad (68)$$

Comme mentionné au Chapitre 1, on retrouve les lois de puissance établies dans la littérature [21, 70] au préfacteur numérique près. De plus, on constate que les expressions de h_0 et de h_{min} ne dépendent pas de la concentration en NaCl ou de la longueur de Debye λ_D . Ce régime ne dépend donc pas des interactions électrostatiques mais uniquement de la pression capillaire.

Comparaison des prévisions théoriques avec l'expérience

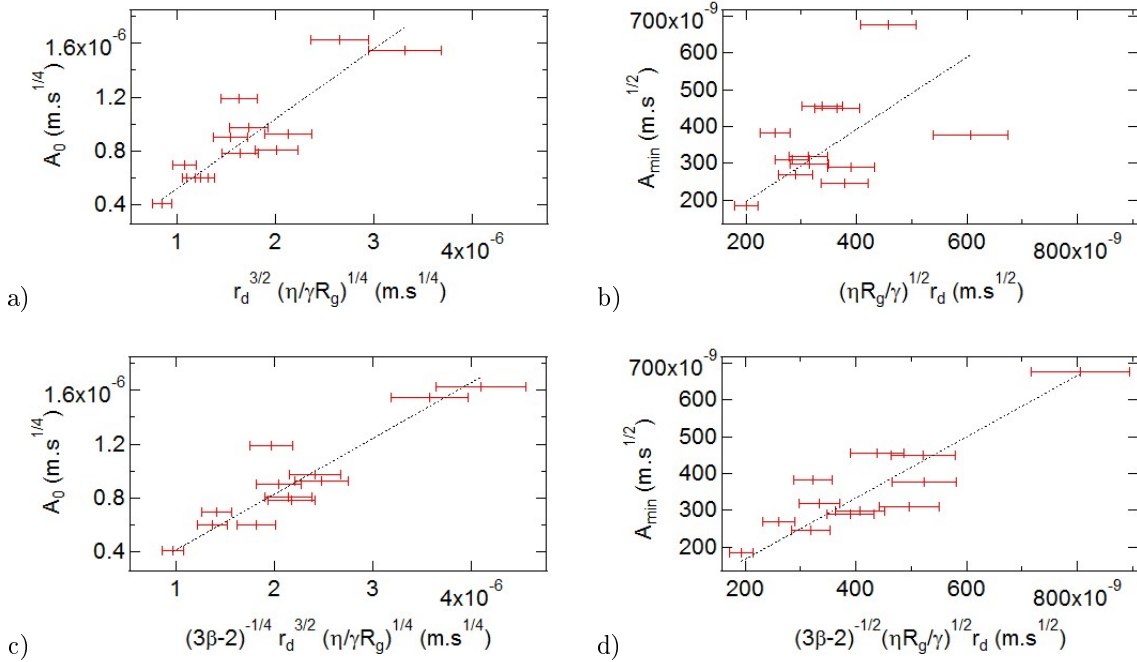
L'évolution en loi de puissance pour $h_0(t)$ et $h_{min}(t)$ ainsi que la valeur des exposants $-\frac{1}{4}$ et $-\frac{1}{2}$ pour h_0 et h_{min} ont déjà été confirmées par les tracés log-log (cf Figures 76c), 79 et 80).

Enfin, il reste à confirmer les préfacteurs prédits théoriquement pour h_0 et h_{min} , à savoir $\left(\frac{\eta r_d^6}{\gamma R_g}\right)^{1/4}$ et $\sqrt{\frac{\eta R_g r_d^2}{\gamma}}$ respectivement. Pour cela on trace sur les Figures 83a) et b) les valeurs expérimentales du préfacteur en fonction de la valeur prédite théoriquement pour le drainage de différentes solutions aqueuses de NaCl ($[NaCl] \in [10^{-6}, 10^{-1}] \text{ mol.L}^{-1}$). On rappelle que les données expérimentales sont ajustées aux expressions :

$$\begin{cases} h_0 \propto A_0 t^{-1/4} \\ h_{min} \propto A_{min} t^{-1/2} \end{cases}$$

où A_0 et A_{min} sont les préfacteurs mesurés.

FIGURE 83 : Evolution des préfacteurs expérimentaux en fonction de leur prédiction théorique pour le régime capillaire



Solution déionisée et solutions aqueuse de $NaCl$ présentant des concentrations comprises entre 10^{-6} et $10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$. La suppression de la goutte est $\Delta P_{goutte} = 110 \pm 10 \text{ Pa}$.

Les droites en pointillés sont des ajustements des données expérimentales de $NaCl$, TTAB et SDS avec une fonction linéaire.

a) Evolution du préfacteur expérimental A_0 en fonction de la prédiction théorique de l'expression 66. L'ajustement donne : $A_0 = a \left(\frac{\eta r_d^6}{\gamma R_g} \right)^{1/4}$ où $a = 0.52 \pm 0.03$.

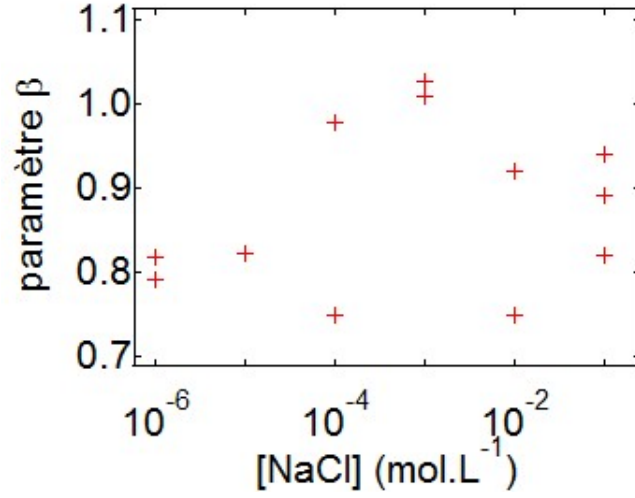
b) Evolution du préfacteur expérimental A_{min} en fonction de la prédiction théorique de l'expression 67. L'ajustement donne : $A_{min} = a \sqrt{\frac{\eta R_g r_d^2}{\gamma}}$ où $a = 0.98 \pm 0.10$.

c) Evolution du préfacteur expérimental A_0 en fonction de la prédiction théorique de l'expression 66. Prise en compte individuelle du paramètre β grâce à une mesure selon la méthode présentée en 2.1.2. L'ajustement donne : $A_0 = a (3\beta - 2)^{-1/4} \left(\frac{\eta r_d^6}{\gamma R_g} \right)^{1/4}$ où $a = 0.41 \pm 0.02$.

d) Evolution du préfacteur expérimental A_{min} en fonction de la prédiction théorique de l'expression 67. Prise en compte individuelle du paramètre β grâce à une mesure selon la méthode présentée en 2.1.2. L'ajustement donne : $A_{min} = a (3\beta - 2)^{-1/2} \sqrt{\frac{\eta R_g r_d^2}{\gamma}}$ où $a = 0.83 \pm 0.04$.

Les valeurs utilisées pour β sont reportées sur la Figure 84.

FIGURE 84 : Valeurs des paramètres β pour les solutions aqueuses de NaCl, utilisées pour les graphes présentés sur la Figure 83



L'ajustement des courbes Figures 83 a) et b) par des fonctions linéaires donne les préfacteurs numériques suivants :

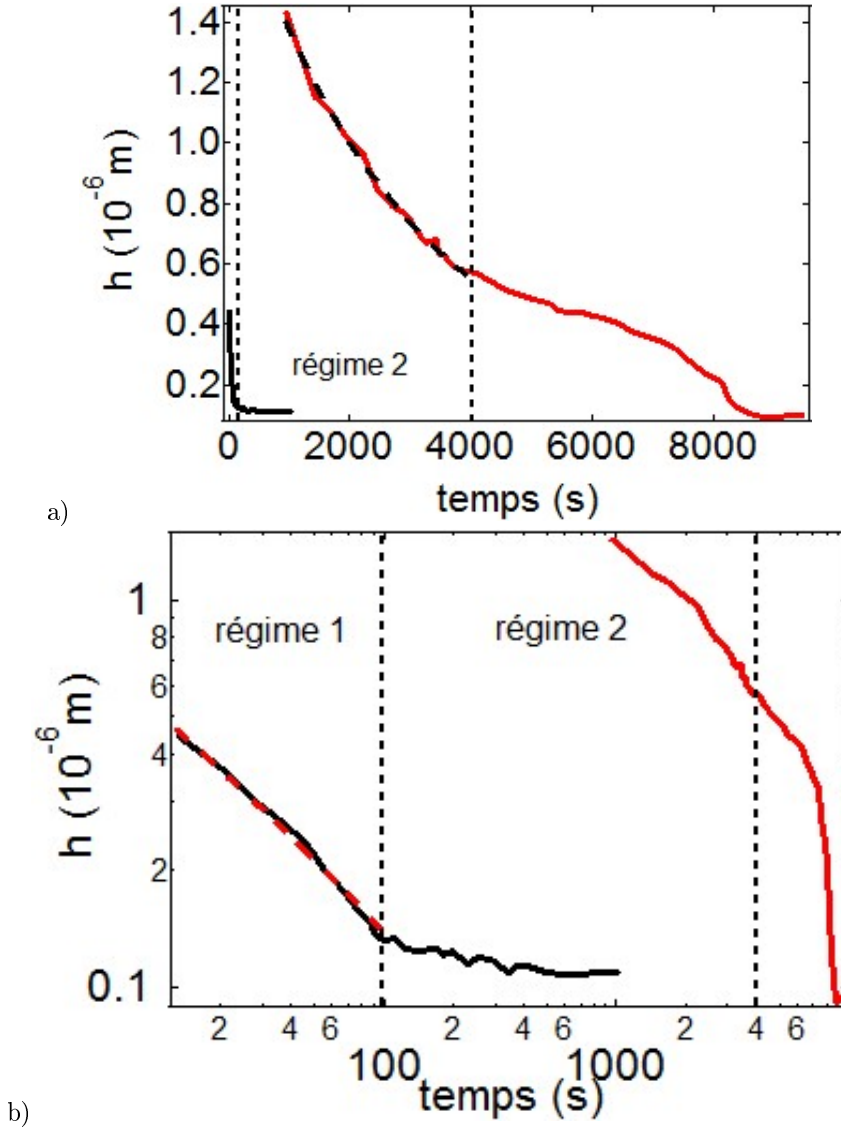
$$\begin{cases} h_0 = (0.52 \pm 0.02) \left(\frac{\eta r_d^6}{\gamma R_g} \right)^{1/4} t^{-1/4} \\ h_{min} = (1.06 \pm 0.07) \sqrt{\frac{\eta R_g r_d^2}{\gamma}} t^{-1/2} \end{cases} \quad (69)$$

On rappelle que les préfacteurs numériques prédits sont tous deux égaux à 0.75. Par ailleurs, Hartland et Robinson [70] prédisent 0.17 et 0.74 pour h_0 et h_{min} , tandis que Frankel et Mysels [21] prédisent 0.44 et 0.49. Toutes ces prédictions sont du même ordre de grandeur et correspondent globalement aux préfacteurs numériques que nous avons mesurés.

La Figure 83 a) confirme donc bien l'expression du préfacteur pour $h_0(t)$. En revanche, les valeurs restent assez dispersées sur la Figure 83 b). La figure suggère malgré tout une relation de proportionnalité entre la prévision théorique $\sqrt{\frac{\eta R_g r_d^2}{\gamma}}$ et A_{min} . Cet effet de dispersion peut être lié au paramètre β qui peut varier d'une expérience à l'autre dans le régime capillaire (cf Figure 84). En effet, c'est au début du drainage que l'interface eau/huile présente un contre-courant ($\beta < 1$). Ainsi, nous tenons compte des mesures du paramètre β , présentées sur la Figure 84, pour chaque expérience présentée sur les Figures 83 c) et d). On constate que la dispersion des valeurs pour le préfacteur de h_{min} diminue par rapport à la Figure 83 d). La dispersion pour le préfacteur de h_0 reste similaire, en effet une dispersion sur le paramètre β impacte davantage A_{min} que A_0 (cf Expressions 66 et 67).

Par ailleurs, nous avons tenté d'appliquer cette prévision théorique aux données de la littérature. Nous avons repris les données de Goodall *et al.* [20] (cf Chapitre 1, Figure 23), et avons tracé l'évolution en log-log de $h_0(t)$ et $h_{min}(t)$ sur la Figure 85. Nous pouvons voir que l'on retrouve l'évolution en $t^{-1/2}$ pour h_{min} . Cependant, le dimple est initialement trop épais pour que les auteurs puissent mesurer h_0 au début du drainage. Nous ne pouvons donc observer le régime capillaire pour l'épaisseur au centre du film. Au col mince, le préfacteur expérimental que nous mesurons est $A_{min} = 1.75 \cdot 10^{-6} m.s^{1/2}$. Il est donc très proche de celui que nous prédisons théoriquement pour $\beta = 1$ à l'aide de l'expression 68 : $\sqrt{\frac{\eta R_g r_d^2}{\gamma}} = 1.40 \cdot 10^{-6} m.s^{1/2}$. Notre modèle théorique du régime capillaire semble donc bien s'appliquer sur des données de la littérature, avec un système présentant des dimensions caractéristiques un peu différentes ($r_d = 350 \mu m$ et $R_g = 1.6 mm$).

FIGURE 85 : Données extraites de Goodall *et al.* [20] montrant l'évolution temporelle de h_0 (rouge) et h_{min} (noir) pour une solution de NaCl de $10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$, un rayon de dimple $r_d = 350 \mu\text{m}$ et un rayon de goutte $R_g = 1.6 \text{ mm}$



La délimitation spatiale des régimes 1 et 2 est représentée sur les figures a) et b) par des droites verticales en pointillées.

a) Evolution temporelle de h_0 et de h_{min} . L'ajustement de h_0 pour $t \in [100; 4000] \text{ s}$ avec une décroissance exponentielle (courbe en pointillés) donne : $h_0 = h_{eq}(1 - \exp(-(t - t_0)/\tau))$ avec $\tau = 2.86 \pm 0.06 \cdot 10^3 \text{ s}$

b) Evolution temporelle de h_0 et de h_{min} en log-log. Les données de l'épaisseur au col mince sont ajustées par une loi de puissance d'exposant $-1/2$ (droite en pointillés rouge) : $h_{min} = a(t^{-1/2} - t_0^{-1/2})$ avec $a = 1.75 \mu\text{m.s}^{1/2}$.

En résumé, nous avons pu développer une théorie permettant de bien comprendre le début du drainage. Mais tandis que le film s'amincit, les interactions entre les interfaces eau/huile et eau/verre deviennent non négligeables. Nous allons donc traiter dans un second temps ce régime dit mixte, où pression capillaire et pression de disjonction sont à considérer simultanément.

2.2.3 Régime mixte

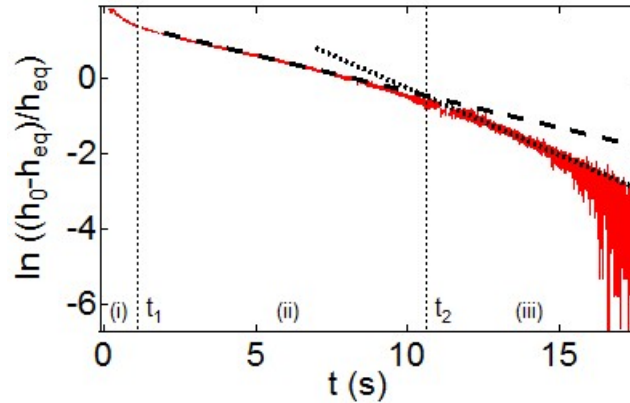
Drainage en loi exponentielle

Expérimentalement, on peut constater que l'évolution de l'épaisseur au centre h_0 relaxe exponentiellement durant un second régime, entre les temps t_1 et t_2 (cf Figure 86) :

$$h_0 \propto e^{-t/\tau_{mix}}$$

où τ_{mix} est le temps de décroissance de ce régime dit mixte.

FIGURE 86 : Evolution temporelle de $(h_0 - h_{eq})/h_{eq}$ sur l'ensemble du drainage



Drainage d'une solution aqueuse de $[NaCl] = 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$. L'épaisseur initiale au centre est de $1.6 \mu\text{m}$. La surpression dans la goutte est de $\Delta P_{goutte} = 108 \text{ Pa}$.

Hypothèses de travail

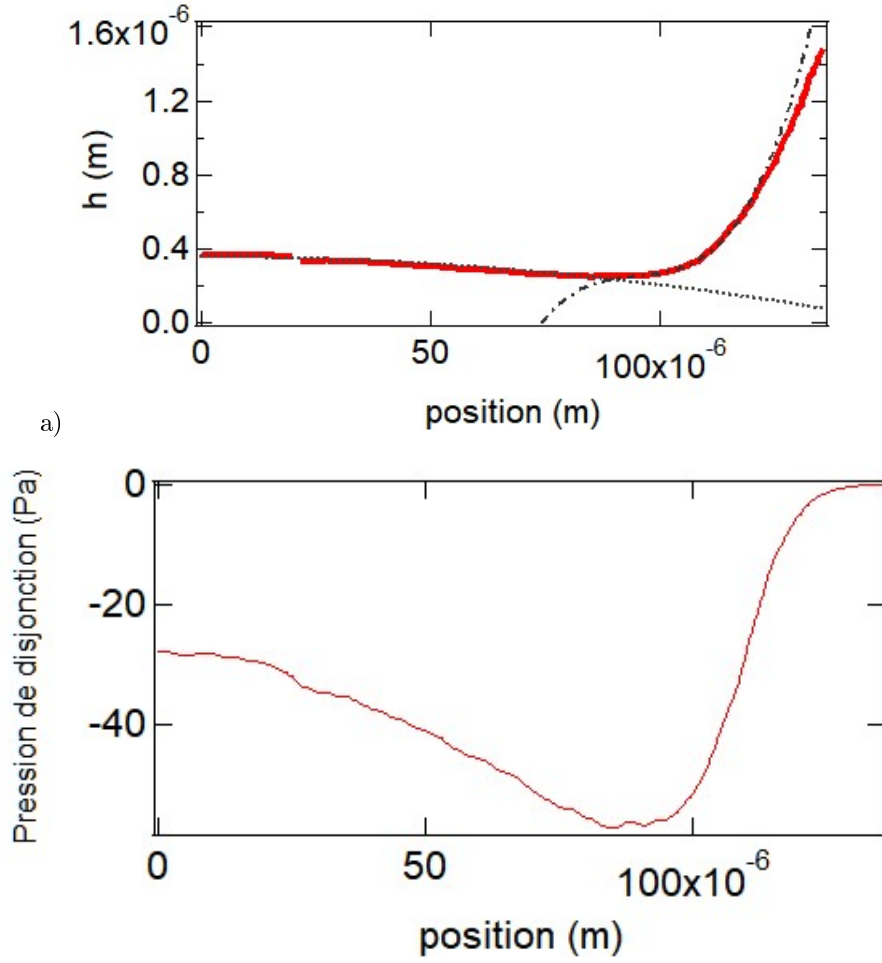
Le premier régime dit capillaire s'arrête lorsque le col mince voit son épaisseur suffisamment faible pour ressentir la pression de disjonction. Nous constatons sur la Figure 76b) que l'épaisseur au col mince est quasiment à « l'équilibre » et peut être considérée comme constante : $h_{min} \sim h_{eq}$.

En revanche, le centre du dimple semble encore suffisamment épais pour être hors de portée des interactions électrostatiques (cf Figure 87a), $h_0 > 400 \text{ nm}$ au cours du régime mixte).

D'autre part, nous avons déjà observé sur la Figure 81 a) que le dimple peut être décrit par des polynômes d'ordre 2 et 3, nous vérifions que c'est toujours le cas au moment de la transition entre le deuxième et le troisième régime (cf Figure 87a).

Par ailleurs, le film présente toujours un film suffisamment plat pour que la contribution de la courbure de l'interface eau/huile ($\gamma C(0) < 10 \text{ Pa}$) à la pression capillaire soit négligeable devant la surpression de la goutte ($\Delta P_{goutte} > 100 \text{ Pa}$) : $P_{Lap} \sim \frac{2\gamma}{R_g}$.

Enfin, le temps t_2 correspond au moment où le film devient suffisamment mince au centre pour que le gradient de pression de disjonction ne soit plus négligeable devant le gradient de pression capillaire. On constate en effet sur la Figure 87 b), que la pression de disjonction au centre vaut 30 Pa au temps t_2 , tandis que la pression capillaire au centre vaut 2 Pa .

FIGURE 87 : Evolution radiale du profil d'épaisseur et de la pression de disjonction au temps t_2


a) Evolution radiale de l'épaisseur du film d'une solution aqueuse de NaCl à $10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$, ajustée par une parabole au centre (ligne en pointillés gris) et un polynôme d'ordre 3 au col mince (ligne en point-pointillés gris) au temps t_2 (cf Figure 76b)

b) Evolution radiale de la pression de disjonction dans le film pour une solution aqueuse de $[NaCl] = 10^{-6} M$, et des potentiels de surface $\psi = -50 \text{ mV}$ et $\psi_{ow} = -60 \text{ mV}$, calculée à partir du profil a) et de l'Expression 30.

Pour décrire le second régime, nous faisons donc les hypothèses suivantes :

- le col mince a une épaisseur fixée par la pression de disjonction, considérée comme constante $h_{min} \sim h_{eq}$
- le centre du dimple est suffisamment épais pour que la pression de disjonction y soit négligeable $P \sim P_{Lap}$
- le centre peut être décrit par une parabole, dont l'expression est donnée Equation 49
- le col mince peut être décrit par un polynôme d'ordre 3, dont l'expression est donnée Equation 50
- le centre du dimple est suffisamment plat pour que la contribution de la courbure de l'interface eau/huile à la pression capillaire soit négligeable devant la surpression de la goutte $P_{Lap} \sim \frac{2\gamma}{R_g}$
- le gradient de pression est assimilé au gradient de pression capillaire $\frac{\partial P}{\partial r} \sim \frac{\partial P_{Lap}}{\partial r}$

Développement de la théorie de drainage

La différence majeure entre le premier et le second régime est le fait que le col mince peut être considéré comme constant au cours du second régime. On considère que le col mince est à l'équilibre $h_{min} \sim h_{eq}$, équilibre issu de l'égalité entre la pression de disjonction dans le film et la surpression dans la goutte.

De la même manière que pour le régime 1, le drainage est donc décrit avec l'équation :

$$\frac{\partial P}{\partial r} - \frac{12q_b\eta}{(3\beta - 2)} \frac{1}{h_{eq}^3} = 0 \quad (70)$$

La dissipation visqueuse est localisée au col mince et se fait essentiellement entre les positions radiales r_c et r_d . On peut donc écrire :

$$\frac{\partial P}{\partial r} \sim \frac{\Delta P}{(r_d - r_c)} = \frac{2\gamma}{R_g(r_d - r_c)} \quad (71)$$

On rappelle que l'équation 53 donne : $r_d - r_c \sim \frac{3}{2} \frac{h_{eq} r_d}{h_0}$. Par ailleurs, le débit q_b peut toujours être évalué au niveau du col mince grâce à la conservation de la masse : $q_b = -\frac{\dot{h}_0 r_d}{4}$.

Ce qui donne, une fois réinjecté dans l'équation 70 :

$$\frac{4(3\beta - 2)}{9} \frac{\gamma h_{eq}^2}{\eta r_d^2 R_g} h_0 + \dot{h}_0 = 0 \quad (72)$$

On note :

$$\tau_{mix} = \frac{9}{4(3\beta - 2)} \frac{\eta r_d^2 R_g}{\gamma h_{eq}^2}. \quad (73)$$

L'équation différentielle 72 est d'ordre 1 et admet la solution : $h_0(t) = A \exp(-t/\tau_{mix})$. Dans le cas d'une interface eau/huile immobile ($\beta = 1$), on obtient :

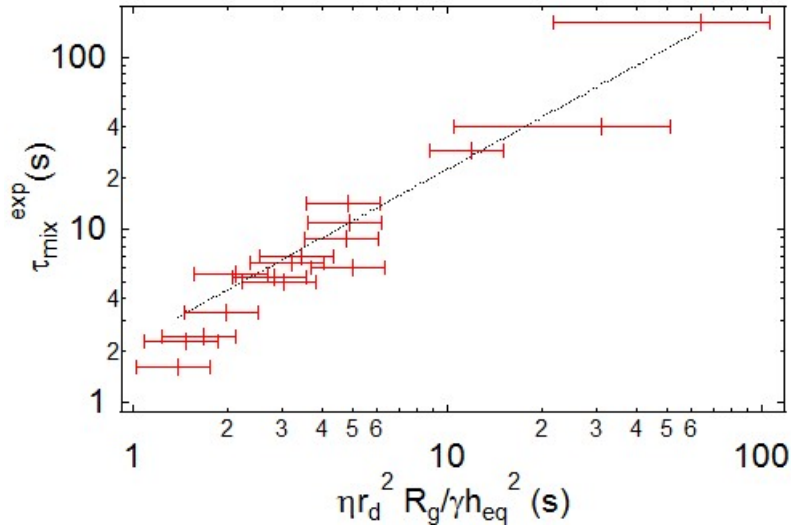
$$\tau_{mix} = \frac{9}{4} \frac{\eta r_d^2 R_g}{\gamma h_{eq}^2}. \quad (74)$$

Comparaison des prévisions théoriques avec l'expérience

La décroissance exponentielle a déjà été confirmée par la Figure 86. Il reste à vérifier l'expression trouvée pour le temps caractéristique τ_{mix} . Sur la Figure 88, on trace le temps caractéristique mesuré expérimentalement en fonction du temps prédit théoriquement : $\frac{\eta r_d^2 R_g}{\gamma h_{eq}^2}$. On constate une proportionnalité entre les deux séries de valeurs sur plus de deux décades, ce qui confirme notre expression théorique.

Par ailleurs, l'ajustement par une droite linéaire donne un préfacteur numérique de 2.2 ± 0.1 . On rappelle que le préfacteur numérique donné par notre prévision théorique est de 2.25.

La prévision théorique de τ_{mix} est donc en excellent accord avec les résultats expérimentaux.

FIGURE 88 : Evolution de τ_{mix} mesuré expérimentalement en fonction de sa prévision théorique


Données pour des solutions d'eau déionisée et des solutions aqueuses de $[NaCl]$ de 10^{-6} , 10^{-5} et $10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$. La surpression de la goutte est $\Delta P_{goutte} = 110 \pm 10 \text{ Pa}$. Les données sont ajustées avec une fonction linéaire (droite en pointillés) : $\tau_{mix} = a \frac{\eta r_d^2 R_g}{\gamma h_{eq}^2}$ où $a = 2.2 \pm 0.1$.

Par ailleurs, nous avons tenté d'appliquer notre modèle aux données de la littérature. Nous avons repris les données de Goodall *et al.* [20] (cf Chapitre 1, Figure 23), et avons tracé l'évolution temporelle de l'épaisseur au centre h_0 et au col mince h_{min} sur la Figure 85 a). Nous constatons que pour $t > 100 \text{ s}$, l'épaisseur au col mince h_{min} est quasiment à l'équilibre $h_{min} \sim h_{eq}$ tandis que l'épaisseur au centre h_0 est très supérieure à h_{eq} : $h_0 > 500 \text{ nm}$. Le film est donc suffisamment épais au centre pour que les interactions entre les interfaces soient négligeables devant la pression capillaire. Nous retrouvons donc les hypothèses de base de notre régime mixte.

Nous ajustons les données expérimentales de Goodall *et al.* avec une exponentielle pour $t \in [100; 4000] \text{ s}$: $h_0 = h_{eq}(1 - \exp(-(t - t_0)/\tau))$. Nous trouvons un temps de décroissance : $\tau = 2.86 \pm 0.06 \cdot 10^3 \text{ s}$, que l'on peut comparer avec la valeur obtenue par notre modèle : $\tau_{mix} = \frac{9}{4} \frac{\eta r_d^2 R_g}{\gamma h_{eq}^2} = 1.2 \pm 0.2 \cdot 10^3 \text{ s}$. L'incertitude sur cette valeur est estimée à partir de la précision de mesure $h_{eq} = 110 \pm 10 \text{ nm}$ sur les données de Goodall *et al.* [20]. Notre modèle théorique du régime mixte donne le bon ordre de grandeur, même si les valeurs prévues et expérimentales sont un peu éloignées. Cette écart peut être dû à une différence entre les valeurs de R_g et r_d annoncées dans l'article et les valeurs réelles correspondant à l'expérience analysée.

Notre régime semble donc bien s'appliquer sur des données de la littérature, avec un système présentant des caractéristiques géométriques différentes ($r_d = 350 \mu\text{m}$ et $R_g = 1.6 \text{ mm}$).

