

UNIVERSITÉ DE LILLE

École doctorale ED Régionale ENGSYS-632

Unité de recherche IEMN

Thèse présentée par **Aymeric Roux**

Soutenue le **1^{er} juillet 2022**

En vue de l'obtention du grade de docteur de l'Université de Lille

Discipline **Physique**

Spécialité **Acoustique**

Bulles et antibulles armurées et pression de radiation auto-induite

**Synthèse et vieillissement de bulles et antibulles
stabilisées par adsorption de particules - Pression de
radiation acoustique auto-induite par une bulle en
translation.**

Thèse dirigée par Michaël BAUDOIN directeur
Alexis DUCHESNE co-encadrant

Composition du jury

<i>Rapporteurs</i>	Emmanuelle RIO	professeur à l'Université de Paris Saclay	
	Philippe MARMOTTANT	directeur de recherche au CNRS	
<i>Examineurs</i>	Isabelle CANTAT	professeur à l'Université de Rennes 1	président du jury
	Stéphane DORBOLO	professeur à l'Université de Liège	
<i>Invité</i>	Farzam ZOUESHTEIAGH	professeur à l'Université de Lille	
<i>Directeurs de thèse</i>	Michaël BAUDOIN	professeur à l'Université de Lille	
	Alexis DUCHESNE	MCF à l'Université de Lille	

COLOPHON

Mémoire de thèse intitulé « Bulles et antibulles armurées et pression de radiation auto-induite », écrit par Aymeric Roux, achevé le 23 août 2022, composé au moyen du système de préparation de document \LaTeX et de la classe yathesis dédiée aux thèses préparées en France.

UNIVERSITÉ DE LILLE

École doctorale ED Régionale ENGSYS-632
Unité de recherche IEMN

Thèse présentée par **Aymeric Roux**
Soutenue le 1^{er} juillet 2022

En vue de l'obtention du grade de docteur de l'Université de Lille

Discipline **Physique**
Spécialité **Acoustique**

Bulles et antibulles armurées et pression de radiation auto-induite

**Synthèse et vieillissement de bulles et antibulles
stabilisées par adsorption de particules - Pression de
radiation acoustique auto-induite par une bulle en
translation.**

Thèse dirigée par Michaël BAUDOIN directeur
Alexis DUCHESNE co-encadrant

Composition du jury

<i>Rapporteurs</i>	Emmanuelle RIO	professeur à l'Université de Paris Saclay	
	Philippe MARMOTTANT	directeur de recherche au CNRS	
<i>Examineurs</i>	Isabelle CANTAT	professeur à l'Université de Rennes 1	président du jury
	Stéphane DORBOLO	professeur à l'Université de Liège	
<i>Invité</i>	Farzam ZOUESHTEIAGH	professeur à l'Université de Lille	
<i>Directeurs de thèse</i>	Michaël BAUDOIN	professeur à l'Université de Lille	
	Alexis DUCHESNE	MCF à l'Université de Lille	

UNIVERSITÉ DE LILLE

Doctoral School ED Régionale ENGSYS-632
University Department IEMN

Thesis defended by **Aymeric Roux**

Defended on **July 1, 2022**

In order to become Doctor from Université de Lille

Academic Field **Physics**
Speciality **Acoustics**

Armoured bubbles and antibubbles and auto-induced radiation pressure

**Synthesis and aging of bubbles and antibubbles
stabilized by particles adsorption - Acoustic
self-induced radiation pressure of a translating bubble**

Thesis supervised by Michaël BAUDOIN Supervisor
Alexis DUCHESNE Co-Monitor

Committee members

<i>Referees</i>	Emmanuelle RIO	Professor at Université de Paris Saclay	
	Philippe MARMOTTANT	Senior Researcher at CNRS	
<i>Examiners</i>	Isabelle CANTAT	Professor at Université de Rennes 1	Committee President
	Stéphane DORBOLO	Professor at Université de Liège	
<i>Guest</i>	Farzam ZOUESHTIAGH	Professor at Université de Lille	
<i>Supervisors</i>	Michaël BAUDOIN	Professor at Université de Lille	
	Alexis DUCHESNE	Associate Professor at Université de Lille	

Mots clés: bulles, antibulles, interfaces granulaires, pression de radiation

Keywords: bubbles, antibubbles, granular interfaces, radiation pressure

Cette thèse a été préparée à l'Institut d'Électronique, de Microélectronique et de Nanotechnologie:

IEMN

Cité Scientifique

Avenue Henri Poincaré

CS 60069

59 652 Villeneuve d'Ascq Cedex

France

☎ +33 (0)3 20 19 79 79

✉ accueil@iemn.fr

Site <https://www.iemn.fr/>



BULLES ET ANTIBULLES ARMURÉES ET PRESSION DE RADIATION AUTO-INDUITE**Synthèse et vieillissement de bulles et antibulles stabilisées par adsorption de particules - Pression de radiation acoustique auto-induite par une bulle en translation.****Résumé**

Les bulles de savon et les antibulles sont des objets fragiles et éphémères. Le drainage, l'évaporation, la dissolution de l'air dans le liquide ou le contact entre les films minces et des impuretés présentes dans les fluides environnants sont autant de facteurs qui entraînent rapidement leur ouverture. Dans cette thèse, nous avons montré que les bulles pouvaient être stabilisées en saturant l'interface avec des particules micrométriques et en utilisant un mélange eau/glycérol. Ces particules, en formant des ponts capillaires, suppriment le drainage tandis que le glycérol permet de compenser l'évaporation du film liquide. Les bulles « en armure » ainsi conçues présentent des temps de vie allant jusqu'à 15 mois. En immergeant une goutte couverte de particules micrométriques on peut également stabiliser des antibulles pendant plus de 80 jours. Leur vieillissement et les mécanismes d'ouverture (permettant par exemple de libérer le liquide et de faire remonter l'armure à la surface) peuvent être maîtrisés en ajustant la proportion de glycérol et le volume du film d'air qui entoure l'antibulle. Le vieillissement de ces deux objets a été rationalisé en modélisant les flux d'évaporation et d'absorption d'eau. Ces nouveaux objets offrent des perspectives pour la fabrication respectivement de capteurs d'humidité et de microtransporteurs de liquides. On propose finalement le calcul de la pression de radiation auto-induite par une bulle qui oscille radialement. Cette force s'oppose au déplacement de la bulle quand elle est en translation à petit nombre de Mach.

Mots clés : bulles, antibulles, interfaces granulaires, pression de radiation

ARMOURED BUBBLES AND ANTIBUBBLES AND AUTO-INDUCED RADIATION PRESSURE**Synthesis and aging of bubbles and antibubbles stabilized by particles adsorption - Acoustic self-induced radiation pressure of a translating bubble****Abstract**

Soap bubbles and antibubbles are fragile and ephemeral. Multiple factors can make their opening happen, such as drainage, evaporation, air dissolution in the liquid or external perturbations. In this thesis, we show that bubbles can be stabilized by saturating its interface with micrometric particles and using a water/glycerol mixture. Sustained by capillary bridges, these particles neutralize drainage while the glycerol compensates for the liquid film evaporation. The so called armoured bubbles can live for more than 15 months. We are able to stabilize antibubbles for more than 80 days by immersing a liquid marble. Their aging and their opening mechanism can be controlled by settling the glycerol proportion and the volume of the liquid film that encompass the antibubble. It allows for instance to free the liquid and then make the armour rise up to the surface. The aging of both these objects is rationalized by modeling the water absorption and evaporation flux. These two new objects unveil innovative prospects such as humidity controllers or liquid microcarriers. Finally, we propose to compute the self-induced radiation pressure for a bubble that oscillates radially. This force is opposed to the displacement of the bubble when it is translating at a low Mach number.

Keywords: bubbles, antibubbles, granular interfaces, radiation pressure

IEMN

Cité Scientifique – Avenue Henri Poincaré – CS 60069 – 59 652 Villeneuve d'Ascq Cedex – France

Remerciements

Bien qu'elle ne soit officiellement associée qu'à un auteur, cette thèse est avant tout un travail collectif. Je tiens donc évidemment à remercier les personnes qui ont rendu ce projet fructueux mais également son déroulement agréable.

Le personnel d'entretien, le staff technique et les services administratifs du laboratoire et du département de mécanique de l'Université font un travail formidable qui permet de se concentrer quasi-exclusivement¹ sur les missions de recherche et d'enseignement dans les meilleures conditions. Ils n'ont souvent pas la reconnaissance qu'ils méritent, un grand merci à eux.

Merci aux membres du jury qui ont accepté, en dépit de leur emploi du temps surchargé, de lire cette thèse et de l'enrichir grâce à leurs commentaires et questions. C'est un vrai privilège pour moi d'avoir pu échanger avec des spécialistes aussi bienveillants.

Je voudrais ensuite remercier toutes les personnes avec qui j'ai eu la chance d'avoir des échanges scientifiques constructifs : Farzam, David, Peter, Nevin, Salah et Jean-Paul. Ils m'ont notamment permis de prendre du recul sur mon travail et aussi de résoudre certains problèmes expérimentaux.

Bien évidemment je tiens à remercier mes encadrants : Michaël, pour son enthousiasme systématique quand je lui ai présenté des résultats (même mauvais), sa confiance en moi quand ça ne marchait pas ou que les choses prenaient du temps et finalement la pression qu'il ne m'a jamais mise, ce qui m'a permis de passer trois années très sereines à faire comme il l'a si bien dit : « des p'tites manipes de merde ». Merci à Alexis pour mon accueil dans son bureau, avec le fameux « le ver est dans le fruit » ça promettait une collaboration redoutable. Il a été une vrai mine de conseils, bonnes idées (et monnaie pour le café) et un vrai soutien quand j'étais au point mort. Ma collaboration avec eux deux a été une expérience scientifique et humaine aussi agréable qu'enrichissante grâce à votre remarquable complémentarité et le travail colossal que vous avez fait pour m'aider, alors un grand merci !