Alors que le col mince est déjà à l'équilibre, au cours de ce régime mixte le centre du dimple continue de s'amincir, jusqu'à atteindre une épaisseur suffisamment faible pour le gradient de pression de disjonction devienne dominant devant celui de la pression capillaire issue de la courbure de l'interface eau/huile.

2.2.4 Régime dominé par la pression de disjonction

Drainage en loi exponentielle Expérimentalement, on peut constater que le tracé semi-log de $[(h_0 - h_{eq})/h_{eq}](t)$ présente une droite après le temps t_2 sur la Figure 86. L'évolution du centre du dimple est donc décrit par une loi exponentielle :

$$h_0 \propto e^{-t/\tau_{disj}}$$

où τ_{disj} est le temps de décroissance de ce régime de disjonction.

Hypothèses

Le régime mixte s'arrête quand le centre du film est suffisamment mince pour que le gradient de pression de disjonction domine le gradient de pression capillaire : $\frac{\partial P}{\partial r} \sim \frac{\partial \Pi}{\partial r}$. On entre alors dans un troisième régime appelé régime de disjonction.

En effet, on peut voir sur la Figure 87a) que le film est quasiment plat. En effet, sur la Figure 87a), on constate qu'au moment de la transition vers le troisième régime, l'épaisseur au centre est $h_0 \sim 350 \text{ nm}$ tandis que le col est $h_{min} \sim 250 \text{ nm}$. Le gradient de pression capillaire dû à la courbure de cette interface est donc quasi-nulle, et négligeable devant le gradient de pression de disjonction (cf Figure 87b).

Par ailleurs, le col mince est à l'équilibre pour la fin du drainage (cf Figure 76b) : $h_{min} = h_{eq}$.

Du fait que le centre est quasiment à son épaisseur d'équilibre, on peut écrire pour ce régime : $h = h_{eq} + \delta h$. Sur la Figure 87 a), on peut voir que la valeur maximale de δh est 120 nm . Si $\delta h < h_{eq}$, il est vrai en revanche qu'au début de ce troisième régime, on ne peut négliger δh devant h_{eq} . En revanche, la fin du drainage permettra automatiquement d'écrire : $\delta h \ll h_{eq}$.

Ce régime suppose les hypothèses suivantes :

- le gradient de pression de disjonction domine le gradient de pression capillaire $\frac{\partial P}{\partial r} \sim \frac{\partial \Pi}{\partial r}$
- le col est à l'épaisseur d'équilibre h_{eq}
- le centre est quasiment à l'équilibre, on peut écrire $h = h_{eq} + \delta h$, avec $\delta h \ll h_{eq}$ à la fin du drainage.

Développement de la théorie

Dans ce régime, on suppose que la pression issue de la courbure du dimple est négligeable devant la pression de disjonction.

A partir de l'équation 33, on peut écrire le gradient de pression dans le film comme étant égal au gradient de pression de disjonction et le relier aux pertes visqueuses dans le film via l'Equation générale 54 :

$$\frac{\partial \Pi}{\partial r} = \frac{12q_b\eta}{(3\beta - 2)} \frac{1}{h_{eq}^3} \quad (75)$$

$$q_b = \frac{(3\beta - 2)}{12} \frac{\partial \Pi}{\partial r} \frac{h_{eq}^3}{\eta} \quad (76)$$

D'autre part, l'équation de conservation de la masse explicite le lien entre l'amincissement du film et le débit (cf Annexe 2) :

$$\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} (rq_b(r)) + \frac{\partial h(r, t)}{\partial t} = 0 \quad (77)$$

On en déduit donc à partir des équations 76 et 77 l'équation différentielle temporelle suivante :

$$\frac{\partial h}{\partial t} + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{(3\beta - 2)}{12} \frac{h_{eq}^3}{\eta} \frac{\partial \Pi}{\partial r} \right) = 0 \quad (78)$$

L'approximation $h = h_{eq} + \delta h$, avec $\delta h \ll h_{eq}$, dans l'équation 78 donne :

$$\frac{\partial \delta h}{\partial t} + \frac{3\beta - 2}{12} \frac{h_{eq}^3}{\eta} \frac{\partial \Pi}{\partial h} \Big|_{(h=h_{eq})} \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial \delta h}{\partial r} \right) = 0 \quad (79)$$

Suivant nos observations expérimentales, on suppose que $\delta h \rightarrow 0$ de manière exponentielle et on cherche une solution à variables séparées du type : $\delta h = f(r) \exp(-t/\tau)$ avec pour condition aux limites $f(r_d) = 0$. On réinjecte l'expression de δh dans l'équation 79 :

$$r^2 \frac{\partial^2 f}{\partial r^2} + r \frac{\partial f}{\partial r} + \omega r^2 f(r) = 0 \quad \text{avec} \quad \omega = -\frac{12}{3\beta - 2} \frac{\eta}{\tau h_{eq}^3} \left(\frac{\partial \Pi}{\partial h} \Big|_{(h=h_{eq})} \right)^{-1}$$

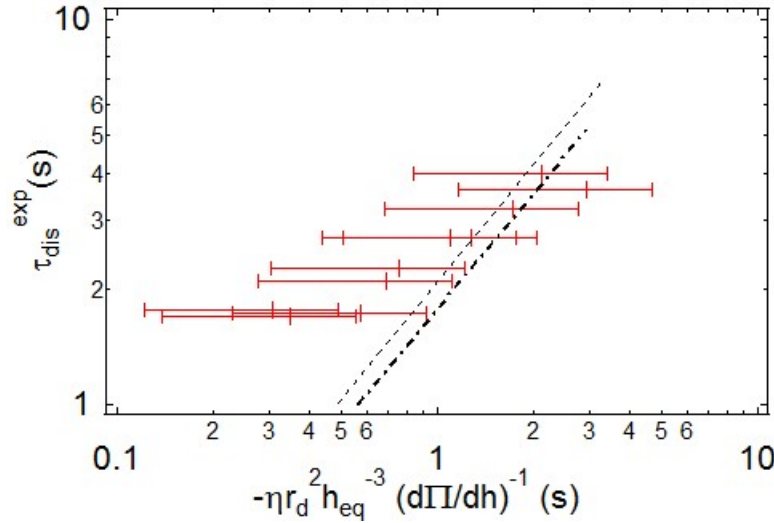
On pose le changement de variable : $r' = \sqrt{\omega} r$. On a alors une équation de Bessel dont la solution est : $f(r') = J_0(r')$, où J_0 est la fonction de Bessel d'ordre 0, avec pour condition aux limites $J_0(r'_d) = 0$. La solution numérique de la condition aux limites nous donne : $r_d \sqrt{\omega} \approx 2.40 \iff \omega = \frac{(2.40)^2}{r_d^2}$. Cette valeur numérique de ω nous permet d'obtenir l'expression du temps caractéristique de drainage :

$$\tau_{disj} = -\frac{12}{(3\beta - 2)(2.40)^2} \frac{\eta r_d^2}{h_{eq}^3} \left(\frac{\partial \Pi}{\partial h} \Big|_{(h=h_{eq})} \right)^{-1} \quad (80)$$

Dans le cas d'une interface eau/huile immobile, $\beta = 1$ et on obtient :

$$\tau_{disj} = -2.08 \frac{\eta r_d^2}{h_{eq}^3} \left(\frac{\partial \Pi}{\partial h} \Big|_{(h=h_{eq})} \right)^{-1} \quad (81)$$

Notre description théorique permet donc bien de rendre compte de la relaxation exponentielle au centre (cf Figure 86). Il reste à vérifier l'expression trouvée pour le temps caractéristique τ_{disj} . Sur la Figure 89, on trace le temps caractéristique mesuré expérimentalement en fonction du temps prédit théoriquement sans le préfacteur numérique : $\frac{\eta r_d^2}{h_{eq}^3} \left(\frac{\partial \Pi}{\partial h} \Big|_{(h=h_{eq})} \right)^{-1}$. On constate une proportionnalité entre les deux séries de valeurs, ce qui confirme notre expression théorique. Par ailleurs, l'ajustement des données avec une fonction linéaire donne le préfacteur numérique 1.8 ± 0.2 , valeur à comparer avec notre prévision théorique 2.08. Nous remarquons que notre prévision théorique pour le préfacteur numérique recoupe bien nos données expérimentales sur la Figure 89.

FIGURE 89 : Evolution de τ_{disj} mesuré expérimentalement en fonction de la prévision théorique


Données pour l'eau déionisée et des solutions aqueuses de $[NaCl]$ de 10^{-6} , 10^{-5} et $10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$. La surpression de la goutte est $\Delta P_{goutte} = 110 \pm 10 \text{ Pa}$. Les données sont ajustées avec une fonction linéaire (droite en pointillés) : $\tau_{dis} = a \frac{\eta r_d^2}{h_{eq}^3} \left(\frac{\partial \Pi}{\partial h} \Big|_{(h=h_{eq})} \right)^{-1}$ où $a = 1.8 \pm 0.2$. La ligne en pointillés représente notre prévision théorique $\tau_{disj} = -2.08 \frac{\eta r_d^2}{h_{eq}^3} \left(\frac{\partial \Pi}{\partial h} \Big|_{(h=h_{eq})} \right)^{-1}$.

Par ailleurs, on peut remarquer sur la Figure 89 que la barre d'erreur horizontale est très conséquente (60%). Cette erreur vient de la prévision du terme $\left(\frac{\partial \Pi}{\partial h} \Big|_{(h=h_{eq})} \right)^{-1}$. En effet, cette valeur est estimée à partir

des mesures de $\Pi(h)$ effectuées indépendamment pour une même concentration, une fois l'équilibre d'un film d'eau stable atteint. Or, on rappelle que ces valeurs dépendent fortement du potentiel électrostatique de la lentille en verre (cf Figure 58). Chaque expérience nécessitant une nouvelle lentille, il ne fut pas possible d'avoir des mesures de la dynamique et du potentiel $\Pi(h)$ pour un même système. On note de plus, qu'une fois la goutte d'huile ayant mouillé le verre (ce qui peut arriver à cause d'une impureté), la lentille ne peut plus servir à faire de nouvelles mesures. C'est pourquoi les mesures de $\Pi(h)$ et les expériences de drainages présentées Figure 89 sont indépendantes.

Malgré la marge d'erreur de la prévision théorique, l'expression théorique τ_{disj} donne une bonne idée de la vitesse d'amincissement du film au centre.

Nous avons donc pu décrire expérimentalement et théoriquement l'ensemble du drainage d'un film d'eau salée à travers trois régimes. Le premier est un régime capillaire, où le film est suffisamment épais pour négliger les interactions entre interfaces. Le second est mixte : alors que le col est à son épaisseur d'équilibre, le centre est suffisamment épais pour ne considérer que la pression capillaire. Enfin, le troisième régime est soumis entièrement à la pression de disjonction car le film est très mince et quasiment plat. Nous pouvons nous demander dans quelle mesure l'ajout de tensio-actifs ionique dans l'eau va changer la dynamique du drainage.

2.3 Impact des tensio-actifs sur le drainage

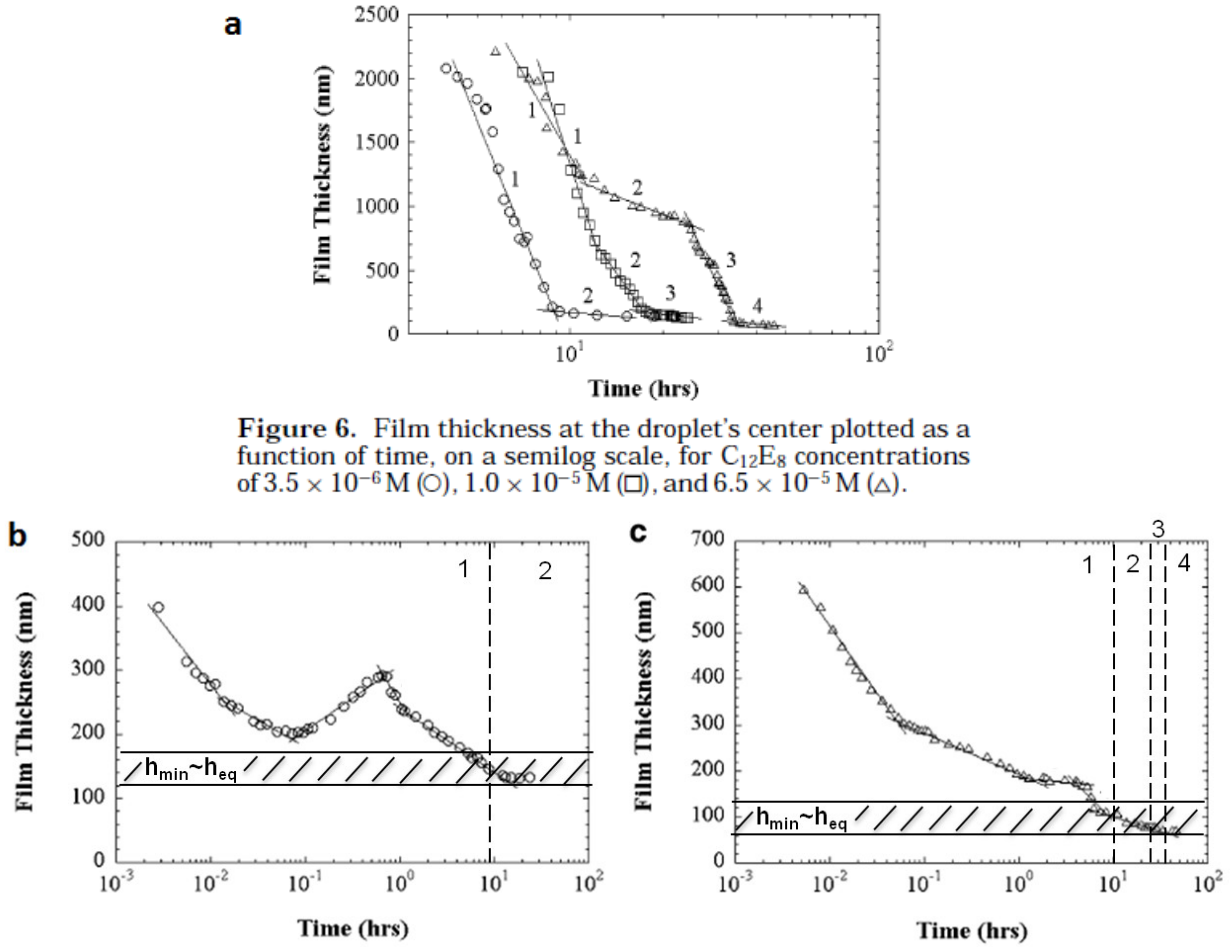
Les tensio-actifs s'adsorbent aux interface eau/huile et eau/verre. Ainsi, en plus d'abaisser les tensions interfaciales, un tensio-actif ionique change les charges de surfaces. De plus l'ajout d'un tensio-actif ionique abaisse la longueur de Debye. En conséquence, les pressions capillaire et électrostatique vont être modifiées par la présence de tensio-actif ionique.

Cependant, si l'impact des tensio-actifs sur le drainage a été constaté dans la littérature, le phénomène n'est pas bien compris. Nous allons tenter d'apporter des éclairages quant aux différents régimes pouvant décrire le drainage d'une solution aqueuse de tensio-actif ionique.

2.3.1 Etat de l'art

L'ajout de tensio-actifs peut modifier considérablement le drainage. A notre connaissance, les seuls auteurs à avoir abordé le sujet du drainage en présence de tensio-actif sont Tan *et al.* [7].

FIGURE 90 : Données extraites de Tan *et al.* [7] montrant l'évolution de l'épaisseur au centre du dimple et au col mince en présence d'un tensio-actif non ionique



- a) Evolution temporelle de l'épaisseur au centre de la goutte présentée en lin-log pour des solutions aqueuses de C12E5 de concentration $3.5 \cdot 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$ (rond), $1.0 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ (carré) et $6.5 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ (triangle).
- b) Evolution temporelle de l'épaisseur au col mince présentée en lin-log pour une solution aqueuse de C12E5 de concentration $3.5 \cdot 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$ (rond). Les numéros annotés sur le graphe correspondent aux régimes de a).
- c) Evolution temporelle de l'épaisseur au col mince présentée en lin-log pour des solution aqueuse de C12E5 de concentration $6.5 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ (triangle). Les numéros annotés sur le graphe correspondent aux régimes de a).

Nous reportons sur la Figure 90 l'évolution temporelle de l'épaisseur au centre du dimple (Figure 90a) ainsi qu'au col mince (cf Figures 90 b et c) pour différentes concentrations en tensio-actif non ionique. On note par ailleurs que l'épaisseur au centre du film est mesurée beaucoup plus tard que celle au col mince. Ainsi les mesures du centre du film intercalé reportées sur la Figure 90 a) sont toutes effectuées pour un col mince quasiment à l'équilibre $h_{\min} \sim h_{\text{eq}}$. De manière générale, les auteurs décrivent le drainage temporel au centre et au col mince comme une succession de régimes du type $h \propto \ln t$.

Les auteurs constatent qu'à faible concentration en tensio-actif non ionique, le col ne s'élargit pas et reste symétrique. Cependant, ils notent un épaissement du col mince au cours du drainage (cf Figure 90 b), cet épaissement serait lié à un effet Marangoni. Les mesures de l'épaisseur au centre étant plus tardives que pour celles du col mince, nous ne pouvons pas conclure quant à l'impact de ce réépaississement sur l'évolution temporelle de h_0 .

D'autre part, à plus forte concentration en tensio-actif, les auteurs constatent que le col mince ne subit pas de réépaississement au cours du drainage (cf Figure 90 c). Cependant, le col s'élargit de manière asymétrique (cf Figure 91). Ainsi le col ne présente pas la même largeur sur le pourtour du film, le

dimple perd sa symétrie radiale. La poche d'eau piégée entre l'huile et le solide se translate vers la zone où le col mince s'est le moins élargi car le drainage se fait préférentiellement dans la direction où le film est étroit (cf Figure 91). Les auteurs avancent que cette perte de symétrie et le glissement du dimple est dû à l'abaissement significatif de la tension interfaciale, qui permet de déformer l'interface eau/huile pour un coût énergétique moindre. [7] Ainsi, ce glissement n'est pas observé pour une concentration en tensio-actif trop faible. Cet élargissement du film provoque un « épaissement », ou plus exactement un ralentissement du drainage de l'épaisseur au centre du dimple, visible sur la Figure 91 a) à travers le régime 2 pour $[C12E5] = 6.5 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$.

FIGURE 91 : Evolution du profil spatio-temporel du film intercalé en présence de tensio-actifs non ioniques (Source : Tan *et al.* [7])

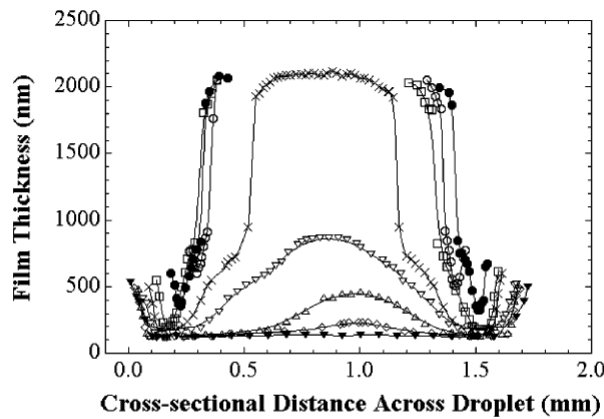


Figure 3. A series of film profiles obtained from the gray-scale images, as done for Figure 2, at various times during the drainage of an aqueous film containing $1.0 \times 10^{-5} \text{ M C}_{12}\text{E}_8$ confined between a squalene droplet on approach and a silica surface which the droplet is approaching at pH 5.6.

La description phénoménologique de cet article ne permet pas de dégager une vision physique claire du drainage en présence de tensio-actif. Nous allons donc commenter les courbes de la Figure 90 en regard des régimes que nous avons présentés précédemment pour un film d'eau salée.

Tan *et al.* avancent l'existence d'un régime « hydrodynamique » au début du drainage, ce qui correspond à notre régime capillaire, suivi par des régimes dépendant de la concentration en tensio-actif non ionique. Ils affirment que ces tensio-actifs changent les interactions électrostatiques en s'adsorbant aux interfaces, car ils empêchant ainsi l'adsorption des espèces ioniques présentes sous forme de traces dans l'huile. Ces régimes pourraient correspondre à nos régimes mixtes et de disjonction.

Cependant, la présentation des données étant réalisée en lin-log, elle ne nous permet pas de mettre en évidence ni le régime capillaire, caractérisé par des lois de puissance, ni les régimes mixte ou de disjonction, caractérisés par des relaxations exponentielles. Au vu des données présentées, il est possible que le régime capillaire soit visible au début du drainage du col mince dans la mesure où l'épaisseur au col mince est suffisante pour que les interactions longue portée soient négligeables devant la pression capillaire ($h_{min} > 200 \text{ nm}$). Le régime mixte est certainement présent sur la Figure 90 a) pour $[C12E5] = 6.5 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ dans la mesure où le col mince est quasiment à l'équilibre pour $t > 0.1 \text{ s}$, et que le centre du dimple est encore suffisamment épais pour que les interactions entre interfaces soient négligées ($h_0 > 200 \text{ nm}$). Enfin, il est possible que le régime de pression de disjonction puisse être associé au dernier régime représenté sur les courbes de la Figure 90 a) dans la mesure où l'ensemble du film semble être à portée des interactions électrostatiques et que le film est très plat ($h_0 \sim h_{eq}$).

La littérature mentionne le rôle capital de l'adsorption des tensio-actifs aux interfaces eau/huile et eau/solide. De par leur présence, le drainage peut perdre sa symétrie avec un élargissement asymétrique

du col et un glissement latéral de la poche d'eau. Par ailleurs, un phénomène surprenant a également été identifié à faible concentration : un réépaississement du col mince au cours du drainage.

Nous allons par la suite présenter notre étude du drainage d'une solution aqueuse de tensio-actif ionique en nous appuyant sur la modélisation que nous avons faite pour un film d'eau salée sans tensio-actif.

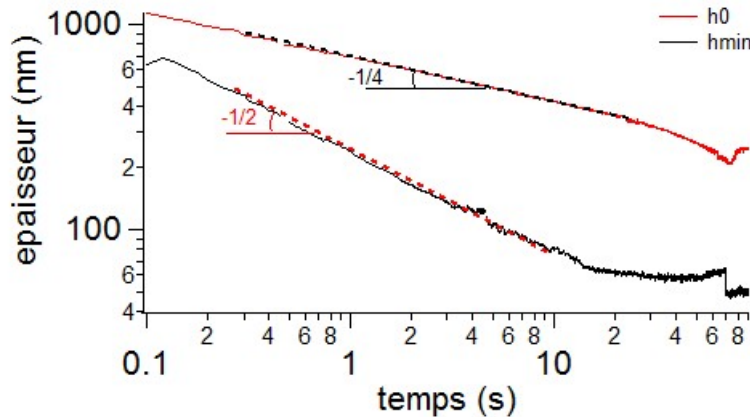
2.3.2 Description quantitative du drainage du film d'eau : Cas d'une solution aqueuse de tensio-actif ionique

Nous allons à présent nous intéresser au drainage d'un film aqueux contenant des tensio-actifs ioniques. Afin de diminuer le nombre de paramètres variant avec l'ajout d'un tensio-actif ionique, nous allons par la suite travailler avec des solutions présentant quasiment la même longueur de Debye ($\lambda_D = 2 - 5 \text{ nm}$). Ainsi, les interactions électrostatiques seront seulement impactées par l'adsorption de tensio-actif aux interfaces. Au vu de la longueur de Debye, la pression de disjonction ne sera pas étudiée ici.

Nous vérifierons l'existence du régime capillaire et du régime mixte dans le drainage du film aqueux de tensio-actifs. Nous évoquerons également le drainage atypique que nous avons pu observer à une concentration supérieure à la cmc.

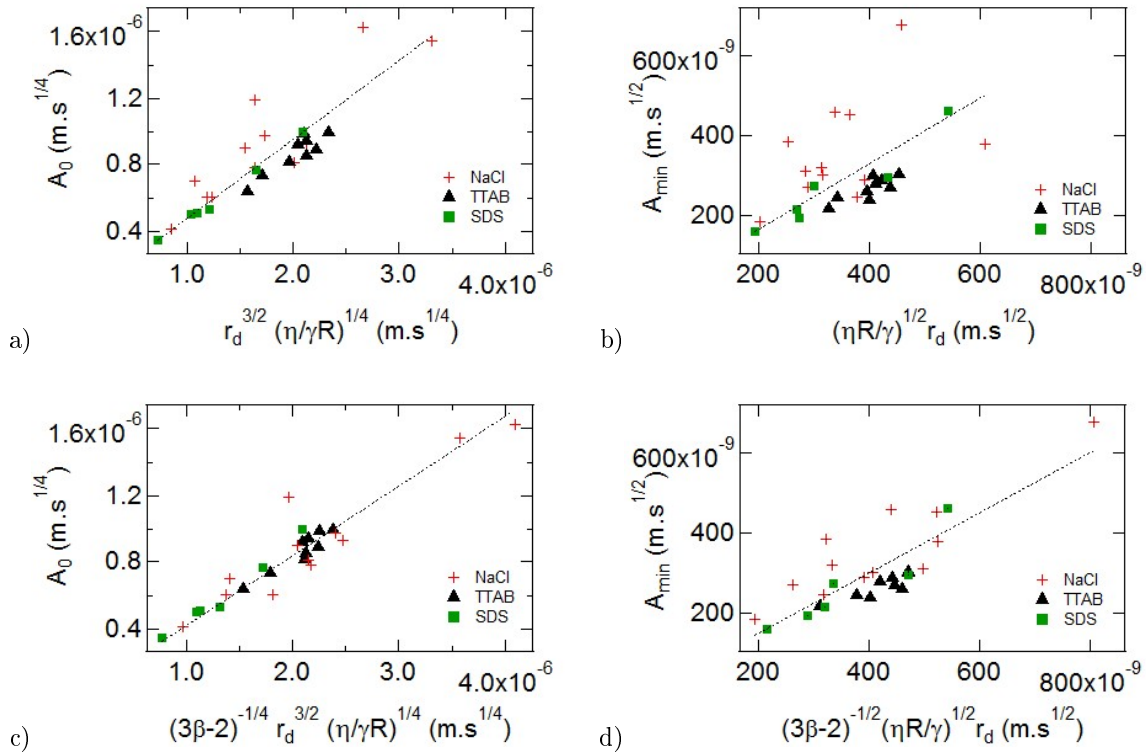
Régime capillaire

FIGURE 92 : Evolution temporelle de h_0 (rouge) et h_{min} (noir) en log-log pour une solution de TTAB à $2.5 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ (6.8 cmc , $\lambda_D = 2 \text{ nm}$)



La droite en pointillés noire est de pente -1/4 et la droite en pointillés rouge est de pente -1/2.

De la même manière que pour le film d'eau salée, on regarde l'évolution de $h_0(t)$ et $h_{min}(t)$ en log-log afin de voir si l'évolution des épaisseurs peut être décrit par des lois de puissance (cf Figure 92). On constate que ce premier régime peut bien être décrit par les lois de puissance $t^{-1/4}$ et $t^{-1/2}$ pour h_0 et h_{min} respectivement tant que h_{min} est grand devant sa valeur d'équilibre.

FIGURE 93 : Evolution des préfacteurs expérimentaux A_0 et A_{min} en fonction de leur prédiction théorique

Solutions de NaCl de concentration 10^{-6} , 10^{-5} , 10^{-4} , 10^{-3} , 10^{-2} et $10^{-1} mol.L^{-1}$.

Solutions de TTAB pures de concentration $5 \cdot 10^{-3}$ (1.4 cmc, $\lambda_D = 4 nm$) et $2.5 \cdot 10^{-2} mol.L^{-1}$ (6.8 cmc, $\lambda_D = 2 nm$).
Solutions de SDS/NaCl de concentration $1.24 \cdot 10^{-6}$, $2.07 \cdot 10^{-5}$, $2.07 \cdot 10^{-4}$, $2.07 \cdot 10^{-3}$ ($\lambda_D = 5 nm$) et $6.20 \cdot 10^{-3} mol.L^{-1}$ (cmc, $\lambda_D = 4 nm$).

Les droites en pointillés sont des ajustements des données expérimentales de NaCl, TTAB et SDS avec une fonction linéaire.

a) Evolution du préfacteur expérimental A_0 en fonction de la prédiction théorique de l'expression 66. L'ajustement donne : $A_0 = a \left(\frac{\eta r_d^6}{\gamma R_g} \right)^{1/4}$ où $a = 0.48 \pm 0.01$.