1. Oui il faut quand même s'occuper de l'école doctorale, que je remercie néanmoins pour m'avoir appris la patience, persévérance et la maîtrise de soi.

Sommaire

Résumé	xi
Remerciements	xiii
Sommaire	xv
Introduction générale	1
I Synthèse et vieillissement de bulles et antibulles armurées	5
1 Introduction : bulles, antibulles et objets armurés	7
1.1 Capillarité	8
1.2 Vieillissement d'une bulle	13
1.3 Vieillissement d'une antibulle	22
1.4 Les objets armurés	25
1.5 Objectifs	46
2 Synthèse et contrôle du vieillissement de bulles armurées	55
2.1 Position du problème	57
2.2 Protocole de fabrication des bulles	58
2.3 Vieillissement d'une bulle d'eau armurée	66
2.4 Vieillissement d'une bulle d'eau/glycérol armurée	72
2.5 Modélisation des échanges d'eau	76
2.6 Prédiction du caractère persistant ou éphémère d'une bulle	85
2.7 Conclusion et perspectives	88
3 Synthèse et vieillissement d'antibulles armurées	95
3.1 Position du problème	97
3.2 Protocole de fabrication des antibulles	98
3.3 Vieillissement et ouverture dans un liquide homogène	109

3.4	Modélisation du gonflement	117
3.5	Vieillessement dans un gradient de densité	125
3.6	Conclusion et perspectives	128
II	Pression de radiation acoustique auto-induite	133
4	Pression de radiation auto-induite	135
4.1	Bulles et ondes acoustiques	137
4.2	Champ acoustique rayonné par un monopôle en translation . .	143
4.3	Pression de radiation en champ lointain	148
4.4	Translation lente de la source	151
4.5	Conclusion et perspectives	159
	Conclusion générale	163
	Bulles armurées	163
	Antibulles armurées	165
	Pression de radiation acoustique auto-induite	167
	Bibliographie	169
A	Saut de pression à une interface quelconque	179
A.1	Courbure	179
A.2	Pression de Laplace	180
B	Contraintes à une interface	183
B.1	Contrainte mécanique à une interface	183
B.2	Viscoélasticité d'une interface	184
C	Films liquides couverts de particules	187
C.1	Fabrication du film	187
C.2	Rétractation	188
D	Notations	189
	Table des matières	191

Introduction générale

Les bulles de savon sont des objets fascinants qui émerveillent les jeunes enfants grâce aux ondulantes irisations colorées qu'elles peuvent arborer. Elles sont constituées d'un fin film liquide qui englobe un volume d'air. Il est néanmoins plus méconnu qu'une bulle de savon possède un objet « inverse » tout aussi fascinant : l'antibulle. Piégée dans un bain liquide, il s'agit d'un fin film d'air qui englobe un volume de liquide. Une étonnante diversité de phénomènes physiques régit la forme et le vieillissement de ces deux objets. En étudiant les bulles de savon et les antibulles on peut illustrer, modéliser et comprendre ces phénomènes.

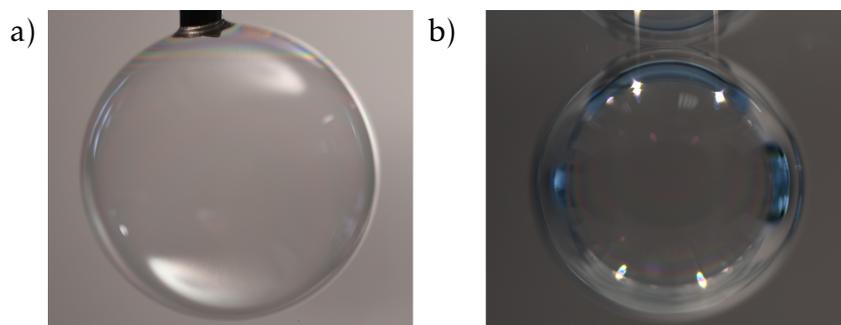


FIGURE 1 – a) Une bulle millimétrique de savon à la sortie d'une seringue. b) Une antibulle millimétrique sous la surface d'un bain liquide.

L'observation de ces bulles et antibulles est largement facilitée par l'utilisation de savon qui augmente leur stabilité. Néanmoins ces objets sont de nature éphémère. La gravité, l'évaporation du liquide, la dissolution de l'air, le dépôt de poussières... sont autant de facteurs qui causent la mort rapide des bulles de savon et des antibulles. On peut limiter, compenser ou éviter tous ces effets néfastes en remplaçant le savon par de petites particules solides (on qualifie

alors ces bulles et antibulles d'armurées) et en ajoutant à l'eau un composé chimique commun et inoffensif, le glycérol. On propose donc dans cette thèse deux protocoles, simples et fiables, de synthèse de bulles et d'antibulles armurées. En ajustant soigneusement leur composition, compte-tenu de leur environnement, on peut obtenir des bulles et des antibulles dont l'intégrité est préservée durant de nombreuses semaines. On rationalise cette stabilité en confrontant des mesures menées pendant leur vieillissement à des modèles simples.

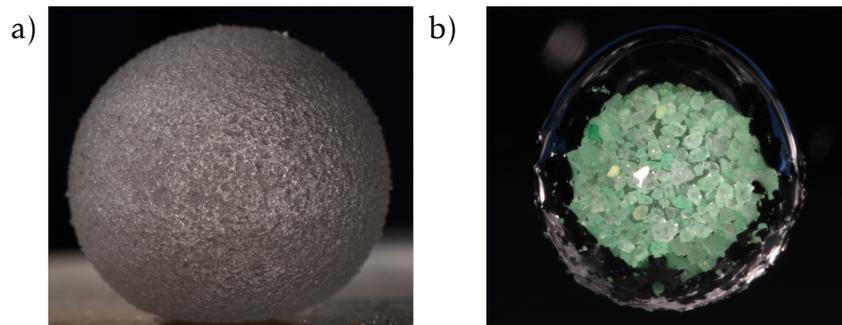


FIGURE 2 – a) Une bulle armurée de rayon 5,1 mm, déposée sur un substrat superhydrophobe. b) Une antibulle armurée de rayon 2,3 mm en suspension dans un liquide.

La première partie de ce manuscrit est dédiée à la présentation de ce travail et se divise en trois chapitres. Le premier détaille le contexte de cette étude depuis le vieillissement des bulles de savon et des antibulles, jusqu'aux enjeux et conséquences de leur couverture par des particules. Le deuxième chapitre est consacré à la fabrication de bulles armurées et à l'influence de leur composition sur leur temps de vie. Le dernier chapitre est consacré à la fabrication d'antibulles armurées et à l'influence de leur composition et du volume d'air piégé dans le film sur leur temps de vie et leur ouverture.

Les bulles et antibulles sont par ailleurs de remarquables résonateurs : en faisant vibrer le bain qui les contient, il est possible d'ouvrir une antibulle ou de faire entrer une bulle d'air dans un liquide en résonance : cette dernière émet alors des ondes acoustiques. Or, l'interaction d'une bulle avec des ondes acoustiques repose sur une physique très riche, on propose ainsi une étude de la force de radiation auto-induite sur une bulle en translation par le champ acoustique qu'elle émet. Nous montrons que la dissymétrie du champ rayonné, induite par

la translation, aboutit à une force de freinage qui s'oppose au mouvement de la bulle. La seconde partie de ce manuscrit est entièrement dédiée à l'étude de ce problème.

Première partie

Synthèse et vieillissement de bulles et antibulles armurées

Introduction : bulles, antibulles et objets armurés

Le travail qui est présenté dans la première partie de cette thèse est dédié à l'étude de bulles et antibulles stabilisées par des particules. Ce premier chapitre a pour objectif d'introduire, d'une part, les outils nécessaires pour appréhender les phénomènes physiques qui sont impliqués dans l'existence et le vieillissement des bulles de savon et des antibulles et d'autre part, les conséquences de leur couverture par des particules.

Les bulles de savon et antibulles « classiques » sont les objets de référence tout au long cette partie et c'est pourquoi ce premier chapitre a trait à leur présentation. À partir de considérations simples sur la capillarité, on détaille dans un premier temps leurs propriétés puis dans un second temps, leur vieillissement. Bien que les surfactants soient garants de leur stabilité, celle-ci peut être significativement accrue en couvrant ces bulles et antibulles de particules micro-métriques, comme on le démontre dans les chapitres suivants. Ces particules viennent en outre enrichir la physique de ces objets, qui exhibent de nouvelles propriétés très spécifiques faisant l'objet de la dernière section de ce chapitre.

Sommaire du présent chapitre

1.1 Capillarité	8
1.1.1 Origine microscopique de la tension de surface . . .	9
1.1.2 Conséquence : saut de pression à une interface courbée	11
1.1.3 Compétition avec la gravité : la longueur capillaire .	12
1.2 Vieillissement d'une bulle	13
1.2.1 Bulle à la surface d'un bain	13
1.2.2 Le rôle multiple des surfactants	15
1.2.3 Vieillissement et mort d'une bulle de savon fermée .	16
1.3 Vieillissement d'une antibulle	22
1.3.1 Synthèse d'une antibulle	23
1.3.2 Temps de vie	23
1.3.3 Drainage du film d'air	24
1.3.4 Autres facteurs	25
1.3.5 Conclusion partielle : les limites des surfactants . . .	25
1.4 Les objets armurés	25
1.4.1 Particules adsorbées à une interface	26
1.4.2 Les différents types d'objets armurés	31
1.4.3 Synthèse des objets armurés	33
1.4.4 Propriétés des objets armurés	38
1.4.5 Bilan : des surfactants aux particules	44
1.5 Objectifs	46

1.1 Capillarité

Nous introduisons ici les notions de base de capillarité qui permettront ensuite d'appréhender les phénomènes régissant le vieillissement des bulles et des antibulles¹.