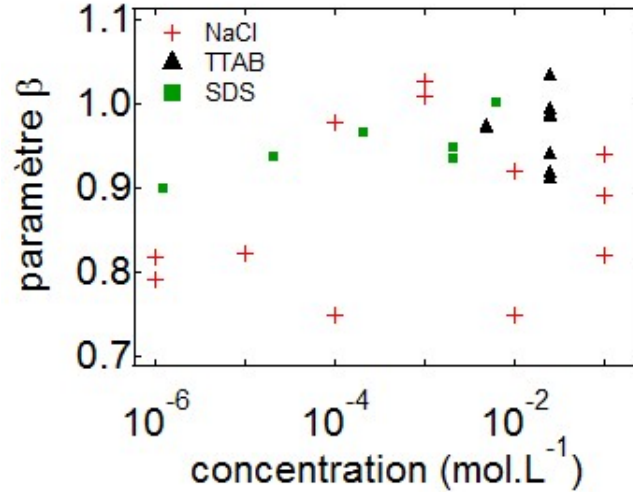
b) Evolution du préfacteur expérimental A_{min} en fonction de la prédiction théorique de l'expression 67. L'ajustement donne : $A_{min} = a \sqrt{\frac{\eta R_g r_d^2}{\gamma}}$ où $a = 0.82 \pm 0.05$.

c) Evolution du préfacteur expérimental A_0 en fonction de la prédiction théorique de l'expression 66. Prise en compte individuelle du paramètre β grâce à une mesure selon la méthode présentée en 2.1.2. L'ajustement donne : $A_0 = a (3\beta - 2)^{-1/4} \left(\frac{\eta r_d^6}{\gamma R_g} \right)^{1/4}$ où $a = 0.42 \pm 0.01$.

d) Evolution du préfacteur expérimental A_{min} en fonction de la prédiction théorique de l'expression 67. Prise en compte individuelle du paramètre β grâce à une mesure selon la méthode présentée en 2.1.2. L'ajustement donne : $A_{min} = a (3\beta - 2)^{-1/2} \sqrt{\frac{\eta R_g r_d^2}{\gamma}}$ où $a = 0.75 \pm 0.03$.

Les valeurs utilisées pour β sont reportées sur la Figure 84.

FIGURE 94 : Valeurs des paramètres β pour les solutions aqueuses de NaCl, utilisées pour les graphes présentés sur les Figures 93 et 96



Solutions de NaCl de concentration 10^{-6} , 10^{-5} , 10^{-4} , 10^{-3} , 10^{-2} et $10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$.

Solutions de TTAB pures de concentration $5 \cdot 10^{-3}$ (1.4 cmc, $\lambda_D = 4 \text{ nm}$) et $2.5 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ (6.8 cmc, $\lambda_D = 2 \text{ nm}$).

Solutions de SDS/NaCl de concentration $1.24 \cdot 10^{-6}$, $2.07 \cdot 10^{-5}$, $2.07 \cdot 10^{-4}$, $2.07 \cdot 10^{-3}$ ($\lambda_D = 5 \text{ nm}$) et $6.20 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ (cmc, $\lambda_D = 4 \text{ nm}$).

Il reste à vérifier la véracité des prédictions théoriques pour les préfacteurs avec l'équation 68. On trace donc sur les Figures 93 a) et b) les évolutions des préfacteurs expérimentaux pour des solutions de tensio-actifs ioniques (SDS, TTAB) en fonction des préfacteurs prédits théoriquement : $\left(\frac{\eta r_d^6}{\gamma R_g}\right)^{1/4}$ pour h_0 et $\left(\frac{\eta R_g r_d^2}{\gamma}\right)^{1/2}$ pour h_{min} . On note que la tension interfaciale dépend de la concentration en tensio-actif. Les valeurs de γ utilisées sont reportées dans le Chapitre 2, Section 2.

On constate un bon accord entre les préfacteurs expérimentaux et théoriques, de la même manière que pour NaCl. Cet accord est meilleur pour le préfacteur de h_0 que pour h_{min} , les valeurs sont en effet beaucoup plus dispersées sur la Figure 93 a) que sur la Figure 93 b). Ce phénomène peut être dû à la variation du paramètre β d'une expérience à l'autre (cf Figure 94). Nous avons donc corrigé les préfacteurs théoriques en tenant compte des mesures du paramètre β au cours du régime capillaire : $(3\beta - 2)^{-1/4} \left(\frac{\eta r_d^6}{\gamma R_g}\right)^{1/4}$ pour h_0 et $(3\beta - 2)^{-1/2} \left(\frac{\eta R_g r_d^2}{\gamma}\right)^{1/2}$ pour h_{min} . Chaque préfacteur théorique a ainsi été calculé avec une valeur de β calculée expérimentalement à partir des profils spatio-temporels, les valeurs de β utilisées sont reportées sur la Figure 94. Les résultats sont présentés sur les Figures 93 c) et d). On remarque que la prise en compte de ce paramètre de manière individuelle permet de réduire la dispersion des points. On obtient les ajustements suivants :

$$A_0 = (0.42 \pm 0.01) (3\beta - 2)^{-1/4} \left(\frac{\eta r_d^6}{\gamma R_g}\right)^{1/4} \quad (82)$$

$$A_{min} = (0.75 \pm 0.03) (3\beta - 2)^{-1/2} \left(\frac{\eta R_g r_d^2}{\gamma}\right)^{1/2} \quad (83)$$

On constate que les préfacteurs numériques obtenus, 0.42 ± 0.01 pour h_0 et 0.75 ± 0.03 pour h_{min} sont très proches des préfacteurs numériques prédits avec notre modélisation théorique : $3/4$ et $3/4$. Nos prévisions théoriques permettent donc bien de décrire le régime capillaire observé expérimentalement. Par ailleurs, la condition aux limites à l'interface eau/huile pouvant varier d'une expérience à l'autre durant le régime capillaire, la prise en compte du paramètre β permet de limiter la dispersion des données.

Comme prédit dans la littérature, il existe bien un régime « hydrodynamique », [7] c'est-à-dire qui ne dépend pas des interactions longue portée et qui correspond à notre régime capillaire. Cependant, nous

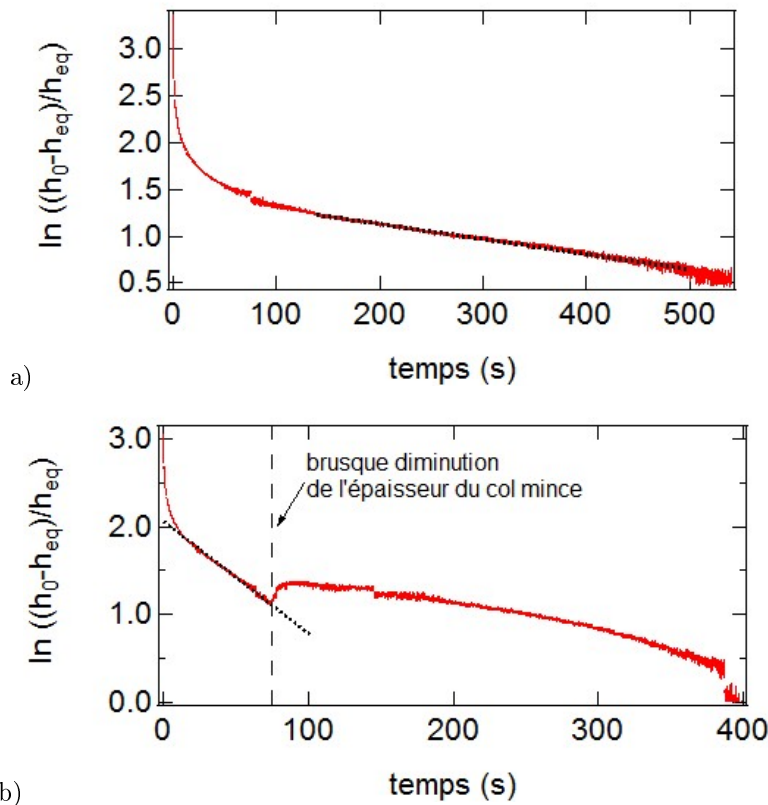
trouvons que ce régime est décrit par des lois de puissance et non une décroissance logarithmique, comme avancé par Tan *et al.* [7]

Nous avons vu que le régime capillaire décrit précédemment est toujours valide dans le cadre du drainage d'une solution aqueuse de tensio-actif ionique. Nous allons à présent nous intéresser au régime mixte.

Régime mixte

Nous étudions l'évolution temporelle de l'expression $(h_0 - h_{eq})/h_{eq}$ en log-lin sur la Figure 95. Nous constatons que l'épaisseur au centre h_0 présente une décroissance exponentielle que l'on soit à une concentration très proche de la concentration micellaire critique, ou au-dessus : on retrouve la décroissance exponentielle prévue par la théorie du régime mixte (Equation 73). Lorsque la concentration en TTAB est très supérieure à la cmc, ce régime est arrêté prématurément à cause de l'effondrement du col mince (cf Figure 95b). Ce phénomène sera développé dans la prochaine section.

FIGURE 95 : Evolution temporelle de $(h_0 - h_{eq})/h_{eq}$



a) Cas d'une solution de TTAB à $5 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ (1.4 cmc, $\lambda_D = 4 \text{ nm}$).

b) Cas d'une solution de TTAB à $2.5 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ (6.8 cmc, $\lambda_D = 2 \text{ nm}$).

Les droites en pointillés mettent en évidence la dépendance exponentielle de $\frac{h_0 - h_{eq}}{h_{eq}}(t)$ pendant le régime mixte.

Nous avons décrit un régime mixte dans le cas du drainage d'un film d'eau salée. Ce régime est caractérisé par un col mince à l'équilibre (égalité entre la pression de disjonction et la surpression dans la goutte d'huile) ainsi qu'une pression au centre du film décrite par la pression capillaire. Dans le cadre de ce régime mixte, l'évolution temporelle de $(h_0 - h_{eq})/h_{eq}$ est décrite par une décroissance exponentielle dont le temps caractéristique τ_{mix} s'écrit :

$$\tau_{mix} = \frac{9}{4(3\beta - 2)} \frac{\eta_d^2 R_g}{\gamma h_{eq}^2}. \quad (84)$$

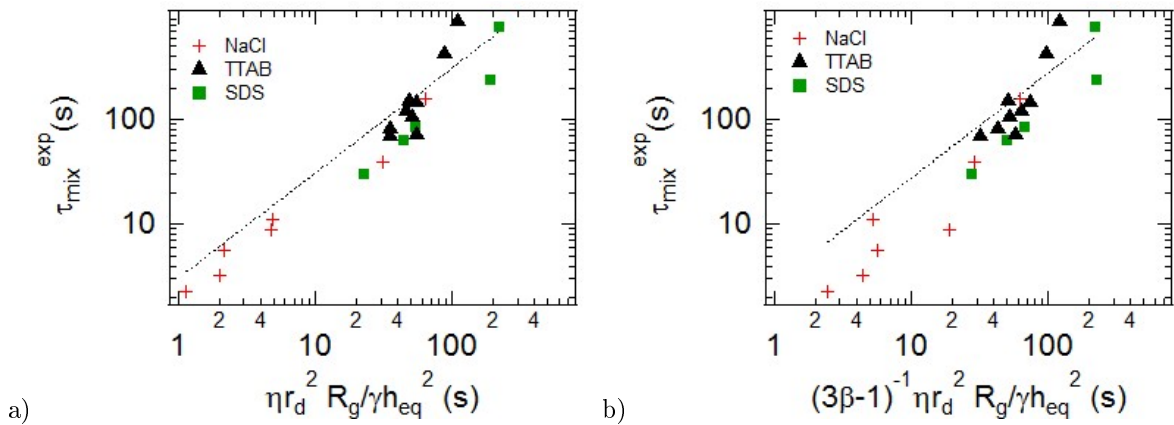
Afin de nous assurer que le drainage d'une solution aqueuse de tensio-actif peut également être décrit par ce même régime mixte, nous traçons sur la Figure 96 a) l'évolution du temps caractéristique mesuré en fonction de l'expression prédite $\frac{\eta r_d^2 R_g}{\gamma h_{eq}^2}$. Un bon accord entre le temps caractéristique expérimental et la prévision théorique $\frac{\eta r_d^2 R_g}{\gamma h_{eq}^2}$ est clair pour les solutions aqueuses de tensio-actifs SDS et TTAB.

On rappelle que la mesure de β se fait au tout début du drainage ($t < 2$ s), or le régime mixte dure sur plusieurs dizaines de secondes, voire plusieurs centaines. Il est donc probable que la mesure de β au cours du régime capillaire ne soit pas valable pour le régime mixte. On peut malgré tout tracer sur la Figure 96 b) l'évolution du temps caractéristique mesuré en fonction de l'expression $\frac{1}{(3\beta-2)} \frac{\eta r_d^2 R_g}{\gamma h_{eq}^2}$, en prenant en compte la mesure de β réalisée au cours du régime capillaire pour chaque expérience. En comparant les points pour la solution de TTAB sur les Figures 96 a) et b), on s'aperçoit que la prise en compte individuelle du β permet malgré tout un meilleur alignement des points. En revanche, les points pour la solution de NaCl semblent moins dispersés avec $\beta = 1$. La dispersion globale reste similaire pour les Figures 96 a) et b).

On compare les préfacteurs numériques obtenus par ajustements avec des fonctions linéaires : 3.1 ± 0.4 pour un paramètre β unique $\beta = 1$, et 2.8 ± 0.4 pour un paramètre β ajusté en fonction des mesures effectuées pour le régime capillaire (cf Figure 94). Les deux préfacteurs numériques sont du bon ordre de grandeur comparé au préfacteur prédit théoriquement $9/4=2.25$.

Une mesure du paramètre β au cours du régime mixte serait idéale pour une prévision théorique précise du temps de décroissance caractéristique τ_{mix} .

FIGURE 96 : Evolution de τ_{mix} en fonction du temps caractéristique prédit théoriquement Eq.73



Solutions de NaCl de concentration 10^{-6} , 10^{-5} , 10^{-4} , 10^{-3} , et $10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$.

Solutions de TTAB pures de concentration $5 \cdot 10^{-3}$ (1.4 cmc, $\lambda_D = 4 \text{ nm}$) et $2.5 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ (6.8 cmc, $\lambda_D = 2 \text{ nm}$).

Solutions de SDS/NaCl de concentration $2.07 \cdot 10^{-5}$, $2.07 \cdot 10^{-4}$, $2.07 \cdot 10^{-3}$ ($\lambda_D = 5 \text{ nm}$) et $6.20 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ (cmc, $\lambda_D = 4 \text{ nm}$).

Les droites en pointillés sont des ajustements des données expérimentales de NaCl, TTAB et SDS avec une fonction linéaire.

a) Evolution de τ_{mix} en fonction du rapport $\frac{\eta r_d^2 R_g}{\gamma h_{eq}^2}$. L'ajustement donne : $\tau_{mix} = a \frac{1}{(3\beta-2)} \frac{\eta r_d^2 R_g}{\gamma h_{eq}^2}$ avec $a = 3.1 \pm 0.4$.

b) Evolution de τ_{mix} en fonction du rapport $\frac{1}{(3\beta-2)} \frac{\eta r_d^2 R_g}{\gamma h_{eq}^2}$. Prise en compte individuelle du paramètre β grâce à une mesure selon la méthode présentée en 2.1.2. L'ajustement donne : $\tau_{mix} = a \frac{1}{(3\beta-2)} \frac{\eta r_d^2 R_g}{\gamma h_{eq}^2}$ avec $a = 2.8 \pm 0.4$. Les valeurs utilisées pour β sont reportées sur la Figure 84.

Nous retrouvons le régime dépendant de la concentration en tensio-actif attendu par la littérature, [7] mais nous montrons que ce régime est décrit par une relaxation exponentielle, et non une évolution en $\ln t$. De plus, nous apportons une description quantitative de ce régime avec le régime mixte décrit précédemment. Le régime mixte est très semblable dans le cas du drainage d'un film d'eau salée ou bien d'un film d'une solution aqueuse de tensio-actif, si la concentration en tensio-actif est inférieure à la

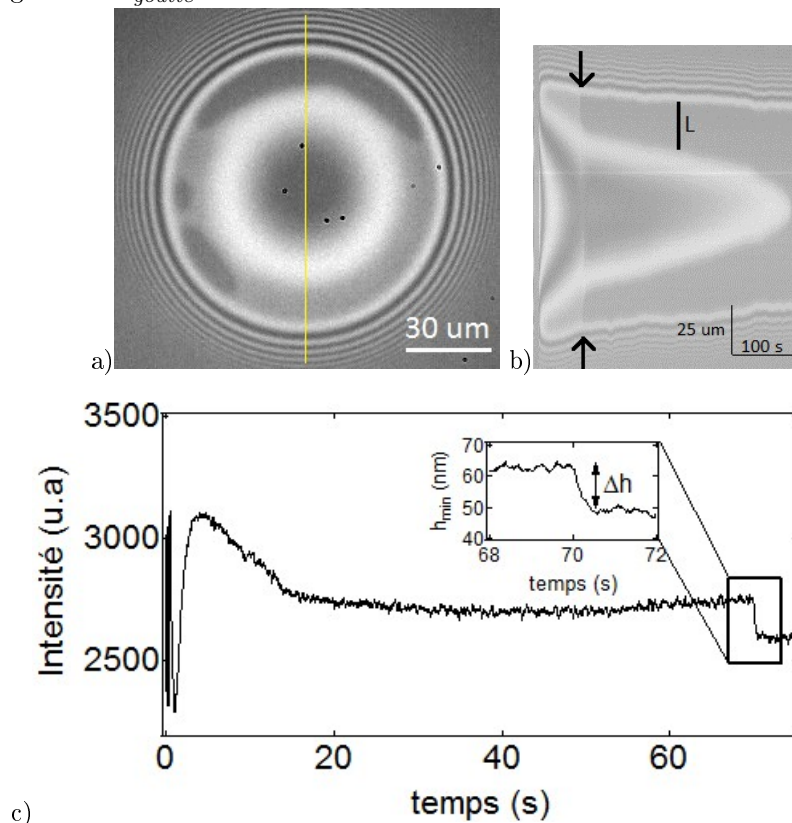
cmc. Les effets des charges des tensio-actifs ioniques sur les potentiels électrostatiques des interfaces ne peuvent être prédits. En revanche, nous montrons que la mesure de h_{eq} , grandeur qui dépend à la fois des interactions électrostatiques et de la tension interfaciale γ , permet de décrire la dynamique de relaxation de l'épaisseur au centre sur une partie du drainage.

Drainage d'une solution de tensio-actif à une concentration supérieure à la cmc

Dans le cas d'une solution en tensio-actif d'une concentration très supérieure à la cmc, nous avons observé un effondrement du col mince, visible sur la Figure 97. Ce phénomène va stopper le régime mixte (cf Figure 95 b) et donner lieu à un nouveau régime de drainage.

En effet, une fois le col mince à une épaisseur proche de l'épaisseur d'équilibre, le col mince s'affaisse brutalement (cf Figure 97 c). Ce collapse s'étend dans la périphérie du dimple très rapidement (quelques secondes) et élargit significativement le col mince. Cet élargissement est visible sur la Figure 97 b) où nous avons représenté l'intensité le long d'un diamètre du film (représenté sur la Figure 97 a) en fonction du temps. Nous constatons également sur la Figure 97 b) qu'une fois le col effondré, le niveau de gris de l'intensité reste constant au cours du temps. Le col mince est plat et d'épaisseur constante suite à l'effondrement.

FIGURE 97 : Drainage d'une solution pure de TTAB à $2.5 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ (6.8 cmc, $\lambda_D = 2 \text{ nm}$) pour une suppression de goutte $\Delta P_{goutte} = 38 \text{ Pa}$



- a) Image en interférométrie optique du dimple vu du dessus : collapse du col ($t = 70 \text{ s}$).
 b) Evolution spatio-temporelle d'un diamètre de dimple d'une solution de TTAB à $2.5 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$. Le diamètre de dimple suivi au cours du temps est indiqué sur la figure a). L'effondrement du col mince est indiqué par les flèches noires.
 c) Evolution de l'intensité au col en fonction du temps. Insert : effondrement du col mince à $t \sim 70 \text{ s}$.

Ce phénomène peut être attribué à un empilement compact de couches de tensio-actifs adsorbés aux interfaces [19] ou bien de micelles [34] (cf Section 1.2).

Ainsi, Goodall *et al.* [19] observent un effondrement du film au niveau du col mince, qui se propage le long du col (cf Figure 98). Le drainage du film d'eau piégé au centre se fait alors par des canaux que l'on peut qualifier de « dendritiques ». La stabilisation du film est expliquée par l'adsorption du CTAB en bicouches sur les deux interfaces. Les interfaces étant alors toutes deux chargées positivement, une répulsion électrostatique permettrait la stabilisation du film.

Nous notons par ailleurs que nous ne voyons pas de canaux dendritiques au cours de nos expériences de drainage.

FIGURE 98 : Images de la formation d'un « film noir » (black film) intercalé entre une goutte d'huile et une surface hydrophobe en présence de CTAB à une concentration supérieure à la cmc $[CTAB] = 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$. (Source : Goodall *et al.* [19])

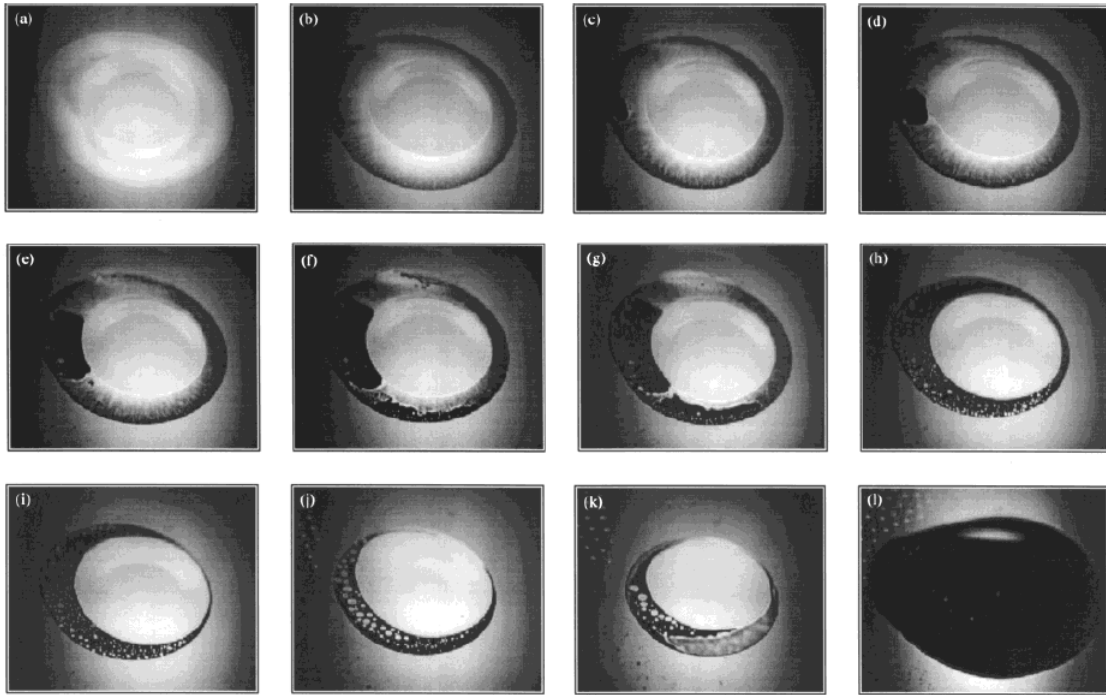
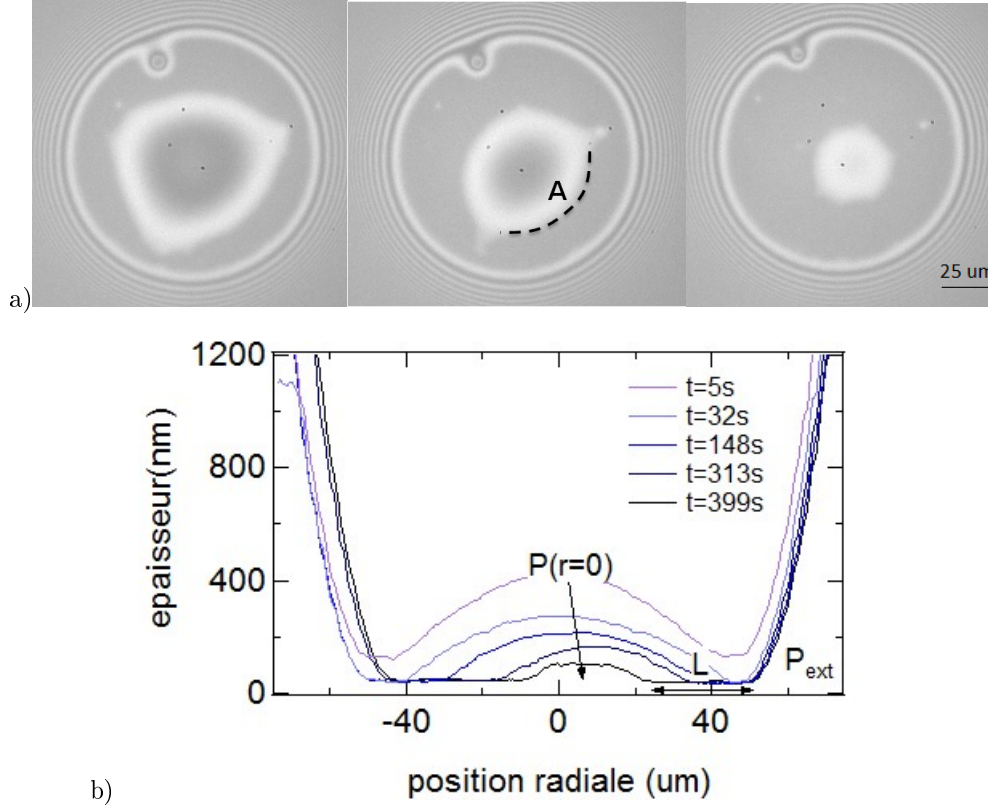


Figure 1. Unipolarized images of a squalene droplet approaching a hydrophobic silica surface in a continuous aqueous medium of 10^{-3} M CTAB at a background electrolyte concentration of 10^{-3} M NaCl : (a) 9, (b) 35, (c) 50, (d) 55, (e) 64, (f) 70, (g) 72, (h) 85, (i) 90, (j) 141, (k) 214, (l) 260 min. The length of each the image in the horizontal direction is 5.87 mm; the length in the vertical direction is 4.94 mm.

Le fait que le col mince s'effondre et s'élargit notablement vers l'intérieur du dimple (cf Figure 97 b) engendre une réduction notable du diamètre effectif de la poche d'eau. L'eau piégée entre l'huile et le verre n'a pas le temps de drainer de manière significative en quelques secondes. En conséquence, le liquide étant incompressible, l'épaisseur du dimple au centre augmente (cf Figure 95 b) pour compenser la diminution du diamètre (cf Figure 100 a). On note que ce phénomène d'épaississement n'a jamais été remarqué dans la littérature pour le centre. En revanche, il peut être rapproché du ralentissement de drainage observé au centre lors de l'élargissement du col mince pour Tan *et al.* [7] sur la Figure 90 a).

Par ailleurs, nous n'avons jamais observé d'épaississement du col mince, contrairement à Tan *et al.* [7] (cf Figure 90 b). Cela peut être dû à la différence de tensio-actif : nous étudions des tensio-actifs ioniques et Tan *et al.* des tensio-actifs neutres. Il est possible que le partage des tensio-actifs non ioniques entre l'eau et l'huile joue un rôle dans cet épaississement au col mince. La différence de géométrie pourrait également être impliquée. Les auteurs utilisent en effet des gouttes plus grosses et des dimples plus larges que nous ($R_g \sim 3.6 \text{ mm}$ et $r_d \sim 0.6 \text{ mm}$).

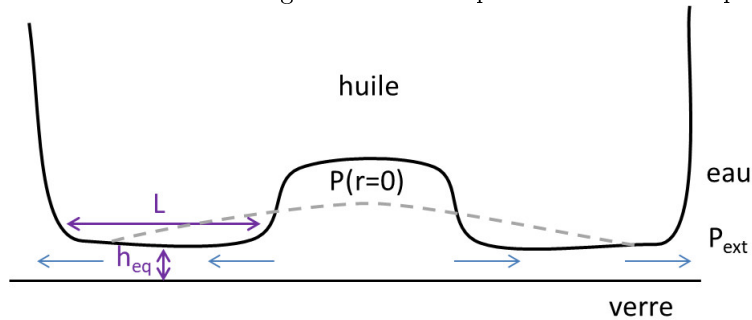
FIGURE 99 : Déplacement latéral de la poche d'eau au cours du drainage à travers le col effondré pour une solution de TTAB à $2.5 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ (6.8 cmc, $\lambda_D = 2 \text{ nm}$)



a) Vue de dessus. Photographies en noir et blanc du dimple se déplaçant latéralement. (de gauche à droite : $t = 69 \text{ s}$, $t = 199 \text{ s}$ et $t = 379 \text{ s}$). La section A à travers laquelle se fait le drainage est matérialisée par une droite pointillée.

b) Profils d'épaisseur d'un dimple drainant une fois le col effondré à différents temps. On constate un glissement de la poche d'eau de la gauche vers la droite. La largeur du col mince est notée L . La pression au centre du dimple est notée $P(r=0)$ et la pression à l'extérieur du film intercalé P_{ext} .