1. Cette introduction dédiée aux phénomènes capillaires n'a pas pour but de proposer une étude exhaustive mais veut présenter les seuls concepts essentiels à la compréhension des tenants et aboutissants de cette partie. De nombreuses notions sont passées sous silence, uniquement dans le but de proposer un cheminement simple et efficace.

1.1.1 Origine microscopique de la tension de surface



FIGURE 1.1 – Goutte d'eau de rayon 1 mm à la sortie d'une seringue.

À la sortie d'une seringue, une goutte d'eau adopte naturellement une forme quasi-sphérique (voir FIGURE 1.1). Ce comportement s'explique par une tendance naturelle qu'a la goutte à minimiser sa surface. Cette minimisation intervient sous l'effet d'une force à l'interface entre le liquide et le gaz, parallèle à celle-ci, et qui est appelée *tension de surface*. Son origine peut être interprétée en examinant la nature des interactions moléculaires dans ce système.

Celui-ci est constitué de deux phases (voir FIGURE 1.2). La première est un gaz : les molécules qui le constituent interagissent peu et la densité est faible. La seconde est un liquide : les molécules y interagissent plus fortement et sa densité est plus élevée. Ces deux phases sont séparées par une interface qui correspond à la zone où la densité varie fortement.

Les molécules du liquide interagissent de deux manières distinctes. D'une part elles s'attirent sous l'effet des interactions de faible énergie (interactions de Van der Waals, liaisons hydrogène...), d'autre part elles se repoussent à courte distance en vertu du principe d'exclusion de Pauli qui ne permet pas l'interpénétration des nuages électroniques. L'interaction résultante entre deux molécules

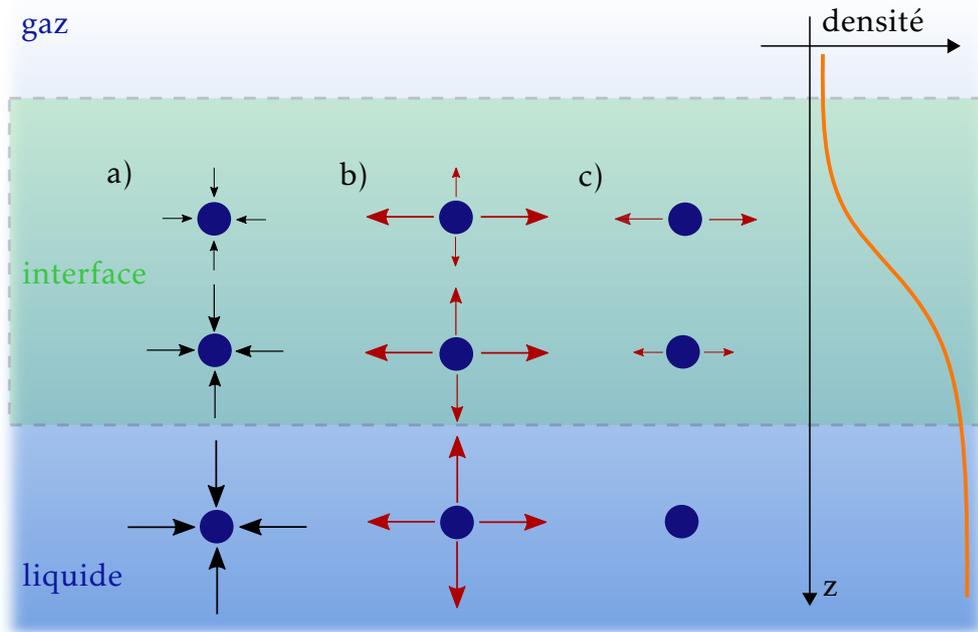


FIGURE 1.2 – L’interface correspond à la zone de l’espace séparant les deux phases et où la densité varie brusquement. a) Les interactions répulsives (flèches noires) sont isotropes et leur intensité diminue avec la densité quand on s’approche de l’interface. b) Les interactions attractives (flèches rouges) sont anisotropes, leur intensité dans les directions parallèles à l’interface ne varie pas tandis qu’elle diminue largement dans la direction orthogonale à l’interface quand on s’approche de celle-ci. c) Il en résulte une force attractive, parallèle à l’interface et d’autant plus intense qu’on est proche de celle-ci.

dans un liquide est alors bien décrite par un potentiel de type Lennard-Jones, attractif à longue distance et répulsif à courte distance. La distinction entre les interactions attractive et répulsive permet d’expliquer l’existence et la nature de la tension de surface [1, 2]. L’interaction répulsive est à très courte portée et ne dépend par conséquent que des propriétés locales du fluide, elle est ainsi isotrope et d’une intensité d’autant plus grande que la densité du milieu l’est (voir FIGURE 1.2a)). L’interaction attractive est elle en revanche à plus longue portée, son intensité dépend donc de l’organisation du liquide autour du point considéré, par conséquent cette interaction est anisotrope au voisinage de l’interface. L’intensité des interactions attractives dans une direction parallèle à l’interface varie faiblement au fur et à mesure que l’on s’approche de celle-ci.

En revanche perpendiculairement à l'interface, elle décroît fortement quand on s'approche de celle-ci (voir FIGURE 1.2 b)). Il résulte alors de la somme de ces deux interactions, une force attractive qu'exercent les particules entre elles, parallèle à l'interface et qui explique la minimisation naturelle de l'aire de celle-ci (voir FIGURE 1.2c)).

Ordre de grandeur On souhaite obtenir un ordre de grandeur de la tension de surface. Celle-ci peut être estimée par le rapport du défaut d'énergie d'une molécule du liquide à l'interface et de la surface qu'elle y occupe [3]. L'énergie typique ϵ d'une interaction dans un liquide comme l'eau est de l'ordre de $k_B T$, c'est donc une estimation raisonnable du défaut d'énergie pour une molécule du liquide à l'interface. La surface σ qu'elle occupe est de l'ordre de $0,3 \text{ nm}^2$. On obtient donc $\gamma \simeq \epsilon/\sigma \simeq 5 \times 10^{-2} \text{ Nm}^{-1}$. Ceci constitue un bon ordre de grandeur compte tenu de la valeur de la tension de surface entre l'eau et l'air qui vaut environ 70 mNm^{-1} .

1.1.2 Conséquence : saut de pression à une interface courbée

La tension de surface explique donc la forme sphérique des petits objets présentant une interface fluide/fluide comme c'est le cas pour une bulle d'air dans un bain liquide ou pour une goutte (voir FIGURE 1.1). Cette forme correspond en effet à une surface minimale pour un volume donné. Une conséquence immédiate de l'existence de cette tension est l'apparition d'un saut de pression au passage de l'interface. On considère une bulle d'air à la pression p_{gaz} de rayon R dans un liquide à la pression p_{liq} . La tension à l'interface entre ces deux phases est notée γ . Une augmentation virtuelle du rayon de la bulle d'une quantité dR exige un travail δW (voir FIGURE 1.3) :

$$\delta W = -p_{\text{gaz}} dV_{\text{gaz}} - p_{\text{liq}} dV_{\text{liq}} + \gamma dS, \quad (1.1)$$

où dV_{gaz} et dV_{liq} représentent les variations de volume induites par la variation de R . Ces quantités vérifient : $dV_{\text{gaz}} = -dV_{\text{liq}} = 4\pi R^2 dR$. De même la variation de surface s'écrit $dS = 8\pi R dR$. En vertu du principe des travaux virtuels $\delta W = 0$.

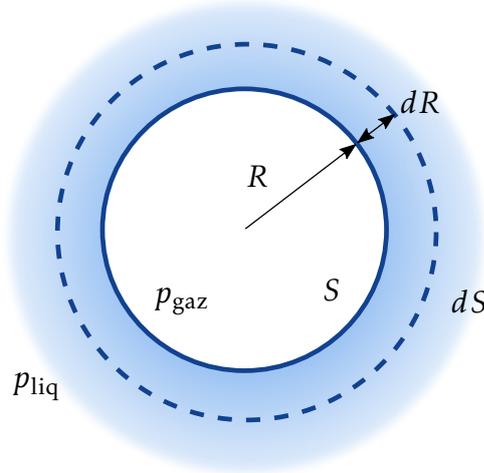


FIGURE 1.3 – Une augmentation virtuelle de dR du rayon R de la bulle, requiert de fournir un travail γdS pour créer de l'interface liquide/gaz.

On obtient donc :

$$p_{\text{gaz}} - p_{\text{liq}} = \frac{2\gamma}{R}. \quad (1.2)$$

Ce saut de pression, appelé *surpression de Laplace* [4], apparaît de manière systématique sous l'effet de la tension de surface dès lors que l'interface est courbée. Une forme plus générale de son expression est détaillée dans l'ANNEXE A.

1.1.3 Compétition avec la gravité : la longueur capillaire

Bien que la tension de surface permette d'interpréter par exemple la forme des bulles et des petites gouttes, ses effets doivent être comparés à d'autres (ceux de la gravité ou de la viscosité par exemple) pour appréhender de nombreux phénomènes capillaires. Dans les travaux présentés ensuite, les effets capillaires sont en particulier systématiquement en compétition avec les effets gravitaires. L'importance relative de la gravité vis à vis de la tension de surface peut être déterminée en comparant par exemple en ordre de grandeur la surpression de Laplace dans une goutte de rayon R avec la pression hydrostatique[5] associée $\rho g R$, où ρ est la masse volumique du liquide tandis g représente l'accélération de la pesanteur. Le rapport de ces deux quantités donne un nombre adimen-

sionné, appelé nombre de Bond[6]², qui fait naturellement apparaître une taille caractéristique l_c appelée *longueur capillaire* :

$$\text{Bo} = \frac{\rho g R^2}{\gamma} = \frac{R^2}{l_c^2}. \quad (1.3)$$

Cette longueur permet de comparer les effets de la gravité à ceux de la tension de surface. Lorsque $R \ll l_c$ (c'est à dire $\text{Bo} \ll 1$), les effets capillaires dominent et la goutte adopte une forme sphérique, comme on l'a vu. En revanche, si $R \gg l_c$ (c'est à dire $\text{Bo} \gg 1$), les effets gravitaires sont dominants et le liquide s'étale ou s'écoule.

1.2 Vieillissement d'une bulle

On détaille à présent les mécanismes impliqués dans le vieillissement des bulles. On présente d'abord celui d'une bulle à la surface d'un liquide pur, puis l'évolution de ce vieillissement quand des surfactants sont ajoutés au liquide.

1.2.1 Bulle à la surface d'un bain

Lors de l'injection d'une bulle d'air dans un bain liquide, celle-ci remonte sous l'effet de la gravité et demeure un moment piégée sous l'interface, on parle alors de *bulle de surface*. La gravité tend à l'éjecter hors du bain, ce qui exige une déformation de l'interface à laquelle la tension de surface s'oppose. On atteint ainsi une situation de quasi-équilibre où la bulle piégée sous l'interface adopte une forme très largement dépendante du nombre de Bond [7] (voir FIGURE 1.4). Une fois cette forme de quasi-équilibre atteinte, c'est à dire quand la forme de la bulle ne change plus significativement, la gravité continue en réalité son travail et entraîne finalement la mort de la bulle.

Des travaux menés par Debrégeas *et al* [8] interprètent ce processus de vieillissement. Une bulle est soufflée dans un bain d'huile silicone de visco-

2. On devrait en réalité appeler ce nombre le Bond-Newton puisque ce sont Wilfried Bond et Dorothy Newton qui ont signé l'article en question, injustice que m'a signalé Alexis et que je tenais également à souligner.

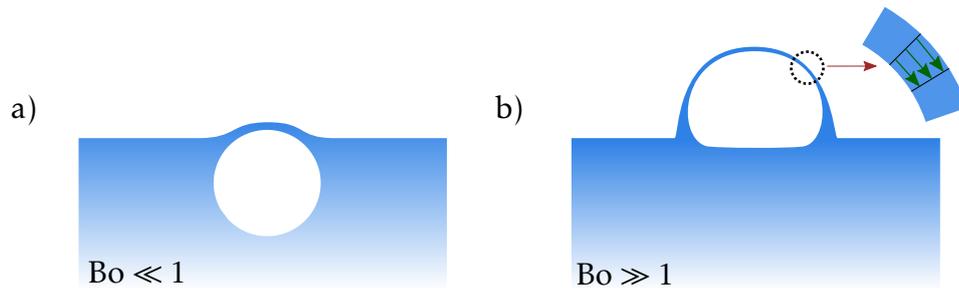


FIGURE 1.4 – a) $Bo \ll 1$: le rayon de la bulle est petit devant la longueur capillaire, la bulle déforme très peu l'interface. b) $Bo \gg 1$: le rayon de la bulle est grand devant la longueur capillaire, la bulle sort largement du bain en piégeant un film mince de liquide entre elle et l'air qui surplombe le bain. L'écoulement de ce film a un profil « bouchon ».

sité $\eta = 10^3$ Pa s et de densité ρ . Elle remonte à la surface et adopte alors une forme hémisphérique, de rayon R , qui est surmontée d'un film d'huile dont l'épaisseur du sommet est suivie au cours du temps par interférométrie. Ils observent une diminution de cette épaisseur au cours du temps, qu'ils interprètent de la façon suivante : sous l'effet de la gravité, le liquide contenu dans le film mince s'écoule vers la bas, on parle de *drainage*. Il s'agit de l'écoulement d'un liquide visqueux dans l'air donc les interfaces sont libres (i.e. la contrainte tangentielle à l'interface est nulle). Son profil est donc de type « bouchon » (voir FIGURE 1.4 b)) et le débit du drainage est proportionnel à l'épaisseur du film [9]. L'amincissement de sa partie supérieure est alors bien décrit par une décroissance exponentielle de l'épaisseur dont le temps caractéristique est identifié à $\tau = \eta/\rho g R$, en accord avec les résultats expérimentaux. Ce résultat confirme le rôle moteur de la gravité dans cet écoulement. On souligne également que : (i) la taille caractéristique en jeu ici est le rayon de la bulle et non l'épaisseur du film, (ii) le temps caractéristique est d'autant plus grand que la viscosité du liquide est élevée. Finalement, les auteurs signalent que le drainage provoque l'amincissement de la partie supérieure du film jusqu'à une épaisseur de quelques dizaines de nanomètres où la rupture du film intervient systématiquement après quelques dizaines de secondes. Celle-ci est due à des points de nucléation qui apparaissent sur la surface de la bulle et entraîne la rétractation du film. Une étude suggère que l'apparition de ces points de nucléation est un phénomène

stochastique [10].

En généralisant les résultats de Debrégeas *et al*, on peut finalement estimer le temps de vie pour une bulle à la surface d'un bain d'eau pure et d'un rayon de l'ordre du centimètre : celui-ci n'excède pas quelques dizaines de microsecondes³ ! Il est donc impensable d'extraire cette bulle du bain. C'est là qu'interviennent les surfactants : ces molécules aux propriétés très particulières permettent de stabiliser les bulles.

1.2.2 Le rôle multiple des surfactants

L'ajout de quelques gouttes de savon dans l'eau permet d'augmenter le temps de vie de ces bulles de surface d'un facteur 10^6 . Le savon contient des molécules appelées *surfactants* [5]. Celles-ci sont constituées, d'une part, d'une longue chaîne carbonée : cette partie est fortement apolaire et par conséquent très peu soluble dans l'eau. D'autre part, au bout de cette chaîne, se trouve une partie ionique ou polarisable et par conséquent hydrophile. Il est donc très favorable d'un point de vue énergétique pour ces molécules de se trouver à l'interface séparant une phase aqueuse et un gaz par exemple, avec la chaîne carbonée dirigée vers l'air et la tête ionique vers la phase aqueuse (voir FIGURE 1.5).

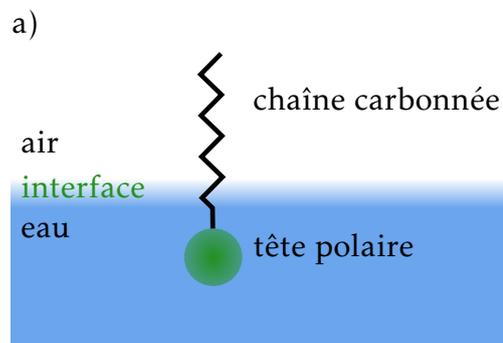


FIGURE 1.5 – Schéma d'un surfactant à l'interface entre l'eau et l'air. La tête polaire (hydrophile) est dans la partie aqueuse tandis que la chaîne carbonée (hydrophobe) est dans l'air.

L'ajout de surfactants à l'eau donne lieu à la formation d'une monocouche piégée à l'interface. Sa présence entraîne un écrantage de l'interaction entre les

3. En réalité, les temps vie expérimentaux sont plus longs.

deux phases et par conséquent une *diminution de la tension de surface* de l'ordre d'un facteur 2 [5]. Au-delà d'une certaine concentration, appelée concentration micellaire critique (cmc), l'interface est saturée en surfactants. Les nouvelles molécules ajoutées vont se solubiliser sans influencer significativement la tension de surface et s'associent en volume sous forme d'agrégats appelés micelles.

Au delà de la modification de la tension de surface, la présence des surfactants à une interface rigidifie celle-ci vis-à-vis des écoulements (i.e. l'interface n'est plus « libre »).

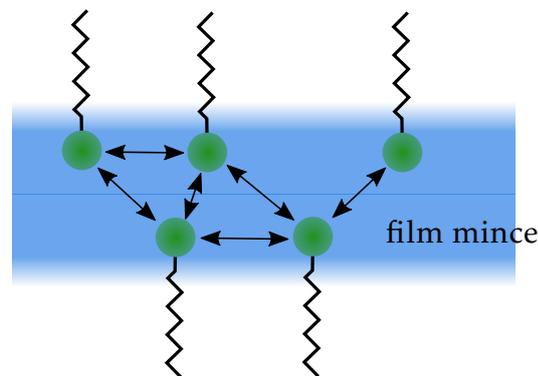


FIGURE 1.6 – Les interactions répulsives entre les têtes polaires des surfactants stabilisent un film mince.

Finalement, l'ajout de surfactants a un effet particulier sur les films liquides minces : quand leur épaisseur avoisine quelques nanomètres ces films se stabilisent naturellement sous l'effet de la répulsion entre des têtes polaires de part et d'autre du film [11, 12] (voir FIGURE 1.6).

La combinaison de ces deux derniers effets ralentit significativement le vieillissement des bulles de savon.

1.2.3 Vieillessement et mort d'une bulle de savon fermée

Le caractère stabilisant que confèrent les surfactants aux interfaces permet donc l'observation pendant plusieurs secondes, ou minutes, de bulles de savon. Il est possible de les étudier à la surface d'un bain liquide comme précédemment mais elle peuvent être également fermées, on parle alors spécifiquement de *bulles de savon*. Celles-ci sont constituées d'un fin film de liquide fermé autour

d'un volume d'air (voir FIGURE 1.7). Comme il a été détaillé auparavant (voir 1.1.1), la tension de surface lui confère une forme sphérique. La surpression dans le film vaut $2\gamma/R$ car la première interface est courbée et celle du gaz encapsulé vaut $4\gamma/R$ à cause de la seconde interface. Les surfactants sont répartis de part et d'autre du film et les têtes polaires se retrouvent face à face.