FIGURE 100 : Drainage du film d'eau par le col mince effondré



La pression au centre du dimple est notée P_1 , la pression du bain d'eau est notée P_{ext} . Col mince de largeur L et d'épaisseur h_{eq} .

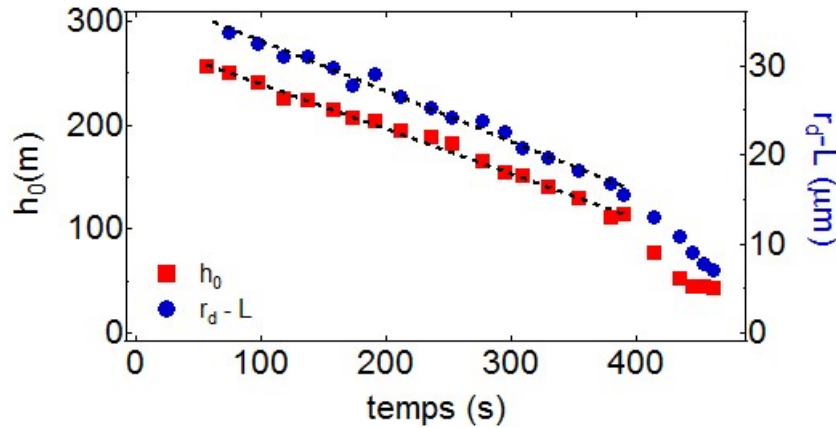
Schéma du dimple avant et après le effondrement du col mince. En pointillé gris : forme du dimple avant le effondrement du col mince. En trait continu noir : forme du dimple après le effondrement du col mince.

Suite à l'épaississement du centre, le drainage reprend. Le film d'eau est alors évacué par l'équivalent d'une couronne plate très fine (environ $40 \pm 10 \text{ nm}$ d'épaisseur) d'épaisseur constante h_{eq} et dont la largeur

L augmente avec le temps (cf Figures 99b) et 100).

Par ailleurs, si on étudie l'évolution temporelle de l'épaisseur maximum h_0 du film et du diamètre de la poche, on s'aperçoit que cette évolution est linéaire (cf Figure 101). Ce régime de drainage est donc semblable aux régimes vus précédemment. On pourrait en effet imaginer une loi de décroissance exponentielle avec un temps caractéristique grand devant le temps de drainage.

FIGURE 101 : Evolution temporelle de h_0 et du diamètre de la poche pour une solution de TTAB à $2.5 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ (6.8 cmc, $\lambda_D = 2 \text{ nm}$) une fois le col collapsé



Le col mince collapsé peut contenir un empilement compact de micelles, ou bien simplement les bicouches de tensio-actifs adsorbés aux interfaces. On peut donc assimiler le col mince à un matériau poreux de perméabilité K . On peut tenter de modéliser ce drainage par un écoulement à travers « un tuyau » de section A et de longueur L entre deux bains à des pressions $P(r=0)$ et P_{ext} tel que $P(r=0) > P_{ext}$. On écrit ainsi la loi de Darcy [87] :

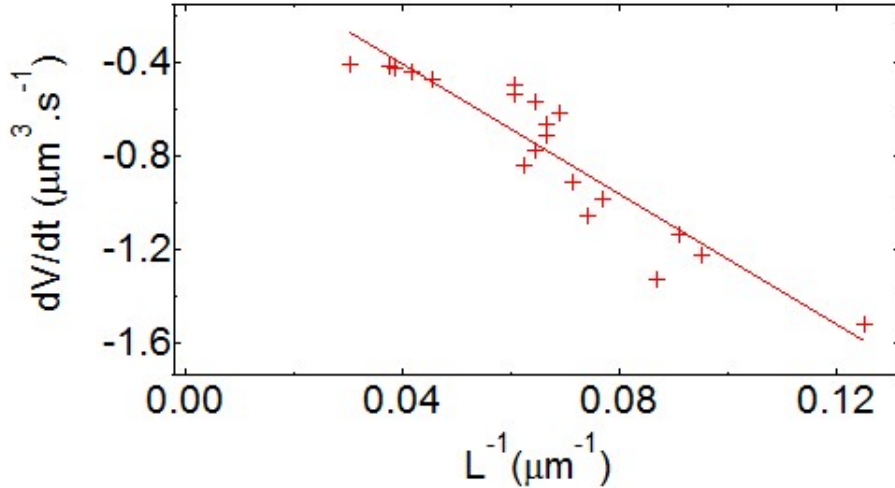
$$\frac{d}{dt} (h_0 * (r_d - L)^2) \sim \frac{d}{dt} (volume) = -\frac{K}{\eta} A \frac{P(r=0) - P_{ext}}{L(t)} \quad (85)$$

où η est la viscosité de l'eau. Par la suite, on notera $V = h_0 * (r_d - L)^2$.

A priori, l'écoulement s'effectue avec une symétrie cylindrique. Cependant, alors que le drainage continue à travers le col collapsé, on constate un déplacement latéral de la poche d'eau (cf Figure 99), phénomène remarqué dans la littérature. [7] Cette déformation est facilitée par une tension interfaciale très faible entre l'eau et l'huile ($\gamma = 5.1 \text{ mN.m}^{-1}$).

Suite à ce glissement, le drainage n'est plus symétrique. On peut faire l'hypothèse que le drainage se fait majoritairement par la section du col la plus courte. Le drainage n'est alors plus radial, mais quasiment uni-directionnel. A ce moment, la loi de Darcy peut modéliser le drainage par cette portion de col assimilable à un « tuyau ». La section de drainage A est estimée en prenant une longueur curviligne représentée sur la Figure 99a) de $35 \pm 10 \mu\text{m}$ et une hauteur de $40 \pm 10 \text{ nm}$. Nous avons donc : $A = 1.4 \pm 0.8 \mu\text{m}^2$. Pour vérifier cette hypothèse, on trace $\frac{dV}{dt} \propto L^{-1}$ (cf Figure 102). En effet, d'après la loi de Darcy (Equation 85), la dérivée temporelle du volume est proportionnelle à l'inverse de la largeur du col mince L .

FIGURE 102 : Evolution de la dérivée temporelle du volume de la poche d'eau dV/dt en fonction de l'inverse de la largeur du col effondré L^{-1} pour une solution de TTAB à $2.5 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ (6.8 cmc, $\lambda_D = 2 \text{ nm}$)



L'ajustement des données à une droite donne : $\frac{dV}{dt} = -a L^{-1}$ avec $a = 14 \pm 1 \mu\text{m}^4 \cdot \text{s}^{-1}$.

On constate sur la Figure 102 que nous avons une relation de proportionnalité entre $\frac{dV}{dt}$ et $\frac{1}{L}$, cependant les points sont assez dispersés. En effet, nous avons considéré que la section A est constante dans le temps, cependant il est clair qu'elle évolue au cours du drainage sur la Figure 99a). Il est très difficile d'estimer cette section dans la mesure où nous ne visualisons pas le flux. De plus, on remarque sur la Figure 99a) qu'au début de ce régime, le film est encore assez symétrique. On ne peut donc approximer au début que le flux est uni-directionnel. Le modèle sera donc plus adapté pour des petits L, une fois le film asymétrique.

On peut par ailleurs estimer la perméabilité K du film stratifié grâce à un ajustement linéaire $\frac{dV}{dt} = -a \frac{1}{L}$ des données expérimentales de la Figure 102 : $a = 14 \pm 1 \mu\text{m}^4 \cdot \text{s}^{-1}$. On sait expérimentalement que la suppression est de $P(r=0) - P_{ext} = 37 \text{ Pa}$. On trouve ainsi que : $K = a\eta / A\Delta P = 3 \pm 2 \cdot 10^{-4} \mu\text{m}^2$, soit une perméabilité de $3 \pm 2 \cdot 10^{-4} \text{ Darcy}$. Cette perméabilité peut être interprétée en terme de diamètre de pores. En effet, ce modèle nous indique que le système peut être assimilé à un écoulement de la solution aqueuse à travers des canaux cylindriques de diamètre $\sqrt{K} \sim 16 \pm 0.5 \text{ nm}$.

On rappelle que dans le cas d'une solution aqueuse de tensio-actif de concentration bien supérieure à la cmc, la stabilisation du film peut être le résultat d'une répulsion électrostatique entre les bicouches de tensio-actifs formées aux interfaces, ou bien le résultat d'une répulsion stérique via une organisation compacte de micelles d'un diamètre de 5 nm [73] dans le film. Dans le cas de la stratification (organisation compacte d'objets), l'effondrement du col mince correspondrait à l'éjection d'une couche de micelles, ce qui donne une estimation du diamètre de la micelle hydratée de $\sim 15 \text{ nm}$. Ainsi entre deux micelles de tensio-actifs, on a une couche d'eau d'épaisseur $\sim 10 \text{ nm}$, on trouve alors une grandeur similaire à la taille du pore de $\sim 16 \text{ nm}$ estimée par la loi de Darcy.

Nous avons vu que malgré l'ajout de tensio-actif, nous arrivons à comprendre en grande partie comment le drainage se déroule. Pour une concentration en tensio-actif inférieure à la cmc, le régime capillaire et le régime mixte décrivent très bien la dynamique de drainage du film mince. En revanche, si la concentration est supérieure à la cmc, la présence de micelles engendre un effondrement et un élargissement du col mince. Ce phénomène mène tout d'abord à un épaississement du centre du dimple. Le drainage reprend ensuite à travers un col mince nanométrique très large et plat. L'évolution temporelle de l'épaisseur au centre du dimple est alors linéaire à notre échelle de temps. De plus, la faible tension interfaciale mène à une déformation du dimple et une perte de la symétrie cylindrique. La poche d'eau piégée a tendance à se déplacer latéralement. Le drainage peut alors se modéliser grâce à la loi de Darcy, en supposant que le col a une certaine perméabilité, et que le dimple est suffisamment asymétrique pour que le drainage se fasse par une très faible portion du col. Le drainage n'est plus radial mais quasiment uni-directionnel.

3 Conclusion : Equilibre et dynamique de drainage d'un film intercalé, effet du sel et des tensio-actifs

Nous avons approché une goutte d'huile immergée dans l'eau vers une surface solide. Suite à cette approche, un dimple se crée : de l'eau est piégée entre l'huile et le solide. Ce système étant hors équilibre, le film d'eau draine jusqu'à atteindre un état d'équilibre : soit un film d'eau homogène, soit l'huile mouillant le solide. Nous nous sommes intéressé à l'état d'équilibre « film d'eau homogène » ainsi qu'à la dynamique de drainage. Nous avons étudié deux types de systèmes : une solution de NaCl ainsi que des solutions de tensio-actif ionique (SDS et TTAB).

L'état d'équilibre est bien compris dans la littérature. Nous savons qu'un film d'eau est stable si la pression de disjonction dans le film peut compenser la surpression dans la goutte d'huile. Nous utilisons cette égalité pour mesurer la pression de disjonction d'un film d'eau salée intercalé entre l'huile et le verre. Nous avons donc pu tracer l'évolution de la pression de disjonction en fonction de l'épaisseur pour différentes concentration en NaCl. Nous avons également pu modéliser ces données expérimentales avec la théorie DLVO.

L'état d'équilibre en présence de tensio-actif est beaucoup plus complexe. En dessous de la concentration micellaire critique, la stabilisation du film se fait grâce à la répulsion électrostatique entre les interfaces, tout comme pour le film d'eau salée. Cependant, l'évolution de la pression de disjonction est difficile à prédire dans la mesure où le tensio-actif ionique n'impacte pas seulement l'écrantage des charges aux interfaces via λ_D . En effet, via l'adsorption des tensio-actifs aux deux interfaces, les charges globales des interfaces sont modifiées. La tension interfaciale change également en fonction de la concentration en tensio-actif. L'état d'équilibre est donc très difficile à prédire en fonction de la nature et de la concentration du tensio-actif. Nous avons vu que pour le SDS et le TTAB il faut atteindre une certaine concentration afin de stabiliser le film d'eau. S'il y a trop peu de tensio-actif, l'huile peut mouiller le verre alors que le film serait resté stable pour une solution d'eau salée à même longueur de Debye. De plus nous avons constaté qu'un tensio-actif anionique permet de stabiliser le film d'eau à des concentrations très faibles comparées à un tensio-actif cationique. La charge négative des interfaces est rapidement renforcée par l'adsorption de tensio-actif anionique, ce qui permet d'augmenter la répulsion électrostatique.

En revanche, pour une solution de tensio-actif au dessus de la concentration micellaire critique, la stabilisation du film peut se faire soit par répulsion électrostatique entre les bicouches adsorbées aux interfaces, soit par répulsion stérique. En effet, la présence de micelles dans la solution pourrait mener à une stratification, à savoir un empilement compact d'objets sphériques. Cependant, nos données ne nous permettent pas de conclure quant à la nature de la stabilisation.

Dans un deuxième temps, nous avons étudié le drainage du film d'eau salée. Nous avons montré par nos mesures, en accord avec les résultats de la littérature, qu'en présence de traces d'impuretés tensio-actives la condition classique d'égalité des contraintes visqueuses à une interface liquide n'est pas retrouvée à l'interface eau/huile. Les effets Marangoni induits par les gradients de concentration des impuretés tensio-actives suffisent en effet pour entraîner une vitesse à l'interface nulle voire opposée à l'écoulement moyen. En contrôlant la quantité et la nature des tensioactifs, nous avons relié l'amplitude de cet effet Marangoni à la cinétique d'échange du tensioactif entre l'interface et la solution.

Par ailleurs, nous avons pu mettre en évidence que le drainage d'un film d'eau salée suit trois régimes distincts. Le premier régime est le régime capillaire, régime déjà décrit dans la littérature sous l'appellation « régime hydrodynamique ». Il est basé sur l'hypothèse que le film est suffisamment épais pour que le gradient de la pression de disjonction soit négligeable devant celui de la pression capillaire. En supposant que le dimple peut être modélisé par une parabole au centre et un polynôme d'ordre trois au col mince, nous avons pu rétablir les lois de puissance existant déjà dans la littérature. Une transition vers le second régime se fait lorsque l'épaisseur du col est quasiment à l'équilibre. Cette épaisseur est déterminée par un équilibre entre la pression de disjonction et la surpression dans la goutte. Le drainage du centre du dimple peut toujours être décrit par le gradient de la pression capillaire, dominant devant celui de la pression de disjonction. Ce régime est donc dit mixte et présente une décroissance exponentielle. Nous avons pu exprimer le temps caractéristique de décroissance τ_{mix} et vérifié le modèle avec les données expérimentales. Le dernier régime est le régime dominé par la pression de disjonction. Le film est alors

suffisamment mince et plat pour que le gradient de la pression capillaire soit négligeable devant celui de la pression de disjonction. Là encore nous avons une loi de décroissance exponentielle dont nous avons pu exprimer le temps caractéristique τ_{disj} . C'est la toute première fois que l'influence de la pression de disjonction sur la dynamique de drainage est décrite quantitativement.

Nous avons donc réussi à décrire quantitativement l'ensemble du drainage grâce à des lois analytiques simples. Ces lois nous permettent de découpler les effets des pressions et de la géométrie du système. De plus nos expressions ne présupposent pas l'origine physique de la pression de disjonction et sont donc des outils puissants pour étudier et comprendre le drainage de nombreux systèmes.

Par ailleurs, nous avons étudié le drainage de films de solutions de tensio-actif. Cette étude est quasiment inexistante dans la littérature à notre connaissance, et reste très qualitative. Nous avons pu mettre en évidence qu'en dessous de la concentration micellaire critique, nous retrouvons le régime capillaire et le régime mixte présentés pour un film d'eau salée. Le drainage est donc très similaire. Dans le régime capillaire, la dynamique dépend de la tension interfaciale γ et de la condition aux limites à l'interface eau/huile β , toutes deux mesurables. Dans le régime mixte, l'effet des charges des tensio-actifs peut être inclus dans la mesure de h_{eq} , qui dépend de γ , de λ_D et des potentiels de surface. Ainsi ces deux régimes peuvent être décrits quantitativement. En revanche, avec des micelles en solution, le col mince collapse et s'élargit notablement. Ce phénomène change complètement la dynamique de drainage. En effet, la résistance est démultipliée dans la mesure où le col mince est très fin, plat et très large. La faible tension interfaciale va faire perdre la symétrie du dimple. Le drainage n'est plus radial mais quasiment uni-directionnel et peut alors être décrit avec la loi de Darcy. Le col mince est assimilé à un poreux présentant une perméabilité que nous avons pu estimer.

L'état d'équilibre et la dynamique du drainage ne sont pas les seuls à être affectés par la présence de tensio-actifs. Nous nous intéressons à présent à leur impact sur la mouillabilité du verre et sur la dynamique de mouillage.

Quatrième partie

: Rupture d'un film d'eau pressé par une goutte d'huile sur une surface en verre

Dans cette partie, nous allons présenter la rupture d'un film d'une solution aqueuse piégée entre une goutte d'huile et une surface en verre. Nous rappelons que nous étudions une goutte d'huile immergée dans un bain d'eau. La goutte d'huile est approchée d'une surface en verre à vitesse constante jusqu'à écrasement de la goutte contre le solide. Lors de l'approche de la goutte, une structure dimple est formée. Cette structure étant hors-équilibre, lorsque l'approche de la goutte est stoppée, le film d'eau piégé entre la goutte et le solide draine jusqu'à un état d'équilibre : un film d'eau homogène ou bien le mouillage de l'huile sur le verre. Nous nous concentrons dans ce chapitre sur le mouillage de l'huile sur le verre, c'est-à-dire la rupture du film intercalé. Nous rappelons que nous avons montré dans le Chapitre 1 que la rupture du film coïncide avec une surpression dans la goutte d'huile trop grande pour être équilibrée par la pression de disjonction.

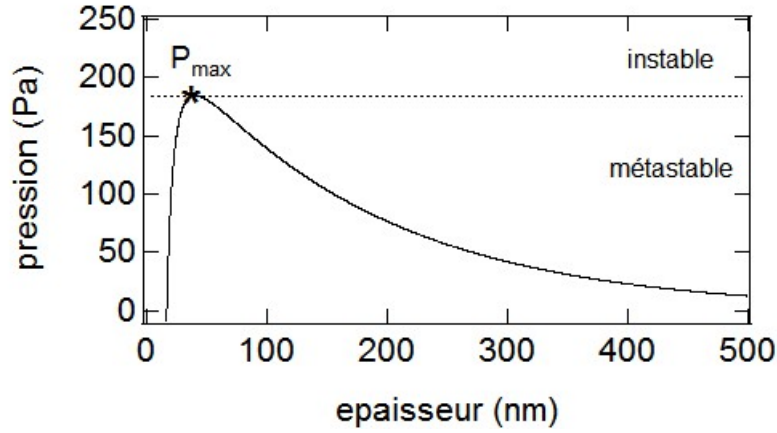
Dans un premier temps, nous allons nous intéresser à la dynamique de la rupture d'un film d'électrolyte aqueux intercalé entre une goutte d'huile et une surface solide. Par la suite, nous nous intéresserons à l'impact de tensio-actifs cationiques et anioniques sur le démouillage du film d'eau. Nous verrons que la mouillabilité du verre change en fonction de la nature et de la concentration du tensio-actif dans la solution aqueuse. L'adsorption des tensio-actifs aux interfaces eau/huile et eau/verre va en effet changer l'affinité du verre avec la goutte d'huile et donc l'angle de contact à l'équilibre de l'huile sur le verre. L'adsorption des tensio-actifs aux interfaces permet également de changer la dynamique de mouillage. En effet, nous avons observé qu'en fonction de la nature et de la concentration du tensio-actif, la vitesse de mouillage de l'huile sur le verre peut varier de plusieurs décades. Enfin, on notera deux types de mouillages caractéristiques : un mouillage dont la zone de contact est parfaitement circulaire, ainsi qu'un mouillage en digitation.

1 Rupture du film d'une solution de NaCl

1.1 Paramètres jouant sur la stabilité du film d'eau intercalé entre l'huile et le solide

Expérimentalement, on constate que la goutte d'huile mouille parfois le verre. Ce résultat dépend fortement de la taille de la goutte d'huile, de la concentration en NaCl mais aussi de la propriété de la surface solide.

FIGURE 103 : Pression de disjonction en fonction de l'épaisseur : stabilité du film d'eau intercalé



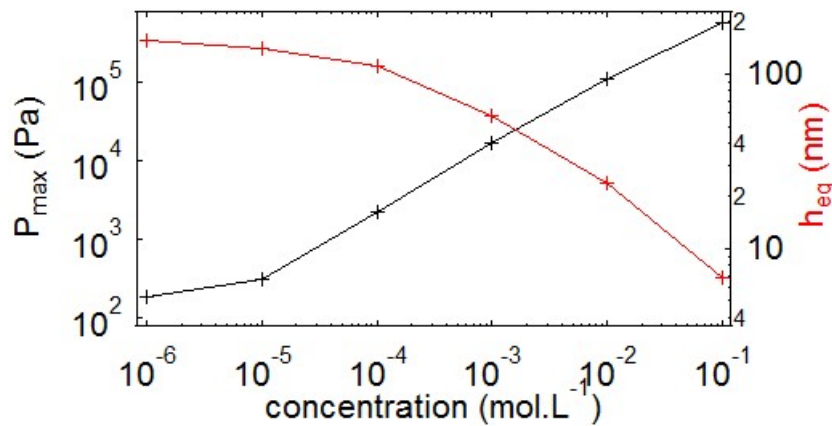
Calcul de la pression de disjonction en fonction de l'épaisseur pour une solution de $[NaCl] = 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$, et des potentiels de surface $\psi_{ow} = -60 \text{ mV}$ et $\psi = -50 \text{ mV}$, à partir de l'Expression 86. P_{max} est la pression maximale atteinte par la courbe $\Pi(h)$. Pour une surpression de goutte supérieure à P_{max} le film est instable.

La courbe de la pression de disjonction en fonction de l'épaisseur dépend des conditions physico-chimiques du système. Cette dernière peut être calculée à partir de l'expression :

$$\Pi(h) = -\frac{A^*}{6\pi \cdot h^3} + \left(64n_0k_B T \tanh\left(\frac{e\psi_{ow}}{4k_B T}\right) \tanh\left(\frac{e\psi}{4k_B T}\right) \right) e^{-h/\lambda_D} \quad (86)$$

Sur la Figure 103, on constate que le système présente une valeur maximale pour la pression de disjonction P_{max} . Pour une surpression de goutte $\Delta P_{goutte} > P_{max}$, il sera donc impossible de stabiliser le film d'eau. En revanche, pour $\Delta P_{goutte} < P_{max}$, un état métastable est atteint. Comme présenté dans le Chapitre 1, le film se stabilisera à l'épaisseur h_{eq} telle que $\Pi(h_{eq}) = \Delta P_{goutte}$.

La forme de la courbe $\Pi(h)$ ainsi que la surpression dans la goutte gouvernent donc la stabilité du film d'eau intercalé entre l'huile et le verre.

FIGURE 104 : Calcul de la pression de disjonction maximum P_{max} et de l'épaisseur d'équilibre h_{eq} pour un film d'eau salée intercalé de concentration $[NaCl] = 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ et une surpression de goutte $\Delta P_{goutte} = 100 \text{ Pa}$ 

Axe gauche (noir) : Evolution de P_{max} en fonction de la concentration en $NaCl$. P_{max} est calculé à partir de l'expression de la pression de disjonction (cf Expression 86 et Figure 103).

Axe droite (rouge) : Evolution de l'épaisseur d'équilibre h_{eq} en fonction de $[NaCl]$ pour une pression de disjonction à l'équilibre $\Pi(h_{eq}) = 100 \text{ Pa}$.

La concentration en NaCl impacte grandement la forme de la courbe $\Pi(h)$. Si la concentration en sel est importante, les charges aux interfaces sont écrantées. La portée de la pression de disjonction diminue donc (cf Figure 104) et h_{eq} diminue. On constate également sur la Figure 104 que P_{max} augmente avec $[NaCl]$, ainsi la répulsion entre les interfaces augmente avec la concentration en sel. De plus, on constate que pour l'ensemble de nos expériences avec un film d'eau salée, le film est censé être stable, la surpression de la goutte étant toujours suffisante $\Delta P_{goutte} > 100 Pa$.

Ainsi, si l'épaisseur de stabilisation du film diminue à forte concentration en sel, le film d'eau est censé rester stable quelque soit la concentration en sel. Cependant, expérimentalement nous observons que l'huile a davantage tendance à mouiller le verre à forte concentration en sel.

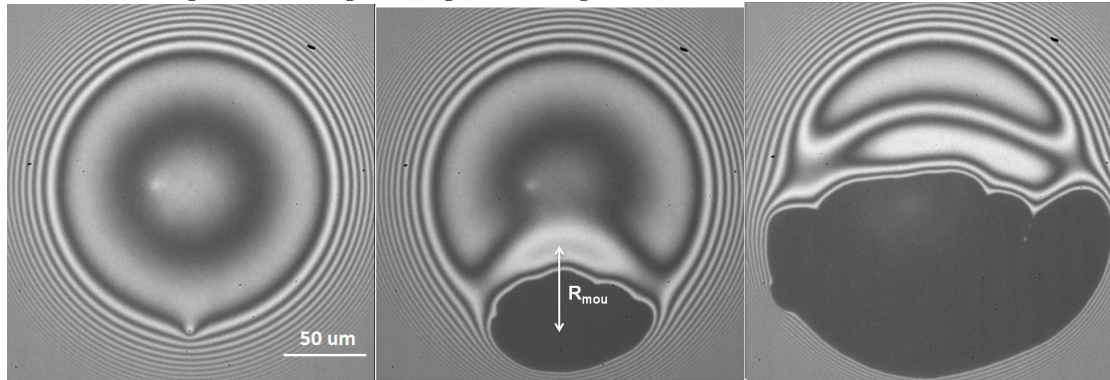
Pour comprendre le phénomène, il faut prendre en compte les impuretés présentes sur le verre : d'une taille de l'ordre de 3 à 60 nm (cf Chapitre 2, Section 1.1), elles auront de l'importance si le film présente une épaisseur du même ordre de grandeur. Ces impuretés permettent d'initier le mouillage de l'huile sur le verre.

Nous allons à présent aborder la dynamique de mouillage de l'huile sur le solide dans le cas simple d'un film aqueux de NaCl.

1.2 Dynamique de mouillage de l'huile sur le solide pour un film aqueux de NaCl

Le mouillage de l'huile sur le verre a été observé en caméra rapide (cf Figure 105). Nous avons notamment pu observer la ligne de contact ainsi que la vitesse d'avancée de cette ligne.

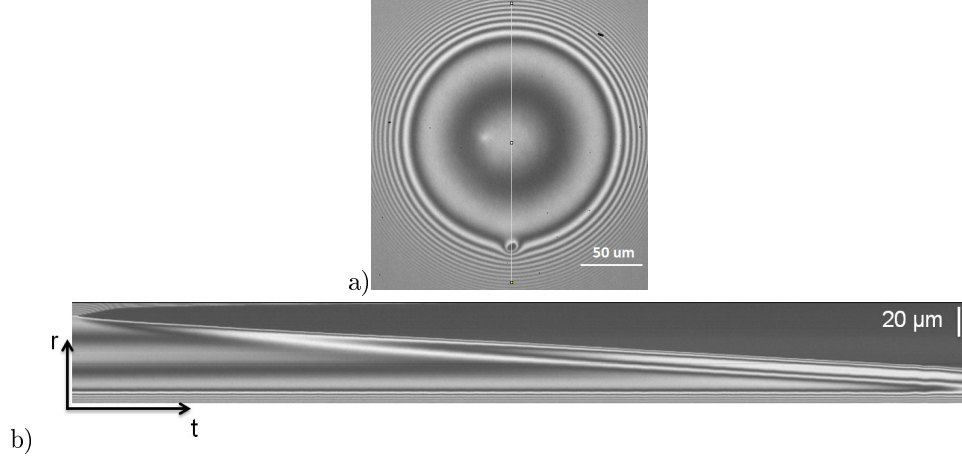
FIGURE 105 : Image du mouillage de la goutte immergée dans une solution d'eau déionisée sur le verre



Images prises au microscope avec un éclairage monochromatique aux temps (de gauche à droite) : $t = 0$ (début mouillage), $t = 0.28$ et $t = 0.80$ s ; pour une solution d'eau déionisée. La grandeur R_{mou} représentée sur la photo au centre est la distance entre le point où le mouillage est initié, et la position du maximum du bourrelet de mouillage.