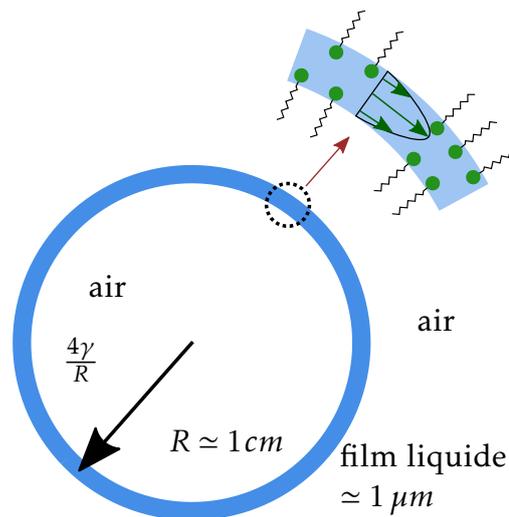


FIGURE 1.7 – Schéma de principe d'une bulle de savon. Une bulle de savon est un fin film de liquide contenant des surfactants. À cause des deux interfaces, la surpression dans le gaz encapsulé vaut $4\gamma/R$. Une monocouche de surfactants couvre les interfaces, les têtes polaires sont face à face. La présence des surfactants ralentit le drainage.

La synthèse de bulles de savon n'est pas un obstacle majeur à leur étude. Par contre, étudier une bulle de savon fermée sur la totalité de sa durée de vie sans contact avec un solide constitue un réel challenge expérimental : la plupart du temps le dépôt sur un substrat entraîne son explosion, ou le mouillage de celui-ci par le liquide de la bulle. Dans ce dernier cas, l'objet étudié devient légèrement différent d'une bulle fermée en raison de cette zone de contact entre le solide et la partie hémisphérique constituée du film mince (pied de la bulle). C'est sans doute une des raisons qui explique que la majorité des articles qui traitent du vieillissement des bulles s'intéresse de préférence à des bulles de surface ; on s'appuie néanmoins sur ces travaux pour caractériser le vieillissement des bulles fermées.

Une fois synthétisée, une bulle fermée vieillit jusqu'à son inévitable explosion après quelques minutes, et ce, indépendamment de la nature des surfactants choisis. Divers mécanismes physiques sont impliqués, entre autres, le drainage et l'évaporation du film. On propose un bref aperçu de ces mécanismes ici.

1.2.3.1 Influence des surfactants sur le drainage

Comme on l'a vu, la présence de surfactants de part et d'autre du film liquide rigidifie ses interfaces vis à vis de son écoulement. Il convient alors de séparer les deux cas de figure :

- La concentration des surfactants excède la concentration micellaire critique et l'interface est saturée en surfactants.
- La concentration des surfactants est inférieure à la concentration micellaire critique, dans ce cas l'interface n'est pas saturée.

Dans le premier cas, on peut estimer en première approximation que les monocouches de surfactant agissent comme des parois rigides. Par conséquent la vitesse du liquide s'y annule [13]. Sous l'action des deux interfaces l'écoulement prend une forme parabolique. Dans ce cas, la taille caractéristique de l'écoulement est l'épaisseur du film et non le rayon de la bulle (voir 1.2.1). Le débit du drainage s'en trouve largement diminué par rapport au cas où les interfaces sont libres, il décroît cette fois avec le cube de l'épaisseur du film [9]. En réalité, des travaux plus récents [14] suggèrent que l'écoulement prend une forme hybride basée sur des interfaces partiellement rigides. Dans ce cas, le profil de l'écoulement est obtenu en annulant la vitesse au delà de l'interface (à une distance appelée longueur d'extrapolation).

Le second cas est bien plus « exotique » [14, 15, 16], dans ce cas le drainage peut entraîner par exemple l'apparition de gradients de concentration de surfactants qui entraînent par effet Marangoni des écoulements qui entrent en compétition avec le drainage. La vitesse d'adsorption des surfactants à l'interface semble influencer le débit du drainage⁴.

4. Une étude complète des ces deux effets dépasserait largement le cadre de cette thèse, on n'approfondit donc pas ces aspects du drainage.

1.2.3.2 Rôle de l'évaporation

Un corps liquide ne demeure à l'équilibre thermodynamique avec sa vapeur que si la pression partielle p^* de cette dernière est égale à la pression de vapeur saturante du corps en question $p_{\text{sat}}(T)$ à la température considérée T . On appelle alors humidité relative la grandeur $h = p^*/p_{\text{sat}}(T)$. Quand $p^* < p_{\text{sat}}(T)$ ($h < 1$), le système est hors équilibre et le liquide s'évapore naturellement. Dans le cas inverse, c'est la vapeur qui se condense. On qualifie de « volatil » un liquide dont la pression de vapeur saturante est élevée (typiquement quelques kPa), ce qui est le cas de l'eau ou de l'éthanol. Ces liquides sont systématiquement sujets à l'évaporation dans l'air ambiant. Un liquide est dit non-volatil quand sa pression de vapeur saturante est faible (inférieure à quelques Pa), ce qui est le cas par exemple des huiles ou du glycérol. L'évaporation de ces liquides est négligeable dans des conditions normales de pression et de température.

Dans le cas d'un liquide volatil, comme l'eau, le drainage n'est donc pas le seul phénomène qui entraîne l'amincissement du film : il faut impérativement prendre en compte l'évaporation. Si ses effets sur une goutte sont généralement difficiles à percevoir, l'effet sur les bulles de savon est prépondérant à cause de la très grande surface que ces objets présentent par rapport à leur volume liquide total. À moins que l'air environnant la bulle ne soit saturé en vapeur d'eau, l'évaporation entraîne une importante perte de masse du film liquide et par conséquent son amincissement.

L'influence de l'évaporation sur la stabilité des films liquides a notamment été mise en évidence par Champougny *et al* [17] : l'expérience réalisée consiste à étirer un film de savon sur un cadre dans une atmosphère à humidité contrôlée. Il apparaît alors que la hauteur maximale pour laquelle on peut étirer le film augmente avec l'humidité relative.

Les conséquences de l'évaporation sur le temps de vie des bulles de savon à la surface d'un bain font l'objet de nombreuses études dans la littérature. On peut citer par exemple les travaux de Gilet *et al* [18], Miguet *et al* [19] et Poulain *et al* [20]. Ils identifient trois régimes successifs ; le premier correspond à l'établissement rapide d'un quasi-équilibre entre la gravité qui tend à pousser le gaz hors du liquide et la capillarité qui s'oppose à la déformation de la surface

du bain comme on l'a vu précédemment (voir 1.2.1). Le deuxième correspond au drainage du film liquide sous l'effet de la gravité qui domine l'amincissement dû à l'évaporation. Le troisième et dernier régime s'établit quand l'amincissement dû au drainage devient négligeable devant celui causé par l'évaporation, à cause de la trop grande diminution de son débit; l'évaporation se poursuit alors jusqu'à la rupture spontanée du film qui entraîne la mort de la bulle. Il apparaît expérimentalement dans les travaux de Miguet *et al* que la stabilité des bulles augmente avec l'humidité relative. Une comparaison avec un modèle tenant compte à la fois du drainage et de l'évaporation permet de retrouver de manière extrêmement précise les temps de vie mesurés expérimentalement (voir FIGURE 1.8). La modélisation de l'évaporation, qui à ma connaissance n'avait jusque là jamais été proposée pour des bulles dans d'autres travaux, prévoit un flux d'évaporation proportionnel à $(1 - h)$ d'après un modèle adapté de [21].

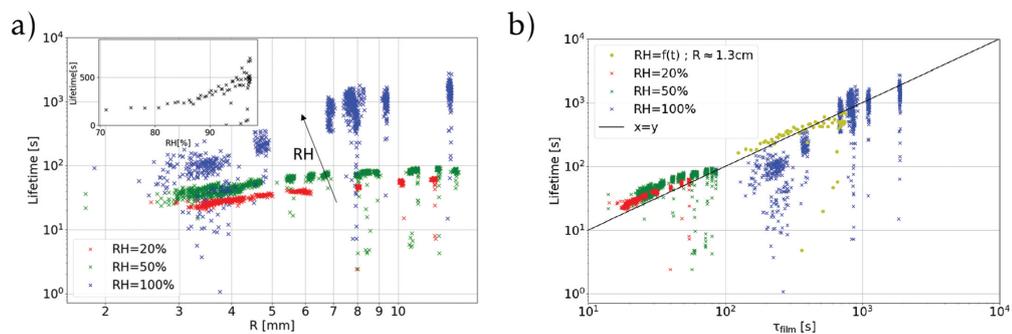


FIGURE 1.8 – a) Temps de vie de bulles de surface en fonction de leur rayon R pour différentes valeurs de l'humidité relative (notée RH). Sous graphe : temps de vie en fonction de l'humidité relative pour un rayon de bulle fixé. b) Temps de vie des bulles en fonction du temps τ_{film} prédit par le modèle, pour différentes humidités (d'après [19]).

1.2.3.3 La diffusion de l'air à travers le film

L'évaporation et le drainage sont donc les deux sources principales de vieillissement des bulles de savon. Néanmoins, quand leurs effets peuvent être amoindris, d'autres phénomènes viennent malgré tout fragiliser la bulle. En effet, sous l'effet de la pression de Laplace, l'air contenu dans la bulle diffuse vers l'extérieur de celle-ci.

D'après la loi de Henry [22], à saturation, la pression partielle d'un composé dans la phase vapeur est proportionnelle à la fraction molaire de celui-ci dans la solution liquide :

$$p_{\text{air}}^* = x_{\text{air}} k_{\text{H,air}}(P, T), \quad (1.4)$$

où p_{air}^* est la pression partielle de l'air, x_{air} la fraction molaire de la quantité d'air dissoute dans le film et $k_{\text{H,air}}$ (en Pa) la constante de Henry de l'air dans l'eau à la pression P et à la température T . Par conséquent, la surpression $4\gamma/R$ dans la bulle entraîne la dissolution de l'air qu'elle contient dans le film. Cet air repasse ensuite en phase vapeur à l'extérieur de la bulle qui est à la pression atmosphérique P . Le film de savon se comporte donc comme une membrane perméable qui laisse s'échapper l'air encapsulé par le film [23, 24]⁵. Finalement ce processus entraîne la diminution progressive du volume de la bulle en même temps que l'augmentation de la pression de Laplace. Cet effet est illustré par Grosse [28] : des bulles centimétriques⁶ sont soufflées dans une atmosphère très soigneusement contrôlée (saturation en vapeur d'eau pour éviter l'évaporation, très grande pureté de l'air pour empêcher l'apparition de points de nucléation). Il est alors possible maintenir en vie ces bulles pendant des mois entiers, le film mince étant stabilisé par les répulsions entre surfactants. Néanmoins la diminution permanente de leur rayon causée par la diffusion finit par entraîner la mort de ces bulles.