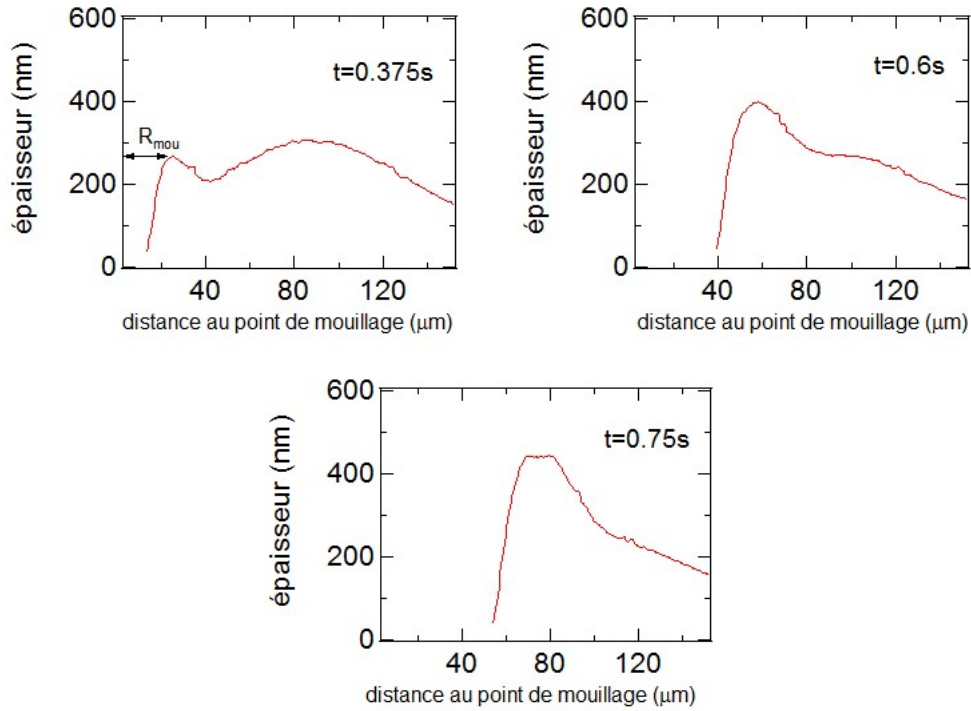
En règle générale, la ligne de contact présente des fronts relativement uniformes avec des points d'accroche (cf Figure 105). La zone de contact est légèrement ovale. Par ailleurs nous avons suivi au cours du temps l'avancement du front de mouillage depuis le point de mouillage vers le centre du dimple grâce à un diagramme spatio-temporel présenté Figure 106. Expérimentalement, la vitesse de mouillage pour une solution d'eau salée est comprise entre 0.01 et $1 mm.s^{-1}$. La vitesse de mouillage est donc très dépendante des impuretés et de l'état de surface du verre.

FIGURE 106 : Suivi temporel du front de mouillage le long d'un diamètre du dimple



- a) Image du début du mouillage d'une goutte d'huile sur le verre, pour une solution d'eau déionisée. Le diamètre suivi sur le diagramme spatio-temporel de la Figure b) est représenté par une droite jaune
- b) Diagramme spatio-temporel d'un diamètre du dimple durant 1.05 secondes.

FIGURE 107 : Bourrelet de démouillage du film d'eau déionisée intercalé ente l'huile et le verre

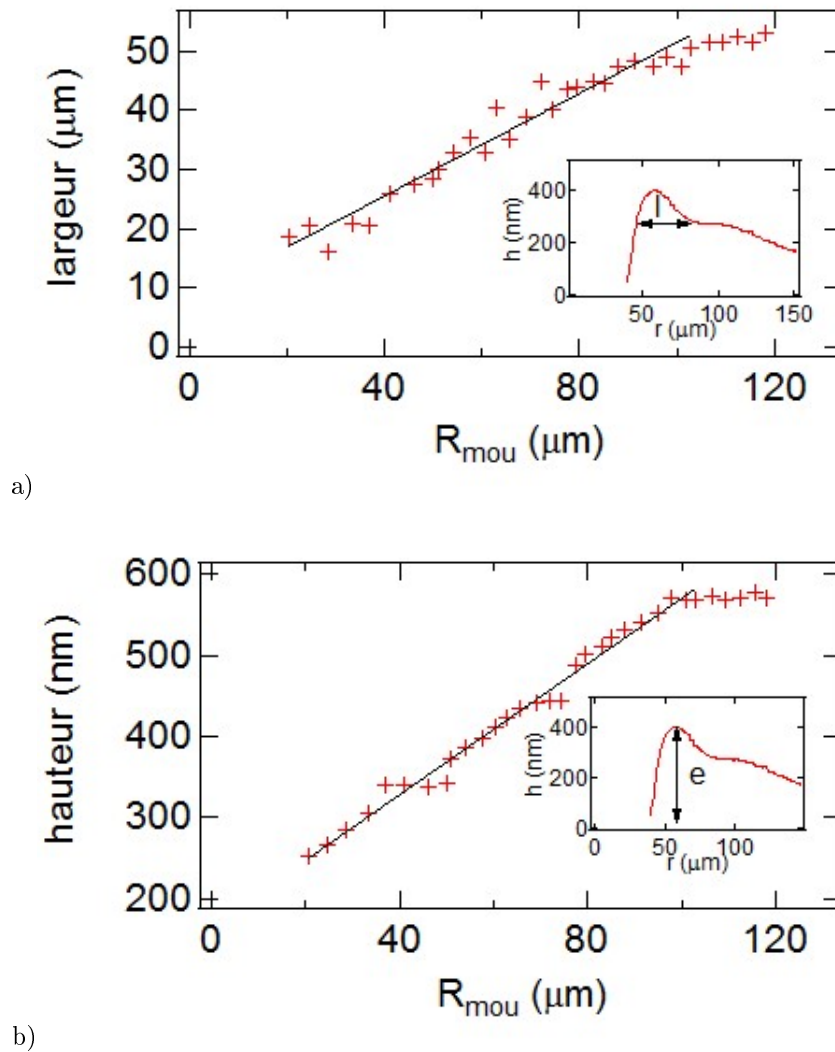


Mouillage d'une goutte d'huile sur le verre, pour une solution d'eau déionisée aux temps : $t = 0.375$, $t = 0.6$ et $t = 0.75$. La grandeur R_{mou} représentée sur la Figure en haut à gauche est la distance ente le point où le mouillage est initié, et la position du maximum du bourrelet de mouillage.

Enfin, la figure d'interférences nous permet de mettre en évidence l'existence du bourrelet de dé-mouillage (cf Figure 107).

On constate sur les Figures 108 a) et b) que la largeur l et la hauteur e du bourrelet sont proportionnelles à la grandeur R_{mou} , qui mesure la distance entre le point où le mouillage a été initié et la position du maximum du bourrelet, dans une gamme importante des valeurs de cette distance.

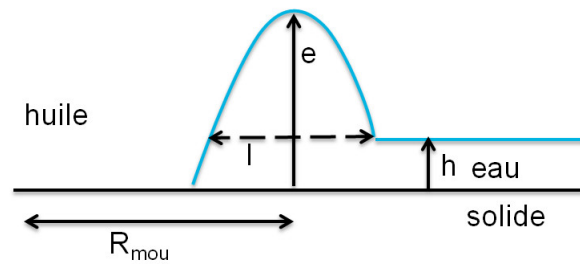
FIGURE 108 : Evolution de la largeur l et de la hauteur e du bourrelet de mouillage en fonction de la distance au point de mouillage



Mouillage d'une goutte d'huile sur le verre pour une solution d'eau déionisée.

- a) Evolution de la largeur du bourrelet l en fonction de la distance au point de mouillage.
 b) Evolution de la hauteur du bourrelet e en fonction de la distance au point de mouillage.

FIGURE 109 : Schéma du bourrelet de dé mouillage



Si on fait l'hypothèse que la zone de contact est circulaire de rayon $\sim R_{mou}$, le bourrelet de dé mouillage

de largeur l et de hauteur e , et le film d'eau démouillé d'épaisseur h (cf Figure 109), on peut établir une relation géométrique simple entre ces différentes grandeurs. En supposant que l'eau est récoltée dans le bourrelet de démouillage [88] et que le liquide est incompressible : pour une zone de contact donné, le volume d'eau récupéré s'écrit $\pi R_{mou}^2 h$; tandis que le bourrelet de démouillage évolue sur un demi-cercle de rayon R_{mou} et présente un volume de $\pi R_{mou} \frac{\pi}{2} (\frac{l}{2} e) = \frac{\pi^2}{4} l e R_{mou}$. On en déduit :

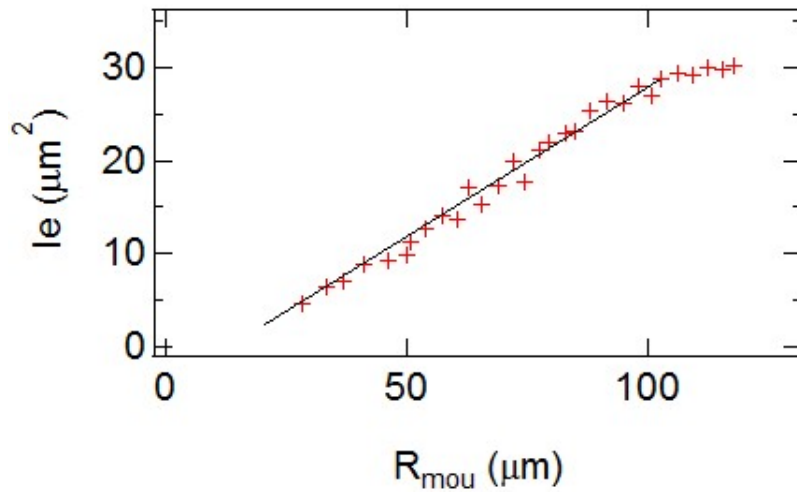
$$R_{mou} h \sim \frac{\pi}{4} l e \quad (87)$$

Ainsi si l'épaisseur du film est considérée comme constante au cours du mouillage, on en déduit :

$$l e \propto R_{mou} \quad (88)$$

On peut alors tester la relation 88 avec nos données expérimentales :

FIGURE 110 : Evolution du produit de la largeur l et de la hauteur e du bourrelet en fonction de la distance au point de mouillage R_{mou}



Mouillage d'une goutte d'huile sur le verre, pour une solution d'eau déionisée.

Dans notre cas l'épaisseur du film est variable et la zone de contact n'est pas circulaire, cependant on vérifie assez bien la proportionnalité entre le et R_{mou} . L'eau est donc bien récoltée dans le bourrelet de démouillage.

1.3 Rôle des interactions courte portée dans le mouillage de l'huile sur le verre

Nous allons montrer dans cette section que seules les interactions courte portée jouent sur le mouillage de l'huile sur le verre à l'équilibre.

L'équilibre entre la goutte d'huile et le film d'eau peut s'écrire : [89, 90]

$$\gamma (\cos \theta_{eq}^{eau} - 1) = \int_0^\infty \Pi(h) dh \quad (89)$$

On schématise sur la Figure 111 l'évolution de l'énergie du film d'eau d'épaisseur h en équilibre avec le bain d'eau :

$$E(h) = \int_h^\infty \Pi(h') dh' \quad (90)$$

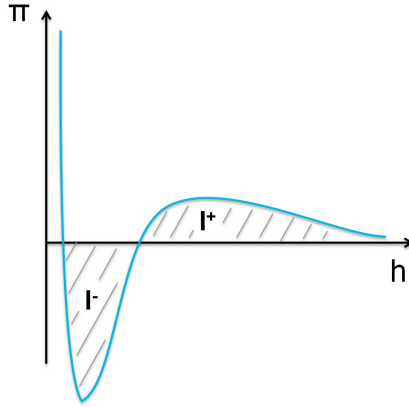
avec :

$$\Pi(h) = -\frac{A^*}{6\pi \cdot h^3} + \left(64n_0 k_B T \tanh\left(\frac{e\psi_{ow}}{4k_B T}\right) \tanh\left(\frac{e\psi}{4k_B T}\right) \right) e^{-h/\lambda_D} \quad (91)$$

où A^* est la constante de Hamaker, n_0 le nombre d'ions en solution par volume, k_B la constante de Boltzmann, T la température, e la charge élémentaire, ψ_{ow} le potentiel de surface à l'interface eau/huile, ψ le potentiel de surface à l'interface eau/verre, h l'épaisseur du film d'eau et λ_D la longueur de Debye.

On tient compte sur le schéma de la Figure 111 de la coupure moléculaire : on estime que la pression de disjonction remonte à 1000 Pa pour $h = 1 \text{ \AA}$.

FIGURE 111 : Schéma de $\Pi(h)$ en tenant compte de la coupure moléculaire



L'énergie $E(0)$ (cf Expression 90) est donnée par deux contributions : d'une part l'intégrale de la courbe positive I^+ , et d'autre part l'intégrale de la courbe négative I^- . On a donc : $E(0) = I^+ + I^-$.

On estime numériquement les contributions I^- et I^+ pour une solution de NaCl à $10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$, et des surfaces présentant les potentiels $\psi = -50 \text{ mV}$ et $\psi_{ow} = -60 \text{ mV}$. On trouve : $I^+ = 3 \cdot 10^{-5} \text{ J.m}^{-2}$ et $I^- = -8 \cdot 10^{-3} \text{ J.m}^{-2}$.

On constate que $I^- \gg I^+$. Ainsi à partir de l'équation 89, on peut donc écrire :

$$\gamma (\cos \theta_{eq}^{eau} - 1) \approx I^- \quad (92)$$

Par ailleurs on peut estimer $\gamma (\cos \theta_{eq}^{eau} - 1)$ à partir de la valeur de θ_{eq}^{eau} . Expérimentalement, on a pu estimer cette valeur à $\theta_{eq}^{eau} \sim 100^\circ$. On a donc : $\gamma (\cos \theta_{eq}^{eau} - 1) \sim 8 \cdot 10^{-2} \text{ N.m}^{-1}$. On constate qu'il existe un facteur 10 entre I^- et $\gamma (\cos \theta_{eq}^{eau} - 1)$, en effet il faudrait en plus prendre en compte les interactions hydrophobes/hydrophiles pour estimer correctement le terme $\gamma (\cos \theta_{eq}^{eau} - 1)$. Néanmoins, cette estimation nous montre que l'effet des forces dues aux charges est négligeable par rapport à l'effet des forces de Van der Waals pour le mouillage de l'huile.

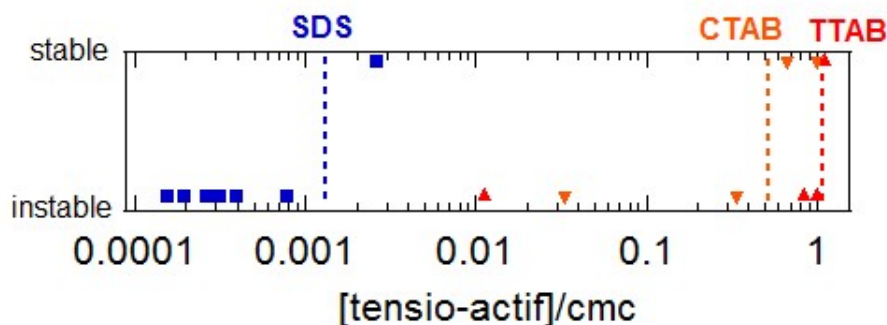
Nous avons donc décrit l'évolution du système huile/eau salée/dodécane dans le cas du mouillage de l'huile sur le verre. Le mouillage se produit lorsque la concentration en sel est trop importante. En effet, les charges étant écrantées, le film d'eau est de l'ordre de grandeur des impuretés ce qui mène au mouillage de l'huile sur le verre. Grâce à une caméra rapide, nous avons pu observer la dynamique de mouillage de l'huile. La zone de contact huile/verre est de forme ovale et présente des irrégularités. Le mouillage de l'huile sur le verre se fait à une vitesse de l'ordre de 0.01 à 1 mm.s^{-1} , nous avons également pu remarquer que la collecte de l'eau pendant le mouillage se fait grâce à un bourrelet, dont la hauteur et la largeur sont proportionnelles à la taille de la zone de contact.

Nous allons à présent étudier l'impact des tensio-actifs sur le mouillage de l'huile sur le verre.

2 Rupture du film d'une solution de tensioactifs ioniques

On rappelle sur la Figure 112 le diagramme de stabilité du SDS et du TTAB vu au Chapitre 3. Pour ce diagramme, la surpression dans la goutte est la même pour toutes les expériences concernant un même tensioactif, quelque soit la concentration en tensio-actif. En effet, la taille de la goutte a été adaptée à la valeur de la tension interfaciale γ . La présence de tensio-actifs ioniques en solution aqueuse ainsi que l'adsorption de tensio-actifs aux interfaces eau/huile et eau/verre changent drastiquement la longueur de Debye ainsi que la répulsion électrostatique entre les deux interfaces. Ainsi, en fonction de la nature et de la concentration du tensio-actif, le mouillage de la goutte d'huile peut être favorisé.

FIGURE 112 : Diagramme de stabilité du film d'eau en fonction de la concentration en tensio-actif



Les solutions utilisées ont une longueur de Debye unique $\lambda_D = 5 \text{ nm}$.

(carré bleu) solutions de SDS/NaCl. La surpression dans la goutte est de $\Delta P_{\text{goutte}} = 110 \text{ Pa}$.

(triangle rouge) solutions de TTAB/NaCl. La surpression dans la goutte est de $\Delta P_{\text{goutte}} = 50 \text{ Pa}$.

(triangle inversé orange) solutions de CTAB/NaCl. La surpression dans la goutte est de $\Delta P_{\text{goutte}} = 50 \text{ Pa}$.

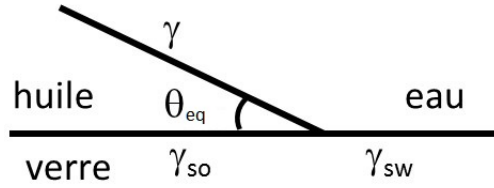
Les lignes en pointillées schématisent la limite du ratio concentration/cmc pour laquelle le film d'eau devient stable. En dessous de ce ratio, la goutte d'huile mouille le verre.

Nous allons à présent étudier le cas de la rupture du film d'une solution de tensio-actif intercalé entre une goutte d'huile et du verre. Nous montrerons que la présence d'un tensio-actif cationique ou anionique impacte notablement la mouillabilité de la surface, la nature ainsi que la vitesse du mouillage de l'huile sur le verre. Un tensio-actif cationique, le TTAB, ainsi qu'un tensio-actif anionique, le SDS, font l'objet de cette étude. Explorant une gamme très large de concentration en tensio-actif, nous fixons la longueur de Debye de toutes les solutions à la valeur de λ_D pour une solution de TTAB à la cmc : $\lambda_D = 5 \text{ nm}$. Ainsi, les interactions électrostatiques seront seulement impactées par l'adsorption de tensio-actif aux interfaces.

2.1 Etat de mouillabilité de la surface en verre en fonction du SDS et TTAB

L'état de la surface du verre est grandement impacté par l'adsorption du tensio-actif sur celui-ci. Afin d'analyser cet impact, nous avons mis en contact le verre avec la solution de tensio-actif durant 15-20 minutes. Ensuite, la goutte d'huile a été approchée, puis le film d'eau a drainé jusqu'à rupture. Nous mesurons les angles de contact dynamiques d'avancée et de reculée à très faible vitesse de la ligne de contact ($\sim 1 \mu\text{m.s}^{-1}$), nous extrapolons la valeur de l'angle de contact d'équilibre de l'huile à partir des mesures dynamiques. Nous reportons sur les Figures 114 et 116 les résultats de ces expériences pour deux systèmes : une solution aqueuse de TTAB/NaCl et une solution aqueuse de SDS/NaCl. Les solutions sont préparées de manière à toutes présenter la même longueur de Debye, $\lambda_D = 5 \text{ nm}$. Nous notons que dans tous les cas, l'angle de contact d'avancée est supérieur à l'angle de contact de reculée.

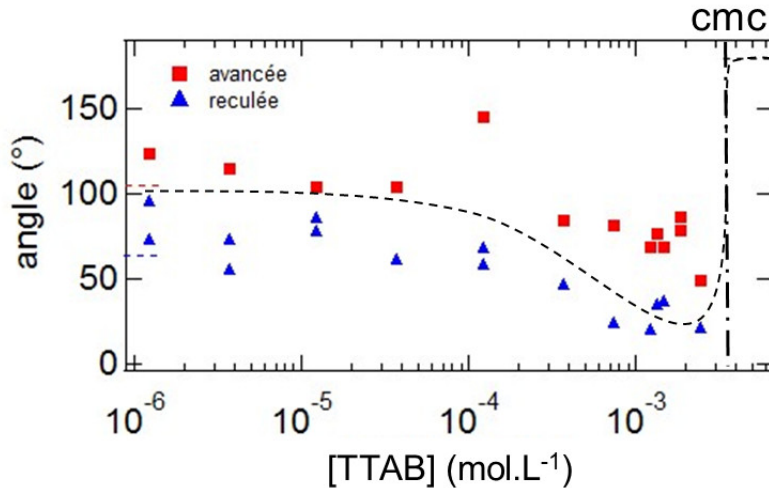
FIGURE 113 : Schéma de la ligne de contact triple



Nous étudions en premier lieu l'évolution de l'angle de contact de l'huile à l'équilibre défini sur la Figure 113 en fonction de la concentration en tensio-actifs dans la solution aqueuse.

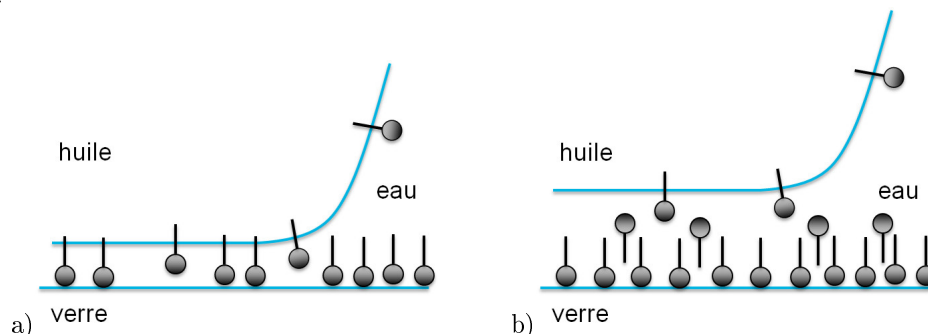
2.1.1 Mouillabilité du verre en fonction de [TTAB]

On peut voir sur la Figure 114 que l'angle de contact d'équilibre diminue lorsque la concentration en TTAB augmente. Cela implique que le verre devient davantage mouillable à l'huile. Or nous rappelons que le TTAB est capable de s'adsorber aux interfaces. La diminution de l'angle de contact d'équilibre traduit donc le fait qu'en présence de TTAB, la goutte d'huile mouille plus facilement le verre grâce à l'adsorption du TTAB aux interfaces. Au contraire, lorsque la concentration en TTAB est supérieure à la cmc, l'angle de contact apparent de l'huile est maximal ($\theta^{huile} \sim 175^\circ$), le film d'eau est stable entre l'huile et le verre. Le changement de mouillabilité est donc très abrupte au niveau de $[TTAB] \sim cmc$. Notons que la valeur de la cmc peut légèrement varier avec la température (cf Section 1.2.3 du Chapitre 2).

FIGURE 114 : Evolution de l'angle de contact d'avancée et de reculée de l'huile en fonction de la concentration en TTAB pour des solutions aqueuses de TTAB/NaCl de longueur de Debye $\lambda_D = 5 nm$ 

Les pointillés à gauche indiquent les valeurs des angles de contact d'avancée et de reculée de l'huile dans un bain d'eau déionisée. Les pointillés à droite indiquent l'angle de « contact » de l'huile lorsque le film d'eau est stable. La ligne en pointillés noire est tracée pour guider l'oeil. La ligne en point-pointillés verticale indique la cmc.

FIGURE 115 : Représentation schématique des interfaces avec TTAB adsorbé lors du mouillage de l'huile sur le verre



- a) Schéma des interfaces eau/huile et eau/verre pour une solution aqueuse de TTAB de concentration inférieure à la cmc.
 b) Schéma des interfaces eau/huile et eau/verre pour une solution aqueuse de TTAB de concentration supérieure à la cmc.

Il est difficile de prévoir quelle sera l'organisation des tensio-actifs adsorbés aux interfaces lorsque l'huile entre en contact avec le verre. Nous émettons une hypothèse sur l'organisation de ces derniers avec le schéma de la Figure 115. On peut supposer que les tensio-actifs sont adsorbés en une monocouche partielle jusqu'à environ $[TTAB] \sim 2 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$, et que les tensio-actifs présents à l'interface eau/huile viennent s'insérer entre les molécules déjà adsorbées sur le verre. En revanche, lorsque la concentration est supérieure à la cmc, le TTAB forme une bicouche asymétrique à l'interface eau/verre. [37, 39] Nous supposons que les tensio-actifs adsorbés à l'interface eau/huile s'intercalent dans la couche supérieure de la bicouche, moins dense que la couche inférieure.

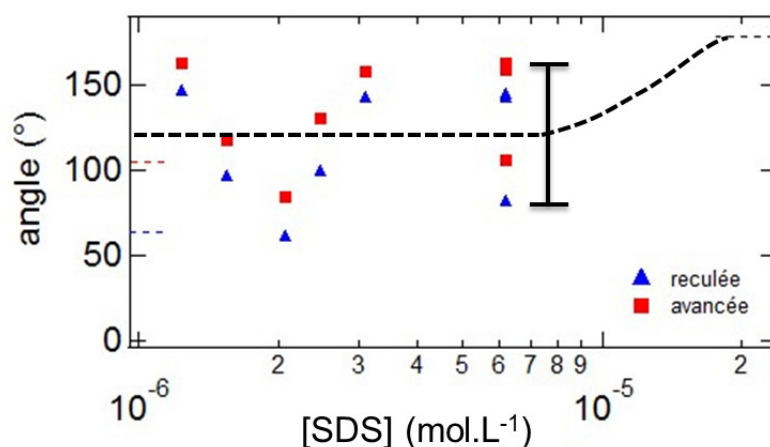
Nous avons vu que l'ajout de TTAB à des concentrations inférieures à la cmc dans la solution aqueuse permet d'améliorer la mouillabilité du verre à l'huile. En revanche, pour une concentration supérieure à la cmc, le film d'eau est stable et l'angle de contact à l'équilibre de l'huile est de l'ordre de 175° : le verre n'est quasiment pas mouillable à l'huile. Ce phénomène est lié à l'adsorption du TTAB aux deux interfaces.

Nous allons à présent nous intéresser à l'angle de contact d'équilibre de l'huile en présence d'un tensio-actif anionique.

2.1.2 Mouillabilité du verre en fonction de [SDS]

Nous reportons sur la Figure 116 les mesures de l'angle de contact d'avancée et de reculée de l'huile en fonction de la concentration en tensio-actif anionique de la solution aqueuse.

FIGURE 116 : Evolution de l'angle de contact d'avancée et de reculée de l'huile en fonction de la concentration en SDS pour des solutions aqueuses de SDS/NaCl de longueur de Debye $\lambda_D = 5 \text{ nm}$



Les pointillés à gauche (rouge et bleu) indiquent les valeurs des angles de contact d'avancée et de reculée de l'huile dans un bain d'eau déionisée. Les pointillés à droite en noir indiquent l'angle de « contact » de l'huile lorsque le film d'eau est stable.

La ligne en pointillés du centre est tracée pour guider l'œil.

La cmc du SDS est de $8.10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ et n'est donc pas visible sur la Figure.

La barre verticale indique la dispersion de nos mesures de l'angle pour une concentration en SDS donnée.

Comme indiqué sur la Figure 116, la mesure de l'angle de contact de l'huile lorsque la goutte mouille le verre est beaucoup plus difficile en présence de SDS que de TTAB. En effet, nous avons estimé la dispersion des mesures sur une concentration en SDS à $\pm 30^\circ$.

Cela s'explique par le fait que le verre borosilicate présente majoritairement des zones chargées négativement, mais également quelques zones chargées positivement de par la présence de cations dans le verre. [91] Ainsi, alors que l'adsorption du TTAB sur le verre est très certainement homogène, il est probable que l'adsorption du SDS se fasse de manière hétérogène.

En conséquence, les mesures sont plus irreproductibles qu'avec le TTAB, pour lequel la dispersion est de l'ordre de $\pm 10^\circ$. Dans l'idéal, afin d'avoir des mesures plus reproductibles, il faudrait mesurer la mouillabilité de l'huile sur de la silice et non du verre.

Nous avons vu que la présence de tensio-actifs dans la solution aqueuse change l'état de mouillabilité du solide à l'huile. L'adsorption des tensio-actifs aux interfaces en est la cause. En revanche, nos résultats concernant le tensio-actif anionique ne sont pas reproductibles, très certainement à cause de la nature du verre borosilicate.

L'état de mouillabilité lors de l'avancée ou du recul de la goutte d'huile est une chose, en revanche la mouillabilité du solide lors de la rupture du film en est une autre. En effet, la dynamique de la ligne de contact est complètement différente pour la rupture du film et la mesure de l'angle de contact d'équilibre. Dans le premier cas, la ligne de contact a une vitesse de l'ordre de $\sim 1 \mu\text{m.s}^{-1}$, ce qui laisse le temps aux molécules adsorbées de se réorganiser. Dans le second cas, la rupture du film est un phénomène beaucoup plus rapide. Nous allons à présent étudier quelle est la mouillabilité du solide à cette échelle de temps.

2.2 Dynamiques de mouillage atypiques en présence de tensio-actif

En fonction de l'adsorption du tensio-actif sur le verre, nous avons pu constater différents types de mouillage de l'huile : parfaitement circulaire ou en digitation. Ces deux dynamiques de mouillage diffèrent totalement et l'état du verre après le mouillage de l'huile est radicalement différent. Dans le cas du mouillage circulaire, l'eau est complètement évacuée de la surface, tandis qu'avec la digitation, les traces d'eau présentes entre l'huile et le verre sont très nombreuses.

2.2.1 Zone de contact huile/verre parfaitement circulaire

Pour certaines expériences de mouillage de l'huile sur le verre dans une solution aqueuse de TTAB, nous avons pu observer la formation d'une zone de contact parfaitement circulaire (cf Figure 117). Ce style de contact est assez atypique. En effet, en règle générale, la ligne de contact présente des points d'accroche et la zone de contact est en légère forme oblongue (cf Figure 105), le mouillage étant légèrement plus rapide dans la direction « col » que dans la direction « centre » (cf Figure 117).

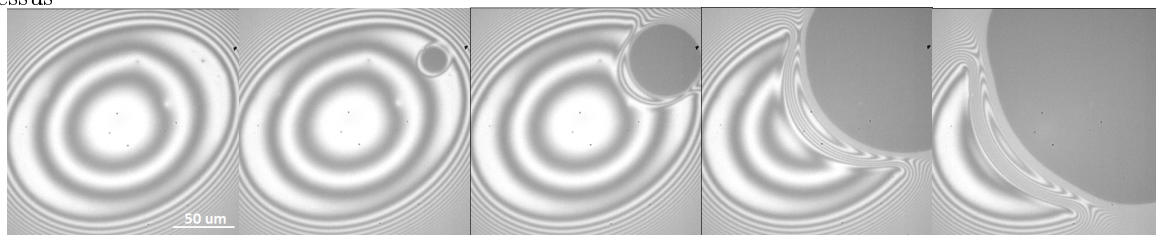
Nous avons reporté sur la Figure 118 l'existence de cette zone de contact circulaire pour les mouillages s'effectuant dans une solution aqueuse de TTAB de concentration comprise entre $4 \cdot 10^{-5}$ et $1.5 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$.

Ce type de mouillage correspond à une ligne de contact qui peut se mouvoir librement sur le solide. Sa surface doit être parfaitement homogène. Nous pouvons supposer que cette gamme de concentration correspond à une monocouche homogène de TTAB sur le verre.

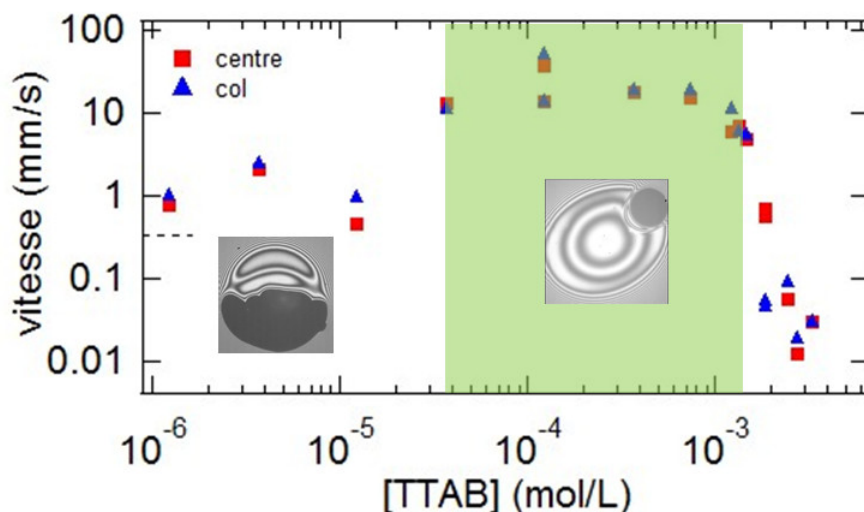
Nous rappelons que l'isotherme d'adsorption d'un tensio-actif ionique sur un solide peut présenter une ou deux marches. Dans le cas d'une isotherme d'adsorption présentant deux marches, la première correspond à la formation d'une monocouche, tandis que la seconde correspond à la formation d'une bicouche. Cette bicouche se forme pour une concentration en tensio-actif proche de la cmc. Dans le cas où l'isotherme d'adsorption ne présente qu'une seule marche, la formation de la monocouche et de la bicouche est quasi simultanée. [39]

Cette observation laisse donc supposer que l'isotherme d'adsorption du TTAB sur le verre à un $pH \sim 5$ et une concentration en NaCl d'environ $10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ présente deux marches. Une pour la formation d'une monocouche, puis une seconde pour la formation d'une bicouche.

FIGURE 117 : Rupture du film d'eau pour une solution aqueuse de TTAB à $4.9 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$: vue de dessus



De gauche à droite : $t=0$, $t=0.003$, $t=0.01$, $t=0.029$ et $t=0.045s$.

FIGURE 118 : Vitesse de mouillage en fonction de $[TTAB]$ et zone de contact circulaire

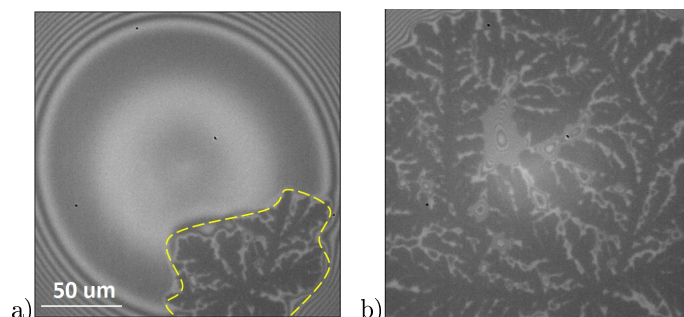
Les solutions de TTAB/NaCl ont été préparées pour être à iso-longueur de Debye ($\lambda_D = 5 \text{ nm}$).

Zone verte : concentration en TTAB pour laquelle la zone de contact est parfaitement circulaire durant le mouillage.

Une conséquence de ce type de mouillage est la couverture parfaite du verre par l'huile, tandis qu'un mouillage usuel peut laisser des gouttelettes d'eau en surface à cause des points d'accroche ou de la digitation (cf Figure 119 a). On observe que la digitation se produit en présence d'un autre type de tensio-actif : le SDS.

2.2.2 Digitation

Alors que le mouillage en présence de TTAB n'a jamais présenté de phénomène de digitation (cf Figure 119 a), en présence du SDS ce type de mouillage est la règle pour toutes les concentrations de SDS comprises entre $10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$ et $6 \cdot 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$. Au-delà de cette concentration, le film est stable et ne démouille pas. On constate par ailleurs sur la Figure 119 b) que le mouillage en digitation laisse des traces de solution aqueuse sur le verre.

FIGURE 119 : Digitation lors du mouillage d'une goutte d'huile sur le verre dans une solution de SDS à $2.07 \cdot 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$ 

a) Début du mouillage de la goutte d'huile sur le verre dans une solution de SDS/NaCl. La courbe en pointillée délimite la zone en digitation. C'est l'évolution temporelle de cette zone qui est utilisée pour mesurer les vitesses de mouillage.

b) Fin du mouillage de la goutte d'huile sur le verre dans une solution de SDS/NaCl. Présence de traces d'eau laissées sur le verre.

Cette différence pourrait être liée à une hétérogénéité de l'adsorption du SDS sur le verre borosilicate qui présente à la fois des charges positives et négatives à sa surface. Pour tester cette hypothèse, il faudrait faire des expériences de mouillage sur de la silice.

2.3 Dynamique de mouillage du solide lors de la rupture du film : Vitesses de mouillage

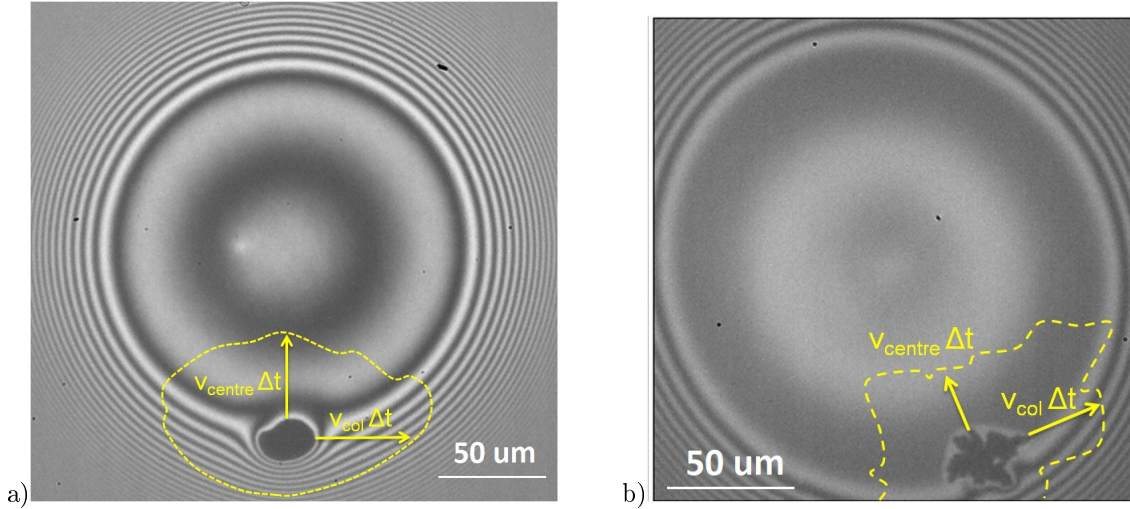
Nous nous intéressons à présent à la rupture à proprement parler du film, et en particulier à la vitesse de mouillage de l'huile sur le verre. Cette vitesse de mouillage est bien entendu liée à la mouillabilité du solide à l'huile.

Nous avons étudié deux systèmes : une solution aqueuse de TTAB/NaCl et une solution aqueuse de SDS/NaCl. Les solutions sont préparées de manière à toutes présenter la même longueur de Debye, $\lambda_D = 5 \text{ nm}$.

La mesure de la vitesse de mouillage pour une solution de TTAB est aisée car la zone de contact est régulière. En revanche, le mouillage en digitation du SDS complique la mesure. Nous avons donc considéré l'évolution temporelle de la zone de digitation, représentée Figure 119a), pour mesurer la vitesse de mouillage de l'huile sur le verre.

Par ailleurs, on précise que nos mesures de la vitesse de mouillage et de l'angle de contact d'équilibre ont été réalisées sur les mêmes expériences de mouillage. Ainsi, la concentration en tensio-actif des solutions est la même pour les deux mesures.

FIGURE 120 : Définition des vitesses v_{centre} et v_{col} mesurées pendant le mouillage

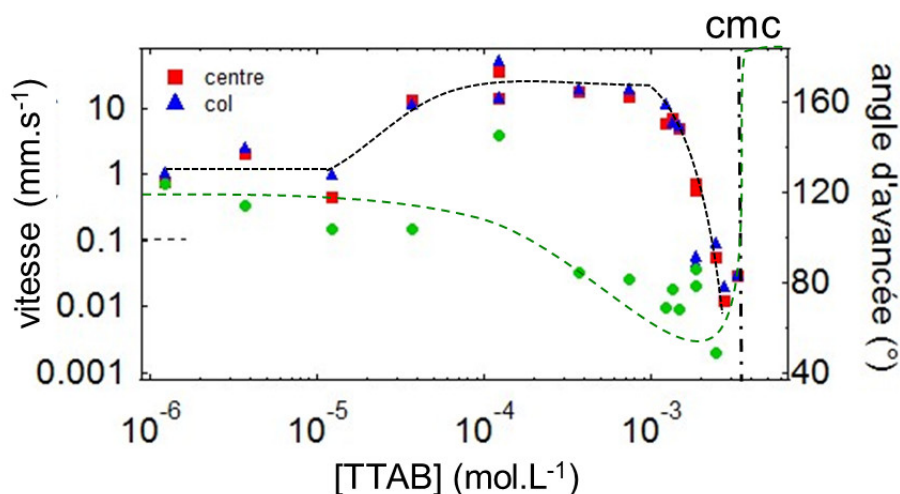


La zone de contact huile/verre est représentée sur les Figures après un temps Δt en pointillés. Les distances parcourues par la ligne de contact dans les directions du centre et du col sont représentées par des flèches. Les vitesses de la ligne de contact dans la direction du centre v_{centre} et du col v_{col} sont calculées à partir de ces distances et du temps Δt .

a) Mouillage de l'huile sur le verre dans une solution d'eau déionisée.

b) Mouillage de l'huile sur le verre dans une solution aqueuse de SDS à $2.07 \cdot 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$.

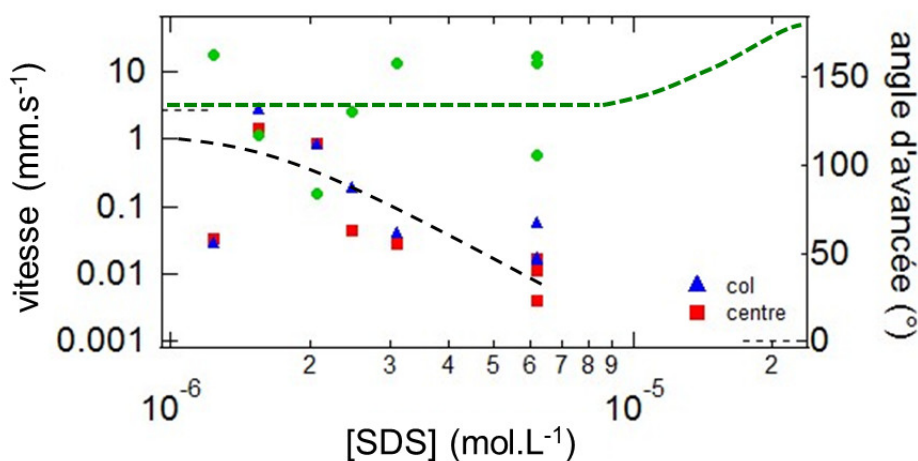
La vitesse de la ligne de contact à la rupture du film a été mesurée selon deux directions perpendiculaires, nommées vitesse « col » v_{col} et vitesse « centre » v_{centre} définies sur la Figure 120. Sur les Figures 121 et 122, on constate qu'en général $v_{\text{col}} > v_{\text{centre}}$. En effet, il arrive fréquemment que le film démouille au début du drainage. Le film présente alors une forme en cloche prononcée. Ainsi sur la direction « centre », le volume d'eau à déplacer peut être plus conséquent que dans la direction col ($h_{\text{min}} < h_0$), et la dissipation visqueuse plus importante, d'où une vitesse plus faible dans la direction du centre.

FIGURE 121 : Evolution de la vitesse de mouillage et de l'angle de contact d'avancée de l'huile en fonction de $[TTAB]$ 

Les lignes en pointillés noir et verte sont tracées pour guider l'oeil. La ligne en point-pointillés verticale indique la cmc.

Axe de gauche : les vitesses de mouillage dans la direction du col v_{col} (triangle bleu) et du centre v_{centre} (carré rouge) sont tracées en fonction de $[TTAB]$.

Axe de droite : l'angle de contact d'avancée (rond vert) est tracé en fonction de $[TTAB]$.

FIGURE 122 : Evolution de la vitesse en fonction de $[SDS]$ 

Les lignes en pointillés noir et verte sont tracées pour guider l'oeil. La cmc du SDS est de $8 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ et n'est donc pas visible sur la Figure.

Axe de gauche : les vitesses de mouillage dans la direction du col v_{col} (triangle bleu) et du centre v_{centre} (carré rouge) sont tracées en fonction de $[SDS]$.

Axe de droite : l'angle de contact d'avancée (rond vert) est tracé en fonction de $[SDS]$.

On étudie l'évolution de la vitesse de mouillage en fonction de la concentration en TTAB sur la Figure 121. On peut voir que jusqu'à une concentration de $[TTAB] = 2 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$, la vitesse de mouillage est très peu impactée par l'ajout de tensio-actifs dans la solution. La vitesse reste de l'ordre de grandeur de 1 mm.s^{-1} . L'angle de contact à l'équilibre de l'huile en présence de TTAB suggère la même absence d'impact. Nous ne constatons donc pas sur cette gamme de concentration de différence majeure de la

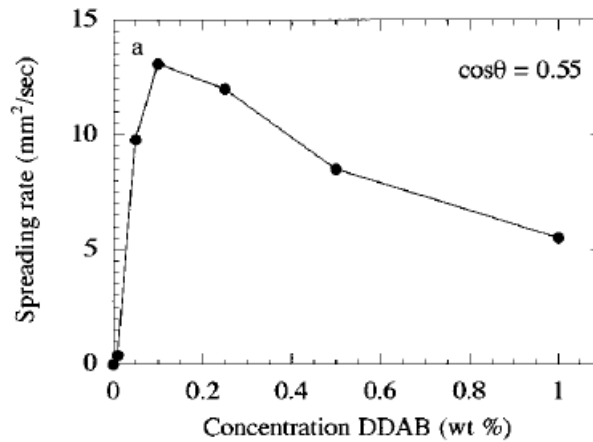
mouillabilité du verre.

En revanche, entre $[TTAB] = 4 \cdot 10^{-5}$ et $[TTAB] = 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$, la vitesse de mouillage est de l'ordre de grandeur de 10 mm.s^{-1} , le mouillage est donc dix fois plus rapide : le verre est très mouillable à l'huile. En comparant cette tendance avec la valeurs des angles de contact d'équilibre (Figure 114), on constate que les deux tendances sont en accord : un contact parfaitement circulaire suggère la présence d'une monocouche de TTAB sur le verre, ce qui rend la surface hydrophobe.

Au-delà de $[TTAB] = 1 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$, la vitesse de mouillage chute drastiquement jusqu'à un mouillage très lent à 0.01 mm.s^{-1} . La vitesse de mouillage chute de trois décades. Au vu de la valeur de la cmc ($\text{cmc} = 3.3 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$), on peut faire l'hypothèse qu'une bicouche de TTAB se forme entre $[TTAB] \sim 1 \cdot 10^{-3}$ et $[TTAB] \sim 3 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$, ce qui diminue la vitesse de mouillage. Cependant, si l'on regarde l'évolution des angles de contact d'avancée/reculée, on se rend compte que le verre est censé être davantage mouillable à l'huile (cf Figure 121 : $\theta_{eq} < 80^\circ$). Nous avons donc ici une contradiction entre l'angle de contact à l'équilibre et la vitesse de mouillage. Dans le cas de la mesure de l'angle de contact, la dynamique de la ligne de contact est lente et laisse donc le temps aux tensio-actifs adsorbés de s'organiser, contrairement à la mesure de la vitesse de mouillage.

Il reste difficile d'expliquer la différence de mouillabilité observée pour l'angle de contact à l'équilibre et la vitesse de mouillage sur cette gamme de concentration. Il est possible que pour la mesure de l'angle de contact d'équilibre, le TTAB adsorbé à l'interface eau/huile ait le temps de s'organiser et de s'intercaler dans la deuxième couche adsorbée sur le verre, peu dense (cf Figure 115b). Cette différence suggère également des effets Marangoni lors du mouillage près de la ligne de contact.

FIGURE 123 : Evolution du taux d'étalement en fonction de [DDAB] (Source : Stoebe *et al.* [92])



θ est l'angle de contact de la solution aqueuse avec le solide. Pour cette expérience, l'angle de contact d'équilibre de l'huile est de 123° . La surface est donc hydrophile.

Toutes les solutions étudiées ont une concentration supérieure à la cmc ($\text{cmc}(DDAB) = 0.008 \text{ wt\%}$).

Stoebe *et al.* [92] constatent également que la présence d'un tensio-actif cationique impacte la vitesse de mouillage. Cependant, ils n'étudient pas le même système que nous. En effet, les auteurs s'intéressent au mouillage d'une goutte d'une solution aqueuse de tensio-actif cationique sur un solide, dont ils font varier la mouillabilité, dans l'air, tandis que nous étudions le mouillage d'une goutte d'huile immergée dans une solution de tensio-actif sur du verre. Stoebe *et al.* montrent que la vitesse de mouillage dépend de la concentration du tensio-actif (cf Figure 123). Ils montrent également que l'ajout de NaCl dans la solution diminue les vitesses de mouillage de la goutte. Les auteurs suggèrent un flux Marangoni pour expliquer la variabilité de la vitesse de mouillage. L'adsorption du tensio-actif sur le solide aux bords de la goutte engendrerait une déplétion en tensio-actif dans cette région. On peut comparer leurs taux d'étalement, de l'ordre du $1 - 10 \text{ mm}^2.\text{s}^{-1}$, à nos taux d'étalement expérimentaux lors du mouillage de l'huile en présence de TTAB. Nous mesurons un taux minimum de $10^{-3} \text{ mm}^2.\text{s}^{-1}$, et un taux maximum de $10 \text{ mm}^2.\text{s}^{-1}$. Le mouillage dans le cadre de notre système peut donc présenter des taux d'étalement similaires à ceux observés par Stoebe *et al.*, cependant nous observons également des taux d'étalements bien plus lents pour

une grande gamme de concentration en TTAB. De plus nos valeurs de taux d'étalement couvrent quatre décades, contrairement à Stoebe *et al.* Ceci est certainement lié à l'adsorption de TTAB aux interfaces eau/huile et eau/verre.

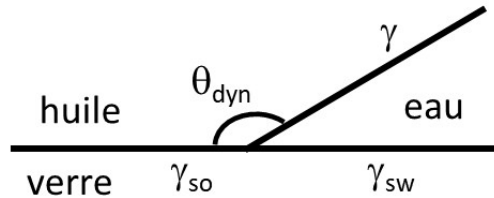
L'impact des tensio-actifs cationiques sur la vitesse de mouillage a donc été remarqué dans la littérature, mais à notre connaissance jamais dans le cas de figure que nous étudions. De plus, il semble que nous soyons les premiers à mesurer de telles variations pour la vitesse de mouillage en fonction de la concentration en tensio-actif. De manière surprenante, l'évolution de la vitesse en fonction de la concentration en tensio-actif cationique est semblable qualitativement pour deux systèmes différents : une goutte de solution de tensio-actif déposée sur un solide, et une goutte d'huile immergée dans la solution de tensio-actif mouillant un solide.

Nous nous sommes intéressés par ailleurs à la vitesse de mouillage d'une goutte d'huile dans une solution aqueuse de tensio-actif anionique, le SDS, sur le verre. On peut constater sur la Figure 122 que le SDS a un effet sur la vitesse de mouillage à très faible concentration. Nous rappelons que dans le cas du mouillage en présence de SDS, nous observons une digitation. La mesure de la vitesse nous permet avant tout d'estimer si la propagation de la digitation s'effectue rapidement ou non. Nous observons sur la Figure 122 que la vitesse de mouillage diminue lorsque la concentration en SDS augmente. Ainsi le verre devient moins mouillable à l'huile.

De plus, d'une manière générale la vitesse de mouillage en présence de SDS est plus faible qu'en présence de TTAB. Ce phénomène peut être lié à la nature du mouillage (mouillage en digitation ou non).

L'impact des tensio-actifs sur la vitesse de mouillage est claire. Cependant, il est difficile de prévoir quelle sera celle-ci en fonction de la concentration et de la nature du tensio-actif. Nous allons par la suite étudier le rôle des énergies de surface sur le mouillage.

FIGURE 124 : Schéma de la ligne de contact triple



On peut écrire la force par unité de longueur s'exerçant sur la ligne de contact en fonction des tensions interfaciales et de l'angle de contact dynamique de l'huile θ_{dyn} . En effet, pour déplacer la ligne de contact vers l'eau, c'est-à-dire pour mouiller le solide avec la goutte d'huile, il faut créer une interface verre/huile de coût énergétique γ_{so} ainsi qu'une interface eau/huile de coût $\gamma \cos \theta_{dyn}$ tandis que l'on récupère le coût énergétique de l'interface eau/verre γ_{sw} (cf Figure 113) :

$$F(\theta_{dyn}) = \gamma_{sw} - (\gamma_{so} + \gamma \cos \theta_{dyn}) \quad (93)$$

Si la force est positive, alors l'huile s'étale sur le verre.

De plus, à l'équilibre l'angle de contact de l'huile vaut θ_{eq} , et on peut écrire $F(\theta_{eq}) = 0$:

$$\gamma_{sw} = \gamma_{so} + \gamma \cos \theta_{eq} \quad (94)$$

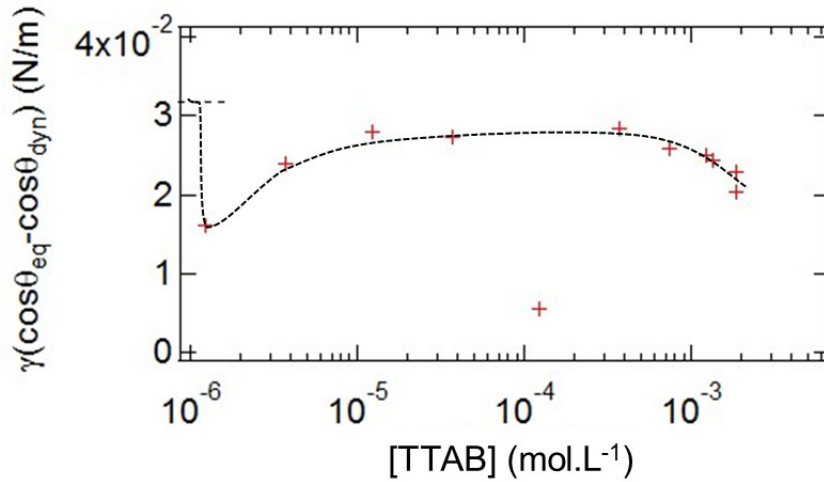
A partir des équations 93 et 94, on voit que la force F s'exerçant sur la ligne de contact triple dépend de la tension interfaciale eau/huile γ , de l'angle de contact de l'huile θ_{dyn} et de l'angle de contact d'équilibre θ_{eq} :

$$F(\theta_{dyn}) = \gamma (\cos \theta_{eq} - \cos \theta_{dyn}) \quad (95)$$

Ainsi, si l'angle θ_{dyn} est plus grand que θ_{eq} , la force est motrice ($F > 0$), le mouillage de l'huile sur le verre est alors favorable.

Nous calculons la force F dans le cas d'une solution aqueuse de TTAB (cf Figure 125), grâce aux mesures de la tension interfaciale γ , de l'angle de contact d'avancée de l'huile (cf Figure 114) ainsi que de la mesure de l'angle dynamique θ_{dyn} de l'huile lors du mouillage. Ce dernier angle est estimé à partir des images prises par interférométrie optique (cf Figure 120), quelque soit l'expérience et le système, $\theta_{dyn} \sim 175^\circ$. L'angle de contact d'équilibre θ_{eq} est assimilé à l'angle de contact d'avancée.

FIGURE 125 : Evolution de la force motrice $F = \gamma(\cos \theta_{eq} - \cos \theta_{dyn})$ en fonction de $[TTAB]$

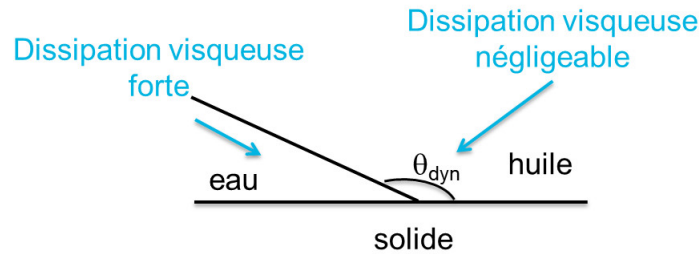


La ligne en pointillé à gauche indique la valeur de la force pour une goutte d'huile immergée dans un bain d'eau déionisée.

La ligne en pointillés du centre est tracée pour guider l'oeil.

On vérifie bien sur la Figure 125 que la force $F(\theta_D) = \gamma(\cos \theta_{eq} - \cos \theta_{dyn})$ est toujours motrice lors du mouillage de la goutte d'huile sur le verre.