Remarque sur les bulles fermées et les bulles de surface L'étude des bulles de surface ne saurait se substituer totalement à celle des bulles de savon fermées. Leur étude n'en demeure pas moins fondamentale puisqu'elle recouvre une bonne partie des mécanismes impliqués dans le vieillissement des bulles fermées. Cependant il faut noter quelques différences qui complexifient le vieillissement d'une bulle de surface.

Tout d'abord, le saut de pression entre l'intérieur du film liquide hémisphérique et le bain entraîne deux modifications : d'une part, le drainage n'est pas

5. On note que sous l'effet de la surpression de Laplace, une bulle dans un bain peut aussi voir son gaz se dissoudre dans le liquide environnant [25, 26, 27]

6. Plus les bulles sont grandes, plus la pression de Laplace est faible, ceci permet de limiter en partie la diffusion.

causé uniquement par la gravité mais également par cette surpression capillaire. D'autre part, cette dernière entraîne l'apparition d'une zone de pincement au pied de la bulle qui limite le débit du drainage. Cette zone de pincement peut également se déstabiliser, dans ce cas des panaches remontent en transportant cette zone mince [16]. Dans une bulle fermée cette zone de pincement n'existe pas.

Finalement, la présence du bain perturbe l'évaporation de la bulle [19, 21].

1.3 Vieillessement d'une antibulle

L'antibulle est un objet bien moins commun qu'une bulle de savon car bien plus délicat à synthétiser et nettement plus fragile. Leur première observation remonte aux travaux de Hughes et Hughes en 1937 [29]. À l'inverse d'une bulle de savon il s'agit d'un fin film d'air encapsulant un volume de liquide dans un liquide (voir FIGURE 1.9). Elle a une forme sphérique à cause la tension de surface, les valeurs de surpression dans le film et le liquide encapsulé sont les mêmes que précédemment.

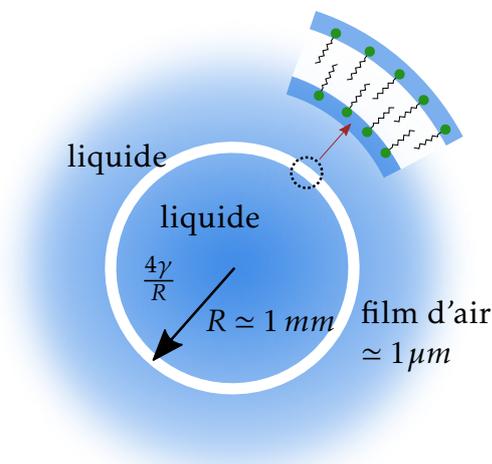


FIGURE 1.9 – Schéma de principe d'une antibulle. Une antibulle est un fin film d'air fermé dans un liquide contenant des surfactants. La surpression dans le liquide encapsulé vaut $4\gamma/R$. Une monocouche de surfactants couvre les interfaces, ce sont les chaînes carbonées qui s'opposent dans le cas des antibulles.

On note que les têtes polaires des surfactants ne se retrouvent pas face à face dans cette configuration.

1.3.1 Synthèse d'une antibulle

Il existe de nombreuses façons de synthétiser des antibulles. Parmi celles rapportées dans la littérature, on peut citer par exemple la déstabilisation d'une bulle éjectée par une aiguille dans un bain et qui conduit au piégeage d'une goutte dans cette bulle [30]. Il est aussi possible de créer une antibulle en soumettant des bulles à des ultrasons [31]. Cependant, il semble que la méthode la plus fiable et la plus simple consiste à faire impacter un jet liquide [32, 33] ou des gouttes [34, 35] sur un bain. Le jet entraîne un film d'air autour de lui en pénétrant le bain, l'instabilité de Rayleigh-Plateau provoque naturellement le pincement du jet en gouttes. L'air présent autour du jet les encapsule, formant ainsi des antibulles (voir FIGURE 1.10). Il est ensuite assez commun d'employer des gradients de densité (à l'aide de glycérol par exemple) pour stabiliser l'antibulle le temps de l'observer.

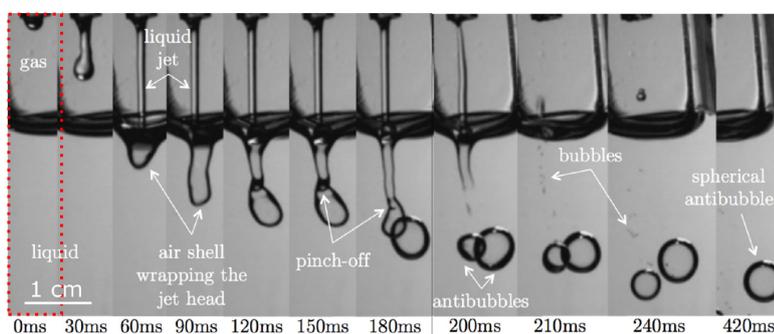


FIGURE 1.10 – Formation d'une antibulle par impact d'un jet sur un bain. Le jet entraîne un film d'air en pénétrant le bain. Il se déstabilise dans une zone de pincement et entraîne la formation d'antibulles. (d'après [36])

1.3.2 Temps de vie

Dans le cas d'une bulle de savon on a vu qu'en l'absence d'évaporation, le drainage est limité par l'interaction répulsive entre les surfactants quand le film

liquide devient extrêmement mince. Ce n'est pas le cas pour une antibulle. Au contraire, l'interaction des deux volumes de liquide à travers le film mince, sous l'effet des forces de Van der Waals, entraîne la déstabilisation du film d'air et l'ouverture de l'antibulle [37].

Cette différence de stabilité explique que le temps de vie d'une antibulle soit plus court que celui d'une bulle. On peut ainsi trouver dans la littérature des temps de vie d'antibulle allant de quelques dizaines de millisecondes (en l'absence de surfactants [38]) jusqu'à quelques minutes⁷ (en présence de surfactants [39]).

1.3.3 Drainage du film d'air

Après sa formation, le film d'air d'une antibulle s'écoule du bas vers le haut sous l'effet de la gravité. Une première modélisation simple de cet écoulement est proposée par Dorbolo *et al* [39] pour rationaliser l'ordre de grandeur des temps de vie d'antibulles. En supposant l'écoulement visqueux et la vitesse nulle aux interfaces, ils obtiennent un temps caractéristique de l'ordre d'une heure, qui constitue un ordre de grandeur cohérent mais surestime légèrement le temps de vie. Pour retrouver ces temps de vie, il faut explorer les propriétés rhéologiques d'une interface eau/air peuplée de surfactants. On peut considérer en première approximation que celle-ci est newtonienne (voir ANNEXE B).

Scheid *et al* [37] modélisent le drainage du film d'air dans le cas où le temps d'adsorption des surfactants est petit (< 1 s) devant le temps typique d'advection (ici le temps de vie) et quand la concentration des surfactants excède la concentration micellaire. Il démontrent alors que dans ce cas les interfaces ne peuvent pas être considérées comme rigides, il faut en réalité prendre en compte leur viscosité pour retrouver les temps de vie obtenus expérimentalement par Dorbolo *et al*.

Des travaux récents [36] suggèrent que ce résultat ne peut s'étendre directement aux surfactants qui présentent des longs temps d'adsorption. Dans ce cas il faut prendre en compte l'élasticité de l'interface : des gradients de tension de surface apparaissent sous l'effet du transport des surfactants vers le haut

7. Distribution exponentielle des temps de vie avec un temps caractéristique de 4 minutes.

du film. Il apparaît alors une contrainte interfaciale qui s'oppose au drainage⁸. En conclusion, c'est donc la nature des surfactants qui pilote principalement le drainage, leur présence permet d'allonger considérablement le temps de vie des antibulles.

1.3.4 Autres facteurs

Si le drainage est le mécanisme qui pilote principalement le temps de vie, de nombreux autres facteurs peuvent également influencer celui-ci.

La saturation de l'air en eau peut en particulier faire varier d'un facteur 100 le temps de vie d'une antibulle [40] : si le liquide l'environnant n'est pas saturé en air, le film s'y dissout tout en s'amincissant. De même, la présence de particules, poussières ou micelles en solution augmente la probabilité d'éclatement du film d'air [41]. On peut également noter que le rayon de l'antibulle et l'épaisseur initiale de son film d'air affectent le temps de vie [36], mais très modérément.

1.3.5 Conclusion partielle : les limites des surfactants

La tension de surface permet l'existence des bulles et des antibulles. Ces objets ont néanmoins des durées de vie extrêmement brèves, principalement à cause du drainage des films qui les composent, s'ils ne sont pas stabilisés par des surfactants ; la présence de ces derniers aux interfaces ralentit le drainage avec plus ou moins de succès selon leur nature et leur concentration. Les films minces restent cependant victimes de l'évaporation pour les bulles et de la dissolution pour les antibulles qui les amincissent, ce qui les rend particulièrement sensibles aux perturbations (poussières, micelles ou vibrations entre autres) qui causent souvent leur éclatement.