FIGURE 126 : Dissipation dans le coin d'eau



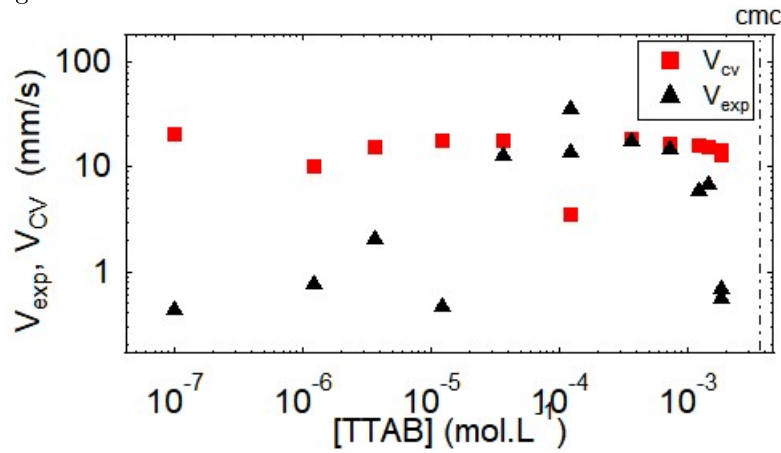
On peut lier la vitesse de mouillage aux angles de contact grâce à la dissipation visqueuse. La dissipation visqueuse est localisée dans le coin présentant un petit angle θ_{dyn} . Expérimentalement l'angle de contact dynamique lors du mouillage vaut environ 5° pour l'eau et environ 175° pour l'huile. Nous pourrions donc nous limiter à l'étude de la dissipation visqueuse dans le coin d'eau, cette dernière étant bien plus importante que la dissipation dans le coin d'huile (cf Figure 126).

La loi de Cox-Voinov [93, 94] fait l'hypothèse que la vitesse de mouillage dépend de la dissipation visqueuse près de la ligne de contact. La vitesse V_{CV} prédite par cette loi dépend donc de l'écart entre l'angle de contact d'équilibre θ_{eq} et l'angle de contact dynamique θ_{dyn} :

$$V_{CV}^{eau} = -\frac{\gamma(\pi - \theta_{dyn})}{\eta 9l} (\cos \theta_{eq} - \cos \theta_{dyn}) \quad (96)$$

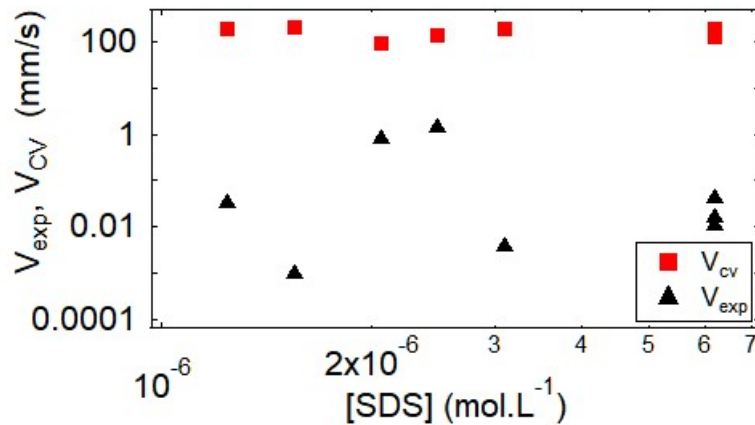
où $l = \ln(R_g/a)$ où a est la taille moléculaire et R_g le rayon de la goutte. Typiquement, $l \sim 15$. Nous tracerons sur les Figures 127 et 128 la vitesse de mouillage de l'huile V^{exp} ainsi que la vitesse prédite par Cox-Voinov $V_{CV} = -V_{CV}^{eau}$ afin de les comparer. Nous précisons que la loi de Cox-Voinov ne prend pas en compte la présence de tensio-actif, que ce soit en solution ou aux interfaces.

FIGURE 127 : Evolution de V_{exp} (triangle noir) et V_{CV} (carré rouge) en fonction de $[TTAB]$ pour le mouillage d'une goutte d'huile dans une solution de TTAB sur du verre



V_{CV} est calculé à partir de l'expression 96. La ligne en point-pointillés verticale indique la cmc.

FIGURE 128 : Evolution de V_{exp} (triangle noir) et V_{CV} (carré rouge) en fonction de $[SDS]$ pour le mouillage d'une goutte d'huile dans une solution de SDS sur du verre



V_{CV} est calculé à partir de l'expression 96. La cmc du SDS est de $8 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ et n'est donc pas visible sur la Figure.

On s'aperçoit que la vitesse de mouillage expérimentale V_{exp} est inférieure à la vitesse théorique prévue par la loi de Cox-Voinov V_{CV} . La ligne de contact va donc plus lentement que ce que prévoit la théorie, ce qui est certainement lié à la réorganisation des tensio-actifs à la ligne de contact. Des effets Marangoni, non pris en compte dans la prédiction de Cox-Voinov, pourraient également diminuer la vitesse de mouillage.

On remarque que sur la gamme de $3 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ à $10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ de TTAB, $V_{exp} \sim V_{CV}$. Les tensio-actifs ne semblent pas impacter la vitesse de mouillage sur cette gamme de concentration, gamme qui correspondrait à une monocouche de TTAB adsorbée sur le verre. On peut supposer que les tensio-actifs ne se réorganisent pas à la ligne de contact en présence d'une monocouche, permettant une relation directe entre la vitesse de mouillage et la dissipation visqueuse dans le coin d'eau.

L'adsorption de tensio-actifs aux interfaces permet donc de changer la mouillabilité du solide à l'équilibre, mais également de diminuer la vitesse de mouillage de façon très spécifique. Par ailleurs un tensio-actif cationique permet d'obtenir des vitesses de mouillages nettement plus importantes qu'un tensio-actif anionique. De plus, le tensio-actif anionique a un effet sur la vitesse et la mouillabilité à partir de concentrations beaucoup plus faibles que le tensio-actif cationique.

L'adsorption du tensio-actif aux interfaces peut également changer la manière dont le mouillage s'effectue.

L'ajout de tensio-actif dans l'eau change drastiquement les conditions de mouillage de l'huile sur le verre. En effet, la capacité des tensio-actifs à s'adsorber aux interfaces eau/huile et eau/verre impactent ce mouillage. On peut le constater en étudiant l'angle de contact de l'huile sur le verre à l'équilibre, ainsi que sur la vitesse de mouillage. Ces deux mesures caractérisent la mouillabilité de la surface à l'huile et sont toutes deux impactées par la concentration et la nature du tensio-actif.

L'étude de l'angle de contact d'équilibre en présence du SDS est peu reproductible dans le cas du verre borosilicate. Cependant, nous avons pu constater avec le TTAB que la mesure de la vitesse de mouillage ainsi que de l'angle de contact à l'équilibre sont parfois contradictoires. Ces mesures se font à des vitesses de ligne de contact complètement différentes. La mouillabilité du verre peut donc se révéler différente en fonction du temps laissé aux tensio-actifs pour se réorganiser.

La vitesse de mouillage peut varier de plusieurs décades en fonction de la concentration et de la nature du tensio-actif et elle reste inférieure à la vitesse prédite par la loi de Cox-Voinov, à l'exception d'une gamme restreinte de concentration en TTAB. La présence de tensio-actifs ralentit en effet le déplacement de cette ligne de contact. Cependant, sur la gamme de concentration où le contact huile/verre est parfaitement circulaire, la vitesse mesurée expérimentalement est de l'ordre de grandeur de la vitesse prédite par la loi de Cox-Voinov malgré la présence de tensio-actifs en solution et aux interfaces. D'une manière générale, les vitesses de mouillage sont globalement supérieures avec un tensio-actif cationique.

Conclusion générale

Au cours de cette thèse, nous avons mis au point un montage expérimental nous permettant d'étudier un film d'eau intercalé entre une goutte d'huile et une surface en verre, en présence de sel et/ou de tensio-actifs. L'approche de la goutte immergée dans l'eau vers le solide déforme l'interface eau/huile, et piège ainsi un film d'eau sous la forme d'un dimple.

Cette structure hors-équilibre draine jusqu'à atteindre un équilibre : un mouillage de l'huile sur le verre ou bien un film d'eau intercalé d'épaisseur homogène et stable.

Dans le cas où le film est stable, nous avons montré que son épaisseur est fixée par une égalité entre la suppression de la goutte et les interactions électrostatiques, les interfaces verre/eau et huile/eau étant fortement chargées dans le système expérimental choisi. Ainsi, en connaissant la pression dans la goutte, il est possible de mesurer les variations de la pression de disjonction dans le film à l'équilibre en fonction de l'épaisseur du film d'eau. Cette pression de disjonction varie de façon attendue avec la force ionique dans l'eau, c'est-à-dire qu'à une suppression de goutte donnée une augmentation de la concentration de sel induit une diminution de l'épaisseur du film.

Dans un deuxième temps, nous avons étudié le drainage du film d'eau. Nous avons montré par nos mesures, en accord avec les résultats de la littérature, qu'en présence de traces d'impuretés tensio-actives la condition classique d'égalité des contraintes visqueuses à une interface liquide n'est pas retrouvée à l'interface eau/huile. Les effets Marangoni induits par les gradients de concentration des impuretés tensio-actives suffisent en effet pour entraîner une vitesse à l'interface nulle voire opposée à l'écoulement moyen. En contrôlant la quantité et la nature des tensioactifs, nous avons relié l'amplitude de cet effet Marangoni à la cinétique d'échange du tensioactif entre l'interface et la solution.

Nous avons par ailleurs étudié l'évolution temporelle du profil d'épaisseur du film d'eau. Dans le cas d'un film d'eau salée, nous avons pu mettre en évidence trois régimes qui nous permettent de décrire l'évolution temporelle du film intercalé. Le premier régime est décrit entièrement par la pression capillaire ainsi que la dissipation visqueuse. Les épaisseurs au col mince ainsi qu'au centre sont décrites par des lois de puissance, déjà établies dans la littérature. Seuls les préfacteurs numériques diffèrent de ceux des lois de la littérature dans la mesure où ils dépendent des hypothèses réalisées pour établir les modèles. Le second et le troisième régime sont décrits par des lois de décroissance exponentielle. Pour la première fois nous avons pu décrire quantitativement ces régimes dans lesquels la pression de disjonction joue un rôle majeur. Le second régime est mixte et caractérisé par un col mince quasiment à l'équilibre, qui conduit à une égalité entre la pression capillaire de la goutte et la pression de disjonction dans le film, tandis que le film au centre du dimple est encore assez épais pour ne considérer que la pression capillaire. Dans le troisième régime, le film est suffisamment mince et plat pour être décrit uniquement par la pression de disjonction et la dissipation visqueuse. Les lois analytiques que nous avons obtenues sont en excellent accord avec les résultats expérimentaux. De plus, ces lois nous permettent de découpler les effets des pressions des effets des paramètres géométriques.

En présence de tensio-actifs ioniques à une concentration inférieure à la concentration micellaire critique, nous avons pu mettre en évidence que les deux premiers régimes sont conservés. A une concentration supérieure à la concentration micellaire critique, nous observons aux très faibles épaisseurs un effondrement de l'ensemble du col mince. Une poche d'eau reste piégée au centre du dimple et continue de drainer à travers un col plat qui s'est élargi. Nous avons attribué une porosité à ce col et modélisé le drainage par la loi de Darcy. Nous avons pu estimer la perméabilité du col mince qui est très faible.

Nous nous sommes également intéressés au cas du mouillage de la goutte d'huile sur le verre en présence d'une solution aqueuse de tensio-actif ionique. Nous avons constaté que la nature du mouillage dépend de la nature et de la concentration du tensio-actif. Ainsi pour un tensio-actif cationique, nous avons constaté pour une certaine gamme de concentration un mouillage par contact parfaitement circulaire. La ligne de contact ne semble pas accrocher à l'interface solide, ce qui suggère la présence d'une monocouche de tensio-actif adsorbée à l'interface eau/verre. Dans le cas du tensio-actif anionique, le mouillage s'effectue toujours en digitation, phénomène très certainement lié à l'adsorption hétérogène du tensio-actif à l'interface solide. A l'issue d'un mouillage en digitation, de nombreuses traces d'eau restent sur la surface en verre,

CONCLUSION

contrairement à un mouillage parfaitement circulaire, où aucune trace n'est visible au microscope. Dans ces deux cas, à l'exception du mouillage parfaitement circulaire avec du tensio-actif cationique, les vitesses de mouillages sont inférieures aux vitesses prédites par l'hydrodynamique, ce qui montre que la dynamique des tensio-actifs joue un rôle important sur la cinétique de mouillage. Pour le tensio-actif cationique, dans la gamme de concentration où le contact est circulaire, la dynamique de mouillage ne tient pas compte de la présence de tensio-actif en solution ou aux interfaces : tout se passe comme si ce mouillage s'effectuait en leur absence. D'une manière générale, il reste encore à comprendre pourquoi les tensio-actifs ralentissent le mouillage.

Cinquième partie

Annexes

1 Calcul de la concentration en HCO_3^-

On considère la réaction de contrôle :



Le couple acido-basique CO_2/HCO_3^- présente un pKa de 6.4. Le pH de l'eau distillée en contact avec l'atmosphère est de 5.5. Au vu du pH on fait l'hypothèse que la dissociation de l'eau est négligeable par rapport à la réaction de contrôle ($[OH^-] = 10^{-7} mol.L^{-1}$ et $[H_3O^+] = 10^{-7} mol.L^{-1}$).

A l'état initial, on note la concentration en CO_2 dissous initiale c_0 . On note x la quantité molaire de CO_2 dissous consommé pour former du HCO_3^- . A l'équilibre, on a donc : $[CO_2] = c_0 - x$, $[H_3O^+] = x$ et $[HCO_3^-] = x$.

Par définition du pKa, on a : $pH = pKa + \log \frac{[HCO_3^-]}{[CO_2]}$. D'où :

$$\sqrt{c_0} = \sqrt{Ka} 10^{(pKa - pH)} \quad (98)$$

Par ailleurs, l'équilibre de l'équation 97 se traduit par : $Ka = \frac{x^2}{c_0}$. Soit :

$$x = \sqrt{Kc_0} \quad (99)$$

On déduit des relations 98 et 99 : $[HCO_3^-] = 3 \cdot 10^{-6} mol.L^{-1}$. Par ailleurs, on vérifie que $[H_3O^+] = 3 \cdot 10^{-6} mol.L^{-1}$ correspond à un pH de 5.5 et que $[H_3O^+] \gg 10^{-7} mol.L^{-1}$.

2 Expression du débit au col mince

Le flux au col mince peut être explicité grâce à l'équation de conservation de la masse :

$$\frac{1}{r} \frac{\partial (rv_r)}{\partial r} + \frac{\partial v_z}{\partial z} = 0 \quad (100)$$

L'intégration sur z de cette équation, avec $q(r, t) = \int_0^h v_r(z, r, t) dz$ le débit local et $v_z = \frac{\partial h}{\partial t}$, donne :

$$\frac{1}{r} \frac{\partial rq(r)}{\partial r} + \frac{\partial h(r, t)}{\partial t} = 0 \quad (101)$$

On intègre sur r dans un second temps en notant $\frac{\partial h(r, t)}{\partial t} = \dot{h}(r, t)$:

$$\int_0^r \left(\frac{1}{r'} \frac{\partial}{\partial r'} (r' q(r')) + \dot{h}(r') \right) 2\pi r' dr' = 0$$

La fonction $h(r, t)$ peut être approximée au premier ordre à une fonction parabolique, du centre jusqu'au col mince : $h(r, t) = h_0(t) \left(1 - \left(\frac{r}{r_d} \right)^2 \right)$. Donc $\dot{h}(r) = \dot{h}_0(t) \left(1 - \left(\frac{r}{r_d} \right)^2 \right)$ si r_d est constant au cours du temps. L'explicitation de l'intégrale précédente donne :

$$rq(r, t) + \frac{\dot{h}_0(t)r^2}{2} \left(1 - \frac{1}{2} \left(\frac{r}{r_d} \right)^2 \right) = 0$$

On obtient ainsi une relation entre le débit au col mince q_b , la vitesse d'amincissement du dimple $\dot{h}_0$ et le rayon du dimple r_d :

$$q_b(t) = -\frac{\dot{h}_0(t)r_d}{4} \quad (102)$$

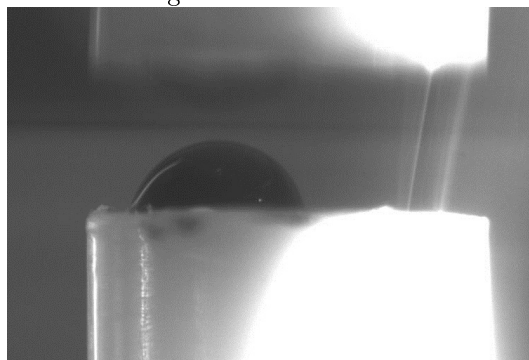
3 Expériences préliminaires avec des asphaltènes

Nous allons à présent nous intéresser à des problèmes pratiques plus proches de la pétrochimie. Les expériences présentées ci-dessous permettent d'avoir des résultats préliminaires qui permettront de développer de nouveaux projets par la suite. Nous nous concentrons sur une goutte de toluène/asphaltènes dans un bain d'eau, ainsi que sur une goutte de dodécane dans un bain d'eau mis en contact avec du pétrole brut. Nous ferons varier le paramètre de la salinité pour voir son impact sur la stabilité du système.

3.1 En présence d'asphaltènes dans une goutte de toluène

Une solution d'asphaltènes dans le toluène est préalablement préparée. Les asphaltènes issus du brut "Joslyn" sont mélangés au toluène à température ambiante à hauteur d'une concentration de 2% massique. La solution obtenue est noire (cf Figure 129).

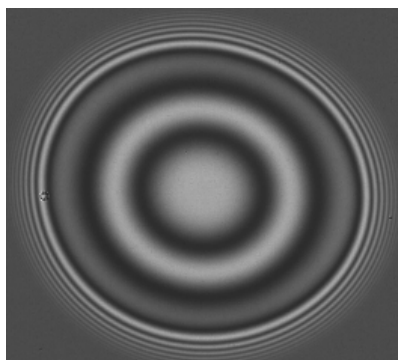
FIGURE 129 : Profil de la goutte de toluène contenant des asphaltènes



Le risque d'avoir une goutte noire serait d'avoir une forte absorption de la lumière incidente, et que la figure d'interférence ne soit plus analysable. Nous vérifions ce point dans la section suivante.

3.1.1 Système présentant un bon contraste

FIGURE 130 : Figure d'interférences d'un film d'eau intercalé entre une goutte de toluène contenant des asphaltènes et le verre



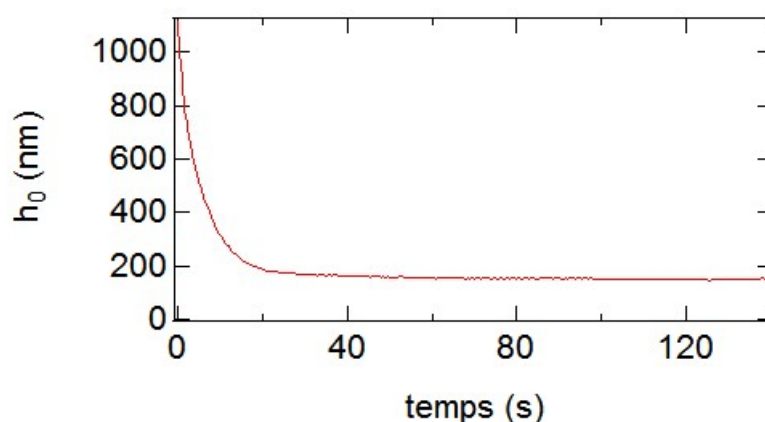
Nous vérifions que les figures d'interférences issues de la réflexion d'une onde monochromatique sur un film d'eau intercalé entre une goutte de toluène contenant des asphaltènes et le verre présente un contraste suffisant pour analyser l'épaisseur du film d'eau (cf Figure 130). Le contraste mesuré sur ces

figures d'interférences est d'environ $\Gamma \sim 0.5$, du même ordre de grandeur voire meilleur que pour une goutte de dodécane. La couleur noire de la goutte d'huile n'est donc pas un obstacle pour effectuer une étude.

Nous étudions l'approche d'une goutte de toluène contenant 1% d'asphaltènes massique immergée dans un bain d'eau vers une surface solide.

3.1.2 Cas d'un film d'eau déionisé

FIGURE 131 : Evolution temporelle du centre d'un film d'eau déionisée entre une goutte de toluène/asphaltènes et une surface en verre



Nous nous sommes intéressés à la stabilité d'un film d'eau déionisée entre une goutte de toluène/asphaltènes et du verre. Expérimentalement, nous constatons que le système est très stable (cf Figure 131). Un film d'eau d'environ 150 nanomètres est en effet formé ($\lambda_D \sim 190 \text{ nm}$). Pour une telle épaisseur, la stabilisation est forcément électrostatique.

Nous avons laissé la goutte vieillir dans l'eau déionisée pendant plus de 3H, puis nous avons recommencé l'expérience de drainage. Il s'avère que le film stabilise toujours aux alentours de 150 nm. Le vieillissement de la goutte ne permet donc pas de changer notablement le potentiel de surface à l'interface eau/huile.

Nous n'avons malheureusement pas pu mener d'expériences avec des vieillissements plus longs (de l'ordre de 24 ou 48H) dans la mesure où le volume de la goutte n'est pas stable au cours d'un cycle jour/nuit. En effet, une variation de quelques degrés dans la salle d'expérimentation entraîne une variation de volume de l'ordre de quelques microlitres, ce qui est suffisant pour que la goutte d'huile soit réadsorbée dans le tube. L'idéal serait de travailler dans une pièce à température contrôlée, ou alors d'installer un dispositif connecté aux tubes permettant d'assurer une pression constante dans la goutte.

La stabilisation du film d'eau étant électrostatique, nous étudions à présent le cas d'une solution aqueuse de NaCl.

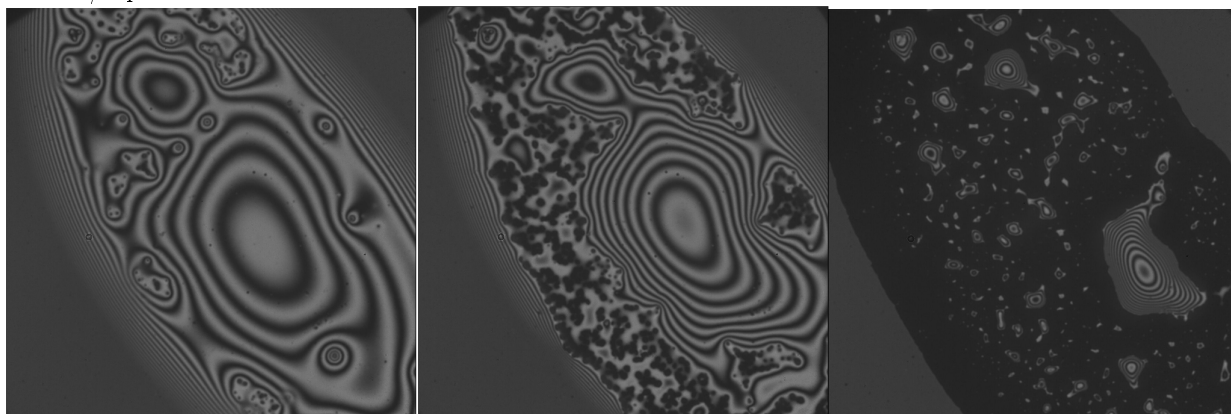
3.1.3 Cas d'un film d'une solution aqueuse de NaCl

Nous étudions à présent le cas d'une solution salée $[NaCl] = 10^{-1} \text{ mol/L}$. Nous pouvons constater que le film d'eau est instable : un mouillage de l'huile sur le verre est observé (cf Figure 132). En effet, avec une telle concentration en sel, la longueur de Debye est très faible ($\lambda_D = 1 \text{ nm}$) et permet un rapprochement nanométrique des deux interfaces. Les asphaltènes contenues dans le toluène étant en

partie actives interfacialement, les agrégats créés peuvent entrer en contact avec le verre. On peut donc faire l'hypothèse que les agrégats d'asphaltènes en surface de la goutte sont à l'origine des contacts huile/verre.

On peut voir sur la Figure 132 que ce mouillage s'effectue de manière simultanée sur de multiples zones de contacts.

FIGURE 132 : Images d'un film de solution aqueuse NaCl de 0.1 mol/L intercalé entre une goutte de toluène/asphaltènes et du verre : vue de dessus



de gauche à droite : $t = 1.5\text{ s}$, $t = 5.5\text{ s}$, et $t = 243\text{ s}$

On calcule la vitesse de mouillage d'un de ces contacts, on trouve une vitesse d'environ $v \sim 1.4\text{ }\mu\text{m/s}$. Cette vitesse de propagation est très lente et justifie que le mouillage s'effectue essentiellement par la nucléation de nouveaux contacts huile/verre.

Ainsi la présence d'asphaltènes dans la goutte de toluène impacte le mouillage de l'huile sur le verre. Tandis que le film pourrait être stabilisé à une épaisseur de quelques nanomètres, ce dernier démouille. De plus, le mouillage habituellement observé en présence d'impuretés non contrôlé n'est pas du tout observé ici. Au lieu d'une zone de contact quasi-unique s'étendant à une vitesse de l'ordre de 0.5 mm/s , nous observons de multiples zones de contact s'étendant à des vitesses très lentes (environ $1\text{ }\mu\text{m/s}$). Ce type de mouillage laisse de nombreuses traces d'eau sur le verre (cf Figure 132).

Pour des solutions salées, le mouillage est favorisé, et ce dernier se caractérise notamment par de nombreux points de nucléation du contact verre/huile et une très faible vitesse de propagation. Nous allons à présent étudier l'impact de molécules issues du pétrole brut et solubles dans l'eau sur la stabilité du système.

3.2 En présence d'eau contactée avec du brut

Nous étudions à présent l'impact de molécules issues du pétrole brut dans la solution aqueuse. Nous présentons tout d'abord le protocole opératoire de la préparation de la solution aqueuse.

3.2.1 Protocole opératoire de mise en contact

Du NaCl solide est tout d'abord mélangé à de l'eau déionisée. Deux solutions distinctes sont préparées : une d'eau "douce" à 2g/L soit $3.4 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$, et une d'eau "salée" à 167g/L soit 2.88 mol.L^{-1} . Une fois cette solution aqueuse obtenue, on met en contact cette eau avec du brut à 50°C. Le mélange est réalisé à masse égale pour l'huile et l'eau, 200g de chaque. Le tout est agité manuellement pendant 1 minute. Ensuite, le mélange est stocké minimum 2 jours à 50°C.

Pour récupérer la solution aqueuse de cette émulsion super stable (stable sur plusieurs mois), la solution est passée à la centrifugeuse à 4700 tours par minute. L'eau est prélevée.

Les solutions aqueuses ainsi obtenues ont une très légère coloration jaune et présentent une odeur. Ces deux constats prouvent que des molécules sont bien passées du brut à la solution aqueuse. Nous avons mesuré par ailleurs le pH des solutions "eau douce" et "eau salée" étudiées :

$$\text{pH (eau douce)}=5$$

$$\text{pH (eau salée)}=6.5$$

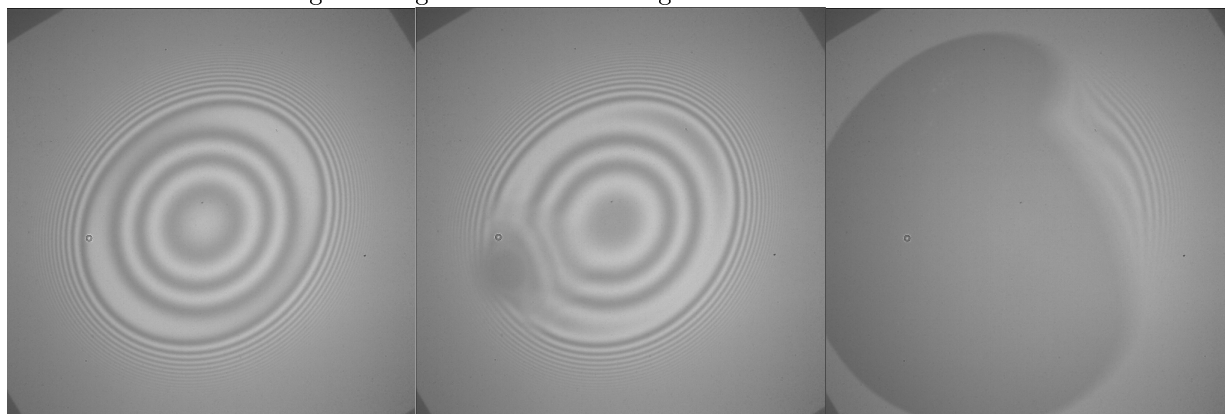
Le pH de la solution "eau douce" n'est pas différent de celui d'une eau déionisée : les espèces passées en solution n'ont donc pas modifié le pH. En revanche la solution "eau salée" est plus basique qu'une eau déionisée, des espèces basiques sont donc passées en solution aqueuse.