1.4 Les objets armurés

On a vu dans la section précédente que l'ajout de surfactants permet de stabiliser les interfaces liquide/gaz et les films minces des bulles et des anti-

8. On a donc une analogie avec la régénération marginale dans les films de savon.

bulles. Il ne s'agit cependant pas du seul moyen : l'utilisation de particules micrométriques adsorbées à une interface liquide/gaz est une alternative largement employée et qui exhibe une physique très riche. Pour bien cerner l'enjeu de la présence des particules, il me paraît nécessaire de ne pas se limiter aux bulles de savon et antibulles couvertes de particules dans cette partie mais de mentionner également l'influence qu'elles ont quand elles couvrent des bulles dans des liquides et des gouttes. Ces considérations permettront notamment d'interpréter certains résultats majeurs des prochains chapitres.

1.4.1 Particules adsorbées à une interface

1.4.1.1 Mouillage et angle de contact

L'adsorption de particules à une interface liquide/gaz repose sur la notion essentielle d'*angle de contact* θ que l'on détaille ici. L'aptitude ou non d'un liquide à mouiller une surface solide repose sur l'affinité entre les trois phases du système, à savoir le solide, le liquide et le gaz [5]. Cette affinité est essentiellement liée leurs propriétés physicochimiques (polarisabilité, liaisons chimiques...). Expérimentalement, le dépôt d'une goutte sur un substrat donne lieu à deux scénarios. Dans le premier, le liquide s'étale complètement (voir FIGURE 1.11 a)); on est alors en situation de mouillage total (cas de l'eau sur du verre propre). Dans le second, le liquide s'étale faiblement (voir FIGURE 1.11 b) et c)); on parle de mouillage partiel (cas d'une goutte d'eau déposée sur du téflon).

En cas de mouillage partiel, on définit l'angle de contact comme l'angle entre l'interface liquide/gaz et l'interface liquide/solide à l'endroit où se joignent les trois phases, appelé ligne triple. Si cet angle est supérieur à 90° et que le liquide est de l'eau on parle de surface hydrophobe.

La valeur de l'angle de contact est une grandeur souvent tabulée qui permet de connaître pour un triplet (solide, liquide, gaz) la nature du mouillage statique. Sa valeur peut être obtenue en écrivant l'équilibre mécanique sur la ligne triple (voir FIGURE 1.12). En projetant les tensions interfaciales dans le plan du substrat

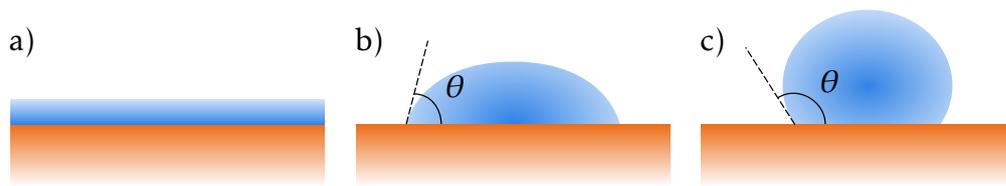


FIGURE 1.11 – a) Mouillage total : le liquide s'étale complètement sur le solide. b) Mouillage partiel : le liquide ne s'étale pas complètement avec angle de contact inférieur à 90° . c) Mouillage partiel également : le liquide mouille très faiblement le substrat avec un angle de contact supérieur à 90° .

on obtient l'équation suivante⁹ :

$$\gamma \cos \theta = \gamma_{sg} - \gamma_{sl}, \quad (1.5)$$

où γ_{sg} est la tension interfaciale entre le solide et le gaz et γ_{sl} celle entre le solide et le liquide. Cette loi est appelée relation de Young [42].

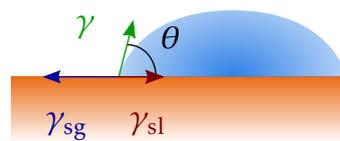


FIGURE 1.12 – L'équilibre mécanique sur la ligne triple permet d'obtenir la valeur de l'angle de contact θ à partir des tensions de surface entre le liquide et le gaz γ , le solide et le liquide γ_{sl} et enfin le solide et le gaz γ_{sg} .

1.4.1.2 Adsorption d'une particule

Cette première approche du mouillage va permettre de comprendre maintenant comment une particule peut être adsorbée à une interface. On se place dans un premier temps à une échelle petite devant la longueur capillaire de manière à ne prendre en compte que les effets du mouillage. On suppose qu'une particule sphérique de rayon r située dans une phase gaz est amenée par un travail extérieur à une interface liquide-air [43]. En l'absence de gravité, le travail à fournir

9. La projection sur la normale à ce plan est sujet à une forte controverse et n'est pas discutée outre mesure ici.

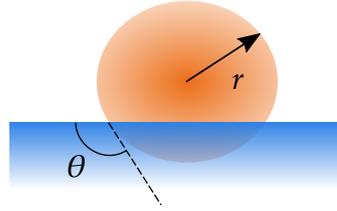


FIGURE 1.13 – En l’absence de gravité, l’équilibre d’une particule adsorbée à une interface liquide/gaz est prédit par la valeur de l’angle de contact θ .

pour que l’angle de contact prenne la valeur α résulte de la création d’une interface liquide/solide d’aire $2\pi r^2(1 + \cos \alpha)$ tandis que l’on supprime une interface liquide/gaz d’aire $\pi r^2 \sin^2 \alpha$ et une interface solide/gaz d’aire $2\pi r^2(1 + \cos \alpha)$. Par conséquent le travail fourni pour adsorber la particule vaut :

$$W_{\text{abs}} = 2\pi r^2 (\gamma_{\text{sl}} - \gamma_{\text{sg}}) (1 + \cos \alpha) - \pi r^2 \gamma \sin^2 \alpha. \quad (1.6)$$

En vertu de la relation de Young (1.5), on obtient :

$$W_{\text{abs}} = -2\pi r^2 \gamma (1 + \cos \alpha) \cos \theta - \pi r^2 \gamma \sin^2 \alpha. \quad (1.7)$$

Cette quantité est minimale pour $\alpha = \theta$, ce qui est bien évidemment cohérent avec la définition donnée précédemment de l’angle de contact. Il en résulte que l’énergie d’adsorption E_{abs} de la particule à l’interface s’écrit :

$$E_{\text{abs}} = -\pi r^2 \gamma (1 + \cos \theta)^2 \quad (1.8)$$

Cette énergie d’adsorption, fonction de l’angle de contact et du rayon de la particule, est négative : il est favorable, d’un point de vue énergétique, pour une particule de se placer à l’interface, au même titre que les surfactants. L’énergie d’adsorption est d’autant plus grande que la particule est mouillante. Cependant, il convient d’examiner l’ordre de grandeur de l’énergie mise en jeu ici pour savoir quand cette adsorption capillaire peut être effective expérimentalement. Tout d’abord aux petites échelles, si l’angle de contact est de 90° , E_{abs} est de l’ordre de $k_B T$ (l’énergie typique d’agitation thermique) pour un rayon de particule de l’ordre de 0,1 nm. Au-delà de quelques dizaines de nanomètres, l’adsorption est

donc irréversible d'un point de vue thermodynamique.

Le raisonnement précédent demeure valable tant que la taille des particules est petite devant la longueur capillaire. En revanche, quand la taille des particules augmente, leur présence à l'interface entraîne la déformation de celle-ci comme on l'a déjà vu pour une bulle en 1.1, sous l'effet de la gravité (voir FIGURE 1.14).

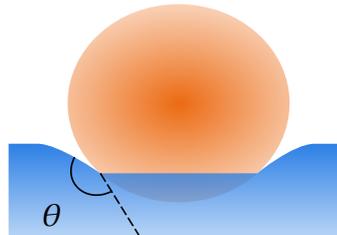


FIGURE 1.14 – En présence de gravité, la compétition gravito-capillaire entraîne la déformation de l'interface.

Il est important de comprendre que cette déformation de l'interface n'a lieu d'être qu'à des échelles comparables à la longueur capillaire puisque c'est précisément ça qui permet de saturer les interfaces avec des particules comme c'est le cas avec les surfactants.

1.4.1.3 Adsorption de plusieurs particules : formation de radeaux granulaires

On considère à présent deux particules, de taille comparable à la longueur capillaire, placées l'une proche de l'autre. Celles-ci interagissent sous l'effet de la déformation de l'interface à leur voisinage par un effet appelé *effet Cheerios*¹⁰ [44]. Cet effet est observable au quotidien quand les bulles à la surface de votre tasse de café s'accumulent en un petit amas souvent ensuite attiré par les parois de la tasse. La même observation peut être faite avec des microparticules (souvent plus denses que le liquide) et qui se regroupent à la surface d'un bain liquide. L'interprétation de ce phénomène repose sur la flottabilité des particules qui force celles-ci à suivre la déformation de l'interface pour aller :

10. Comme les céréales du même nom.

- Vers le haut si les particules sont mouillantes et moins denses que le liquide : c'est le cas des bulles qui remontent le long du ménisque qui mouille les parois de la tasse ou les autres bulles de surface.
- Vers le bas si les particules sont peu mouillantes et plus denses que le liquide : c'est le cas des particules denses qui descendent le long du ménisque jusqu'au centre du bain ou aux autres particules.

Ainsi, en ajoutant à la surface d'un bain des particules partiellement mouillantes, celles-ci s'agrègent naturellement en formant des monocouches flottantes où elles sont en contact les unes avec les autres. On se restreint aux interfaces granulaires saturées de particules dont les tailles sont comprises entre un micromètre et un millimètre. De cette manière, on peut considérer qu'elles sont liées uniquement par l'interaction gravito-capillaire présentée précédemment. On dit dans ce cas que l'interface granulaire liquide/gaz est armurée, dans le cas d'un bain on parle plus spécifiquement de *radeau*¹¹. Il émerge de la multitude de contacts solide/solide entre les particules une propriété essentielle des radeaux capillaires : le *jamming*¹².

1.4.1.4 Rhéologie d'un radeau capillaire

Le jamming modifie considérablement la rhéologie de l'interface liquide/gaz. Vella *et al* [46] proposent une étude de leur comportement lors de leur compression imposée par une contrainte extérieure (voir FIGURE 1.15).