Nous étudions à présent la stabilité de ces deux systèmes.

3.2.2 Stabilité du système en fonction de la salinité

Nous approchons une goutte de dodécane immergée dans l'une des solutions aqueuses vers une surface en verre. Nous constatons que l'immersion dans la solution "eau salée" entraîne le mouillage de l'huile sur le verre (cf Figure133), dont la vitesse est d'environ $50 \mu\text{m/s}$.

FIGURE 133 : Mouillage d'une goutte d'huile immergée dans une solution salée d'eau contactée



de gauche à droite : $t = 1.5 \text{ s}$, $t = 2.0 \text{ s}$, $t = 2.5 \text{ s}$

Ce mouillage pourrait être dû à une impureté. Nous notons par ailleurs que l'eau présentant un pH de 6.5, le potentiel de surface du verre doit être légèrement élevé en valeur absolue, que pour un pH à 5. La stabilisation électrostatique du film doit donc être facilitée à concentration en sel égale.

En revanche, avec l'eau contactée "eau douce", le film d'eau se stabilise à une épaisseur de 30 nm. La longueur de Debye pour cette solution est au maximum de 1.7 nm. Les molécules issues du brut pouvant être ionisées, cette valeur est probablement plus faible en réalité. Cette épaisseur est du même ordre de grandeur que les films stables de solutions de NaCl à 10^{-1} ou 10^{-2} mol/L . De plus, nous n'avons pas constaté de phénomène de stratification.

Il est probable que la stabilisation soit d'origine stérique.

Ces résultats sont préliminaires et nécessiteraient des expériences supplémentaires pour être sûr de la stabilité ou non stabilité de ces systèmes. Nos observations ne permettent pas d'affirmer que la stabilité du système et le mouillage de l'huile sur le verre sont impactés par la présence de molécules issues du brut dans la solution aqueuse.

References

- [1] Derek Y. C. Chan, Evert Klaseboer, and Rogerio Manica. Film drainage and coalescence between deformable drops and bubbles. *Soft Matter*, 7(6):2235–2264, 2011.
- [2] Tatiana D. Dimitrova, Fernando Leal-Calderon, Theodor D. Gurkov, and Bruce Campbell. Disjoining Pressure vs Thickness Isotherms of Thin Emulsion Films Stabilized by Proteins. *Langmuir*, 17(26):8069–8077, 2001.
- [3] Stubenrauch, Cosima and von Klitzing, Regine. Disjoining pressure in thin liquid foam and emulsion films new concepts and perspectives. *J. Phys.: Condes. Matter*, 15:R1197–R1232, 2003.
- [4] Lucy Y. Clasohm, Jason N. Connor, Olga I. Vinogradova, and Roger G. Horn. The Wimple - Rippled Deformation of a Fluid Drop Caused by Hydrodynamic and Surface Forces during Thin Film Drainage. *Langmuir*, 21(18):8243–8249, August 2005.
- [5] Jason N. Connor and Roger G. Horn. The influence of surface forces on thin film drainage between a fluid drop and a flat solid. *Faraday Discussions*, 123:193–206, January 2003.
- [6] D. G. Goodall, G. W. Stevens, D. Beaglehole, and M. L. Gee. Imaging Ellipsometry/Reflectometry for Profiling the Shape of a Deformable Droplet as It Approaches an Interface. *Langmuir*, 15(13):4579–4583, 1999.
- [7] Chor Sing Tan, Michelle L. Gee, and Geoffrey W. Stevens. Optically profiling a draining aqueous film confined between an oil droplet and a solid surface: effect of nonionic surfactants. *Langmuir*, 19(19):7911–7918, September 2003.
- [8] Morrow, NR and Buckley, JS. Improved Oil Recovery by low salinity waterflooding.pdf. *Journal of Petroleum Technology*, 63(5):106–112, 2011.
- [9] Frieder Mugele, Bijoyendra Bera, Andrea Cavalli, Igor Siretanu, Armando Maestro, Michel Duits, Martien Cohen-Stuart, Dirk van den Ende, Isabella Stocker, and Ian Collins. Ion adsorption-induced wetting transition in oil-water-mineral systems. *Scientific Reports*, 5(1), September 2015.
- [10] Ramez A. Nasralla and Hisham A. Nasr-El-Din. Impact of cation type and concentration in injected brine on oil recovery in sandstone reservoirs. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 122:384–395, October 2014.
- [11] Nasralla, RA and Nasr-El-Din, HA. Double-Layer Expansion: Is It a Primary Mechanism of Improved Oil Recovery by Low-Salinity Waterflooding? *SPE Reservoir Evaluation & Engineering*, 17:49–59, 2014.
- [12] Buckley, JS, Liu, Y, Xie, X, and Morrow, NR. asphaltene and crude oil wetting-the effect of crude oil composition.pdf. *SPE Journal*, 2:107–119, 1997.
- [13] Hall, AC, Collins, SH, and Melrose, JC. Stability of Aqueous wetting films in Athabasca Tar sands. *SPE Journal*, 23(2):249–258, 1983.
- [14] Buckley, JS, Takamura, K, and Morrow, NR. Influence of electrical surface charges on the wetting properties of crude oil.pdf. *SPE Reservoir Engineering*, 4:332–340, 1989.
- [15] Derek Y. C. Chan, Evert Klaseboer, and Rogerio Manica. Dynamic deformations and forces in soft matter. *Soft Matter*, 5(15):2858, 2009.
- [16] Derek Y. C. Chan, Evert Klaseboer, and Rogerio Manica. Dynamic interactions between deformable drops in the Hele Shaw geometry. *Soft Matter*, 6(8):1809, 2010.
- [17] Rogerio Manica, Jason N. Connor, Raymond R. Dagastine, Steven L. Carnie, Roger G. Horn, and Derek Y. C. Chan. Hydrodynamic forces involving deformable interfaces at nanometer separations. *Physics of Fluids*, 20(3):032101, 2008.

- [18] Jason N. Connor and Roger G. Horn. Measurement of Aqueous Film Thickness between Charged Mercury and Mica Surfaces: A Direct Experimental Probe of the Poisson Boltzmann Distribution. *Langmuir*, 17(23):7194–7197, November 2001.
- [19] D. G. Goodall, M. L. Gee, and G. W. Stevens. Effect of Surfactant on the Drainage of an Aqueous Film between an Oil Droplet Approaching a Hydrophobic Solid Surface. *Langmuir*, 17(13):3784–3787, 2001.
- [20] Dianna G. Goodall, Michelle L. Gee, and 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):4729–4735, 2002.
- [21] Stanley P. Frankel and Karol J. Mysels. On the Dimpling during the approach of two interfaces. *The Journal of Physical Chemistry*, 66(1):190–191, January 1962.
- [22] Rakesh K. Jain and Ivan B. Ivanov. Thinning and rupture of ring-shaped films. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 2: Molecular and Chemical Physics*, 76:250–266, 1980.
- [23] D. Hewitt, D. Fornasiero, J. Ralston, and L. R. Fisher. Aqueous film drainage at the quartz/water/air interface. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions*, 89(5):817–822, 1993.
- [24] J. Blass, O. Kohler, M. Fingerle, C. Muller, and C. Ziegler. Properties and characteristics of wet (HF) and dry (RIE) etched borosilicate glass: Properties and characteristics of wet and dry etched borosilicate glass. *Physica Status Solidi (a)*, 210(5):988–993, May 2013.
- [25] Yongan Gu and Dongqing Li. The zeta-Potential of Glass Surface in Contact with Aqueous Solutions. *Journal of Colloid and Interface Science*, 226(2):328–339, June 2000.
- [26] Kevin Roger and Bernard Cabane. Why Are Hydrophobic/Water Interfaces Negatively Charged? *Angewandte Chemie International Edition*, 51(23):5625–5628, June 2012.
- [27] K. G. Marinova, R. G. Alargova, N. D. Denkov, O. D. Velez, D. N. Petsev, I. B. Ivanov, and R. P. Borwankar. Charging of oil-water interfaces due to spontaneous adsorption of hydroxyl ions. *Langmuir*, 12(8):2045–2051, 1996.
- [28] Hsu, Jyh-Ping. *Interfacial forces and fields. Theory and Applications*, volume 85. Hsu, Jyh-Ping, New-York, marcel dekker edition, 1999.
- [29] V. Bergeron and C. J. Radke. Equilibrium measurements of oscillatory disjoining pressures in aqueous foam films. *Langmuir*, 8(12):3020–3026, 1992.
- [30] Israelachvili, J. *Intermolecular and Surface Forces*. Academic Press, San Diego (USA), 3 edition, 2011.
- [31] Andrew C. Lam and Robert S. Schechter. A note on the transition region connecting thin to thick liquid films. *Journal of colloid and interface science*, 146(1):206–214, 1991.
- [32] Mysels, K.J. and Jones, M. Direct Measurement of variation of double layer repulsion with distance. *Discussions of the Faraday Society*, 42:42, 1966.
- [33] Peter A. Kralchevsky and Nikolai D. Denkov. Analytical expression for the oscillatory structural surface force. *Chemical Physics Letters*, 240(4):385–392, 1995.
- [34] A. D. Nikolov and D. T. Wasan. Ordered micelle structuring in thin films formed from anionic surfactant solutions: I. Experimental. *Journal of colloid and interface science*, 133(1):1–12, 1989.
- [35] J. L. Parker, P. Richetti, P. Kekicheff, and S. Sarman. Direct measurement of structural forces in a supermolecular fluid. *Physical review letters*, 68(12):1955, 1992.
- [36] P. Richetti and P. Kekicheff. Direct measurement of depletion and structural forces in a micellar system. *Physical review letters*, 68(12):1951, 1992.

-
- [37] B. H. Bijsterbosch. Characterization of silica surfaces by adsorption from solution. Investigations into the mechanism of adsorption of cationic surfactants. *Journal of Colloid and Interface Science*, 47(1):186–198, 1974.
- [38] T. Barr, J. Oliver, and W. V. Stubbings. The determination of surface active agents in solution. *Journal of the Society of Chemical Industry*, 67(2):45–48, 1948.
- [39] Marcel R. Bohmer and Luuk K. Koopal. Adsorption of ionic surfactants on constant charge surfaces. Analysis based on a self-consistent field lattice model. *Langmuir*, 8(6):1594–1602, 1992.
- [40] Marcel R. Bohmer and Luuk K. Koopal. Adsorption of ionic surfactants on variable-charge surfaces. 1. Charge effects and structure of the adsorbed layer. *Langmuir*, 8(11):2649–2659, 1992.
- [41] Marcel R. Bohmer and Luuk K. Koopal. Adsorption of ionic surfactants on variable-charge surfaces. 2. Molecular architecture and structure of the adsorbed layer. *Langmuir*, 8(11):2660–2665, 1992.
- [42] Alexey Kabalnov. Monolayer Frustration Contributions to Surface and Interfacial Tensions: Explanation of Surfactant Superspreading. *Langmuir*, 16(6):2595–2603, March 2000.
- [43] Simeon D. Stoyanov, Heinz Rehage, and Vesselin N. Paunov. Novel Surface Tension Isotherm for Surfactants Based on Local Density Functional Theory. *Physical Review Letters*, 91(8), August 2003.
- [44] Catherine D. Taylor, Dimitrina S. Valkovska, and Colin D. Bain. A simple and rapid method for the determination of the surface equations of state and adsorption isotherms for efficient surfactants. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 5(21):4885, 2003.
- [45] J. M. Cases, F. Villieras, L. J. Michot, and J. L. Bersillon. Long chain ionic surfactants: the understanding of adsorption mechanisms from the resolution of adsorption isotherms. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 205(1):85–99, 2002.
- [46] Jean-Maurice Cases, Jerzy Mielczarski, Ella Mielczarska, Laurent J. Michot, Frederic Villieras, and Fabien Thomas. Ionic surfactants adsorption on heterogeneous surfaces. *Comptes Rendus Geoscience*, 334(9):675–688, 2002.
- [47] Cases J.M., Villieras F. Thermodynamic model of ionic and nonionic surfactants adsorption-abstraction on heterogeneous surfaces.pdf. *Langmuir*, 8:1251–1264, 1992.
- [48] Suzanne Giasson, Tonya L. Kuhl, and Jacob N. Israelachvili. Adsorption and interaction forces of micellar and microemulsion solutions in ultrathin films. *Langmuir*, 14(4):891–898, 1998.
- [49] Li, Pengxiang and Ishiguro, Munehide. Adsorption of Anionic Surfactant (sodium dodecyl sulfate) on silica. *Soil Science and Plant Nutrition*, 62(3):223–229, 2016.
- [50] Jerzy A. Mielczarski, Jean M. Cases, and Odile Barres. In Situ Infrared Characterization of Surface Products of Interaction of an Aqueous Xanthate Solution with Chalcopyrite, Tetrahedrite, and Tennantite. *Journal of colloid and interface science*, 178(2):740–748, 1996.
- [51] Poirier J.E., Cases J.M. Anionic surfactant adsorption onto silicate minerals - the role of the cations.pdf. *Colloids and Surfaces*, 55:333–344, 1991.
- [52] Rupprecht, H. Bonding of Ionogenic Tensides on Surface-Modified Pyrogenic silicic acid. *Kolloid-Zeitschrift and Zeitschrift fur Polymere*, 249:1127, 1971.
- [53] Fredrik Tiberg and Thomas Ederth. Interfacial properties of nonionic surfactants and decane : surfactant microemulsions at the silica-water interface. An ellipsometry and surface force study. *The Journal of Physical Chemistry B*, 104(41):9689–9695, October 2000.
- [54] S. Ahualli, G. R. Iglesias, W. Wachter, M. Dulle, D. Minami, and O. Glatter. Adsorption of Anionic and Cationic Surfactants on Anionic Colloids: Supercharging and Destabilization. *Langmuir*, 27(15):9182–9192, August 2011.

- [55] Jean-Maurice Cases. Natural minerals and divided solids: methodology for understanding surface phenomena related to industrial uses and environmental problems. *Comptes Rendus Geoscience*, 334(9):585–596, 2002.
- [56] R. Atkin, V. S. J. Craig, and S. Biggs. Adsorption Kinetics and Structural Arrangements of Cationic Surfactants on Silica Surfaces. *Langmuir*, 16(24):9374–9380, November 2000.
- [57] Jose Antonio Alves Junior and Joao Baptista Baldo. The Behavior of Zeta Potential of Silica Suspensions. *New Journal of Glass and Ceramics*, 04(02):29–37, 2014.
- [58] Marek Kosmulski. Positive electrokinetic charge of silica in the presence of chlorides. *Journal of colloid and interface science*, 208(2):543–545, 1998.
- [59] M. L. Gee, D. G. Goodall, and G. W. Stevens. Imaging of Droplet Profiles During Drainage of a Film Between a Droplet and an Interface. *Oil & Gas Science and Technology*, 56(1):33–40, January 2001.
- [60] B. Bera, M. H. G. Duits, M. A. Cohen Stuart, D. van den Ende, and F. Mugele. Surfactant induced autophobing. *Soft Matter*, 12(20):4562–4571, 2016.
- [61] Aaron Dorr and Steffen Hardt. Line tension and reduction of apparent contact angle associated with electric double layers. *Physics of Fluids*, 26(8):082105, August 2014.
- [62] D. Kosior, J. Zawala, A. Niecikowska, and K. Malysa. Influence of non-ionic and ionic surfactants on kinetics of the bubble attachment to hydrophilic and hydrophobic solids. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 470:333–341, April 2015.
- [63] A. J. B. Milne, J. A. W. Elliott, and A. Amirfazli. Contact angles of surfactant solutions on heterogeneous surfaces. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 17(8):5574–5585, 2015.
- [64] Jun-Yue Zhu, Yuan-Yuan Duan, Xiao-Dong Wang, and Qi Min. Forced Wetting Dynamics of Sodium Dodecyl Sulfate Glycerol Solution on Solid Substrates. *International Journal of Thermophysics*, 34(12):2286–2296, December 2013.
- [65] Alex Nikolov and Darsh Wasan. Current opinion in superspreading mechanisms. *Advances in Colloid and Interface Science*, 222:517–529, August 2015.
- [66] Jeffrey Penfold, Robert K. Thomas, Peixun Li, Hui Xu, Ian M. Tucker, Jordan T. Petkov, and Devinderjit S. Sivia. Multivalent counterion induced surfactant multilayer formation at hydrophobic and hydrophilic solid/solution interfaces. *Langmuir*, 31(24):6773–6781, June 2015.
- [67] C.-Y. Lin and J. C. Slattey. Thinning of a liquid film as a small drop or bubble approaches a solid plane. *AIChE Journal*, 28(1):147–156, 1982.
- [68] E. Klaseboer, J.Ph. Chevaillier, C. Gourdon, and O. Masbernat. Film Drainage between Colliding Drops at Constant Approach Velocity: Experiments and Modeling. *Journal of Colloid and Interface Science*, 229(1):274–285, September 2000.
- [69] Ofer Manor, Ivan U. Vakarelski, Xiaosong Tang, Sean J. O Shea, Geoffrey W. Stevens, Franz Grieser, Raymond R. Dagastine, and Derek Y. C. Chan. Hydrodynamic Boundary Conditions and Dynamic Forces between Bubbles and Surfaces. *Physical Review Letters*, 101(2), July 2008.
- [70] Stanley Hartland and John D. Robinson. A model for an axisymmetric dimpled draining film. *Journal of Colloid and Interface Science*, 60(1):72–81, 1977.
- [71] Dimitr Stanchev Dimitrov and Ivan Boyanov Ivanov. Hydrodynamics of thin liquid films. On the rate of thinning of microscopic films with deformable interfaces. *Journal of Colloid and Interface Science*, 64(1):97–106, 1978.
- [72] Elisabet Fuguat, Clara Rafols, Marti Roses, and Elisabeth Bosch. Critical micelle concentration of surfactants in aqueous buffered and unbuffered systems. *Analytica Chimica Acta*, 548(1-2):95–100, August 2005.

-
- [73] Gorski, N. and Kalus, J. Temperature dependence of the sizes of tetradecyltrimethylammonium bromide micelles in aqueous solutions.pdf. *Langmuir*, 17:4211–4215, 2001.
 - [74] Jurij Lah, Ciril Pohar, and Gorazd Vesnaver. Calorimetric Study of the Micellization of Alkylpyridinium and Alkyltrimethylammonium Bromides in Water. *The Journal of Physical Chemistry B*, 104(11):2522–2526, March 2000.
 - [75] Mosquera, V., del Rio, J.M., Attwood, D., Garcia, M., Jones, M., Prieto, G., Suarez, M.J., and Sarmiento, F. A Study of the Aggregation Behavior of Hexyltrimethylammonium Bromide in Aqueous Solution.pdf. *Journal of Colloid and Interface Science*, 206:66, 1998.
 - [76] I.M. Umlong and K. Ismail. Micellization behaviour of sodium dodecyl sulfate in different electrolyte media. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 299(1-3):8–14, May 2007.
 - [77] Stoyan I. Karakashev, Klaus W. Stockelhuber, Roumen Tsekov, and Gert Heinrich. Bubble rubbing on solid surface: Experimental study. *Journal of Colloid and Interface Science*, 412:89–94, December 2013.
 - [78] Rogerio Manica and Derek Y. C. Chan. Drainage of the air-water-quartz film: experiments and theory. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 13(4):1434–1439, 2011.
 - [79] E. Verneuil, J. Clain, A. Buguin, and F. Brochard-Wyart. Formation of adhesive contacts: Spreading versus dewetting. *The European Physical Journal E - Soft Matter*, 10(4):345–353, April 2003.
 - [80] O. Theodoly, Z.-H. Huang, and M.-P. Valignat. New Modeling of Reflection Interference Contrast Microscopy Including Polarization and Numerical Aperture Effects: Application to Nanometric Distance Measurements and Object Profile Reconstruction. *Langmuir*, 26(3):1940–1948, February 2010.
 - [81] Gerardino D’Errico, Ornella Ortona, Luigi Paduano, and Vincenzo Vitagliano. Transport Properties of Aqueous Solutions of Alkyltrimethylammonium Bromide Surfactants. *Journal of Colloid and Interface Science*, 239(1):264–271, July 2001.
 - [82] G. Duplatre, M. F. Marques, and M. Miguel. Size of sodium dodecyl sulfate micelles in aqueous solutions as studied by positron annihilation lifetime spectroscopy. 1996.
 - [83] Wasan, D.T., Nikolov, A.D., Kralchevsky, P.A., and Ivanov, I.B. universality in film stratification due to colloid crystal formation.pdf. *Colloids and Surfaces*, (67):139–145, 1992.
 - [84] Stoyan I. Karakashev and Emil D. Manev. Hydrodynamics of thin liquid films: Retrospective and perspectives. *Advances in Colloid and Interface Science*, 222:398–412, August 2015.
 - [85] Klaseboer, E., Chevaillier, J.P., Gourdon, C., and Masbernat, O. Film drainage between colliding drops at constant approach velocity _experiments and Modeling. *Journal of Colloid and Interface Science*, 229:274–285, 2000.
 - [86] Geoffrey H. Kelsall, Shanyu Tang, Alec L. Smith, and Saruhan Yurdakul. Measurement of rise and electrophoretic velocities of gas bubbles. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions*, 92(20):3879–3885, 1996.
 - [87] Guyon, E., Hulin, J.P., and Petit, L. *Hydrodynamique physique*. Savoirs Actuels. Paris/Meudon, intereditions/editions du cnrs edition, 1991.
 - [88] de Gennes, Pierre-Gilles, Brochard-Wyart, Françoise, and Quere, David. *Gouttes, bulles, perles et ondes*. Paris, belin edition, 2002.
 - [89] Victor Starov. Static contact angle hysteresis on smooth, homogeneous solid substrates. *Colloid and Polymer Science*, 291(2):261–270, February 2013.
 - [90] N. V. Churaev. Wetting films and wetting. *Revue de Physique Appliquée*, 23(6):975–987, 1988.
 - [91] C. G. Pantano, D. B. Dove, and G. Y. Onoda. Glass surface analysis by Auger electron spectroscopy. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 19:41–53, 1975.

- [92] T. Stoebe, Randal M. Hill, Michael D. Ward, and H. Ted Davis. Enhanced spreading of aqueous films containing ionic surfactants on solid substrates. *Langmuir*, 13(26):7276–7281, 1997.
- [93] Cox, R.G. The dynamics of the spreading of liquids on a solid surface. Part 1. Viscous flow. *Journal of Fluid Mechanics*, 168:169–194, 1986.
- [94] Voinov, O.V. Hydrodynamics of wetting. *Fluid Dynamics*, 11:714–721, 1976.

Résumé

Les interactions entre les interfaces liquide/liquide et liquide/solide interviennent dans de nombreux domaines et procédés industriels. Cependant, ces interactions ont été très peu étudiées par le passé. Nous nous concentrons ici sur le drainage spontané de solutions aqueuses de sel ou de tensio-actifs pressées entre une goutte d'huile et une surface en verre. Expérimentalement, une goutte d'huile est immergée dans de l'eau et approchée d'une surface solide ; le film d'eau pressé résultant draine et adopte une forme "dimple" due au gradient de pression. Par la suite, le film d'eau relaxe vers son épaisseur uniforme d'équilibre. Les profils d'épaisseur spatio-temporels du film sont mesurés par microscopie d'interférences en réflexion. Nous avons étudié la dynamique de drainage ainsi que l'état d'équilibre du système en présence de sel et/ou de tensio-actifs. Tout d'abord, nous réalisons une description quantitative de l'ensemble de la dynamique de drainage. Trois régimes sont identifiés pour une solution aqueuse d'électrolyte : un régime dominé par la pression capillaire, un second mixte décrit par les pressions capillaire et de disjonction, et un troisième dominé par la pression de disjonction. Ces régimes sont modélisés dans le cadre de l'approximation de lubrification. En particulier, le rôle de la pression de disjonction est étudié avec précision dans la limite de la portée des interactions électrostatiques. Nous déduisons des lois analytiques simples permettant de décrire la dynamique de drainage, découplant ainsi les effets des pressions des effets géométriques. Par ailleurs, nous montrons que l'ajout de tensio-actifs ne modifie pas qualitativement les régimes de drainage, à l'exception de concentrations supérieures à la concentration micellaire critique. En effet, à de très faibles épaisseurs, l'huile mouille alors partiellement le solide, ralentissant ainsi le drainage de l'eau piégée au centre du dimple. Nous mesurons la condition aux limites à l'interface eau/huile. Nous confirmons ainsi l'effet Marangoni, mentionné dans la littérature, résultant du gradient de concentration d'espèces (impuretés ou tensio-actifs) adsorbés à l'interface. Nous montrons que l'interface eau/huile est en général de type solide et donc que la vitesse tangentielle est nulle à l'interface. Cependant, pour des concentrations faibles en espèces adsorbées, nous mettons en évidence pour la première fois un contre-courant à l'interface eau/huile résultant de l'approche de la goutte et d'une cinétique lente d'adsorption des tensio-actifs. Par la suite, nous nous concentrons sur l'état d'équilibre du système, soit par mouillage de l'huile sur le solide, soit par formation d'un film d'eau homogène stable. Dans le cas d'un film d'eau stable, l'équilibre résulte d'une égalité entre la surpression dans la goutte et la pression de disjonction du film. En variant le rayon de la goutte, nous montrons qu'il est possible de mesurer l'évolution de la pression de disjonction avec l'épaisseur du film. Cette évolution peut être entièrement décrite par les interactions entre les interfaccées chargées. Pour de grandes surpressions de goutte, ou de petites longueurs de Debye, l'huile mouille le solide. Nous montrons que la dynamique de mouillage dépend fortement de la concentration en tensio-actif lorsqu'elle est inférieure à la concentration micellaire critique. La vitesse de la triple ligne de contact peut varier sur quatre décades. Nous attribuons ces comportements à l'adsorption du tensio-actif aux interfaces eau/huile et eau/verre, et en particulier à la possible formation de monocouches ou bicouches sur le solide.

Mots Clés

Film mince, drainage, interférométrie optique, mouillage, tensio-actifs, lubrification, pression de disjonction

Abstract

The interactions between liquid/liquid and solid/liquid interfaces are involved in many industrial processes and fields. However, they have been poorly studied in the past. We focus here on the spontaneous drainage of aqueous solutions of salt or surfactants squeezed between an oil drop and a glass surface. Experimentally, an oil drop immersed in water is driven towards a solid surface; the resulting squeezed water film drains and adopts a dimple shape due to the pressure gradient, and further relaxes to its equilibrium uniform thickness. The thickness profile of the film is measured in space and time by reflection interference microscopy. We have studied both the drainage dynamics and the final equilibrium state reached by the system in presence of salt and/or surfactants. First, we quantify and provide a full description of the drainage dynamics. Three regimes are identified in an aqueous electrolyte: a capillary dominated regime, a mixed capillary and disjoining pressure regime, and a disjoining pressure dominated regime. These regimes are modeled within the lubrication approximation, and the role of the disjoining pressure is precisely investigated in the limit of thicknesses smaller than the range of electrostatic interactions. We derive simple analytical laws describing the drainage dynamics, thus providing tools to uncouple the effect of the film geometry from the effects of the disjoining or capillary pressures. We show that the addition of surfactants does not qualitatively modify the drainage regimes, except at concentrations larger than the critical micellar concentration and very small film thicknesses in which the oil can partially wet the solid, thus slowing down the drainage of the remaining trapped water. In addition, we provide measurements of the boundary condition at the oil/water interface. We confirm the role of Marangoni flows, suggested in the literature and resulting from concentration gradients of species (impurities or surfactants) adsorbed at the interface. We thus show that a solid-like, no-slip boundary condition is generally met at the oil/water interface. However, for low concentrations in adsorbed species, we evidence for the first time a reverse flow at the interface resulting from the approach of the drop and the slow adsorption kinetics of surfactants. In a second part, we focus on the equilibrium state reached by the water film, i.e. either wetting of the solid surface by the oil drop or formation of a stable water film between the drop and the solid. In the latter case, equilibrium results from the balance of the capillary pressure in the drop and the disjoining pressure. By varying the droplet radius, we show it is possible to measure the variations of the disjoining pressure with the film thickness, and that they can be fully described by taking into account the interactions between the charged interfaces. For large capillary pressures or short Debye lengths, the oil wets the solid surface and we show the wetting dynamics is strongly modified depending on surfactant concentration below the cmc: the velocity of the oil/water/solid triple line varied over four decades. We ascribe the observed behaviors to surfactant adsorption at the oil/water and solid/water interfaces, and in particular to the possible formation of surfactant mono or bi-layers on the solid.

Keywords

Thin film, drainage, interferometry, wetting, surfactants, lubrication, disjoining pressure