Lors de la compression du radeau, aucune déformation n'est observée aux faibles contraintes puis, au-delà d'un seuil, l'interface se déstabilise par flambage. Celui-ci peut se dérouler suivant plusieurs régimes successifs au fur et à mesure que la contrainte augmente, chacun faisant intervenir une longueur d'onde spécifique (voir aussi [47]). Ce comportement, caractéristique d'un solide, met en évidence que ces radeaux peuvent : d'une part, supporter des contraintes anisotropes qui n'entraînent pas leur déformation si elle sont suffisamment faibles et d'autre part, quand la contrainte augmente l'interface se déforme plutôt que d'expulser des particules. Lors du relâchement de cette contrainte, le radeau retrouve son aspect initial, on a donc un comportement élastique. Ces

11. ou de raft en anglais.

12. que l'on peut traduire par embouteillage ou coincement [45].

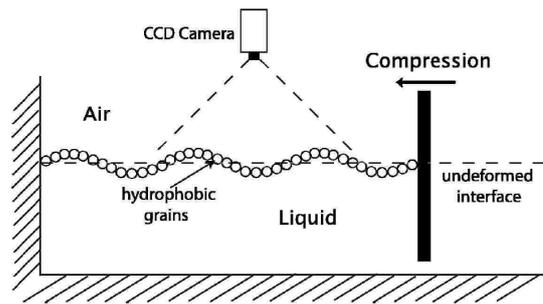


FIGURE 1.15 – Quand le taux de compression dépasse un certain seuil, un radeau de particules se déstabilise par flambage. Ce comportement est caractéristique d'un solide (d'après [46]).

propriétés mécaniques à la fois solides (quand l'interface est saturée) et liquides (quand elle ne l'est pas) sont propres aux radeaux capillaires et différentes de celles des interfaces peuplées de surfactants. Elles sont à l'origine de très nombreuses propriétés des bulles, gouttes et antibulles armurées.

1.4.2 Les différents types d'objets armurés

L'obtention des bulles (dans un liquide), gouttes, bulles de savon et antibulles pour lesquelles les surfactants sont remplacés par des particules n'est pas triviale. On distingue dans un premier temps les différents protocoles qui permettent de synthétiser ces objets, afin, dans un second temps, de présenter comment leur propriétés sont modifiées par la présence des particules.

1.4.2.1 Présentation des objets armurés

Les travaux « pionniers » À ma connaissance, les premiers scientifiques à s'intéresser à la possibilité de couvrir des bulles avec des particules sont Seung Kam et William Rossen [48]. En 1999, ils proposent une approche théorique 2D d'une bulle couverte de particules sphériques, la prise en compte du contact entre elles, par un modèle de sphères dures, qui permet de montrer que la pression capillaire dans la bulle peut *a priori* s'annuler et même devenir négative. Ils démontrent également à l'aide d'un calcul d'énergie libre qu'il n'est pas possible pour la bulle d'expulser de particule pour permettre de poursuivre

la réduction du volume lors de la dissolution naturelle du gaz dans le liquide environnant.

Aussillous et Quéré sont les premiers, en 2001, à étudier expérimentalement une goutte d'eau couverte de particules hydrophobes [49]. Ils démontrent que la présence des particules permet d'éviter le mouillage du substrat par le liquide. En conséquence, l'étude de la dynamique sur plan incliné prédit une loi d'échelle vérifiée expérimentalement et qui montre une vitesse très élevée en comparaison avec les gouttes nues de même taille. Aux fortes inclinaisons une déformation originale des gouttes est observée (voir FIGURE 1.16 a) et b)).

Par ailleurs, Binks *et al* [50] synthétisent des bulles couvertes de particules. Stone *et al* [51] mettent en évidence que celles-ci peuvent adopter des formes non-sphériques dont la stabilité est attribuée au jamming (voir FIGURE 1.16 c)).

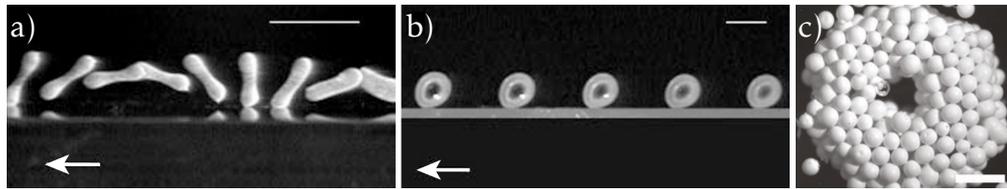


FIGURE 1.16 – a-b) Déformation d'un goutte couverte de particules pendant sa chute (d'après [49]). c) Bulle couverte des particules et qui présente une forme toroidale stable (d'après [51]).

Depuis ces premiers travaux, de très nombreuses études ont proposé la synthèse et l'étude des propriétés d'objets similaires, ceux-ci peuvent être classés essentiellement dans quatre catégories.

Les 4 objets répertoriés L'adsorption de microparticules à des interfaces liquide/gaz permet la conception de bulles, gouttes, bulles de savon et antibulles armurées :

FIGURE 1.17 a) Quand l'interface liquide/air d'une bulle dans un bain est couverte de microparticules, on qualifie celle-ci de bulle en armure (*armoured bubble*). Celle-ci peut alors prendre une forme non-sphérique.

FIGURE 1.17 b) On peut également couvrir de particules une goutte, que l'on appelle goutte en armure, ou goutte marbrée (*liquid marble*). La présence des particules permet de prévenir le mouillage du substrat par le liquide.

FIGURE 1.17 c) Il est également possible au moyen de processus chimiques complexes de synthétiser une antibulle armurée (*armoured antibubble*), qui présente alors un temps de vie nettement allongé par rapport à une antibulle de savon.

FIGURE 1.17 d) En saturant de particules un film de savon, on peut créer une bulle de savon en armure (*gas marble*). Ici le liquide crée des ponts capillaires qui lient entre elles les particules. Cet objet peut supporter de larges variations de pression interne sans se déformer.

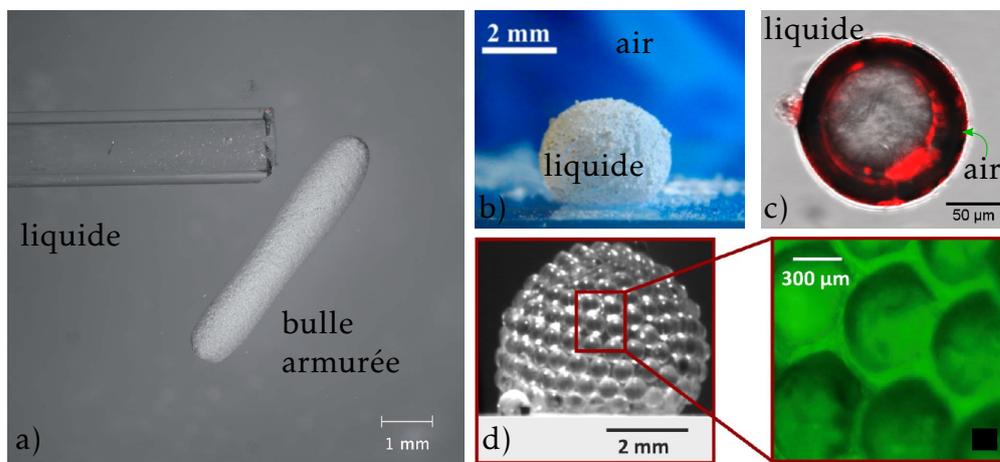


FIGURE 1.17 – a) Bulle d’air dans l’eau couverte de microparticules (d’après [52]). b) Goutte d’eau couverte de microparticules (d’après [53]). c) Antibulle dont les deux interfaces sont couvertes de nanoparticules (d’après [54]). d) Bulle de savon dont le film est saturé de particules, dans le cas présent il ne s’agit plus réellement d’un film mais de ponts capillaires liant les particules entre elles (d’après[55]).

1.4.3 Synthèse des objets armurés

Il existe de très nombreuses manières de synthétiser un objet armuré. On peut cependant classer leurs procédés de fabrication en trois catégories principales :

- L’objet (bulle, goutte...) est d’abord synthétisé, puis on sature son interface de particules.
- On sature tout d’abord une interface de particules et on vient ensuite la déformer pour obtenir l’objet souhaité.

— L'interface granulaire et l'objet sont créés simultanément.

1.4.3.1 Synthèse par couverture de gouttes et bulles

Des quatre objets répertoriés précédemment, les gouttes en armure dans l'air¹³ sont les plus simples à synthétiser d'un point de vue expérimental : il suffit de déposer une goutte du liquide que l'on souhaite contrôler sur un amas fait des particules dont on veut la couvrir [49, 53, 56, 57]. En la faisant rouler sur ces particules, la goutte se couvre naturellement si l'angle de contact est suffisamment grand (voir 1.4.1). On obtient ainsi une goutte en armure simple à manipuler avec une spatule puisqu'elle ne mouille pas le substrat (voir FIGURE 1.17 b)).

La fabrication de bulles en armure est nettement plus délicate. Il est en effet plus difficile d'approcher les particules de l'interface liquide/gaz par le liquide plutôt que par le gaz car densité et viscosité y sont bien plus élevées. Ainsi il est courant d'utiliser des dispositifs microfluidiques où les bulles sont piégées et vont collecter des particules en suspension lors de leur progression dans des microcanaux. Yu *et al* [58] montrent comment la progression d'une bulle dans un tube capillaire rempli d'une suspension permet la couverture progressive de celle-ci en commençant par l'arrière (voir FIGURE 1.18 a)). Au fur et à mesure que la bulle avance, le radeau qui se forme à l'arrière remonte le long de la bulle pour la couvrir complètement. De façon similaire, Taccoen *et al* synthétisent des bulles en armure en les faisant progresser dans un microcanal rempli d'une suspension [59]. La collecte des particules est cette fois homogène (voir FIGURE 1.18 b)).

Ce type de procédé de fabrication permet un contrôle extrêmement précis du volume de gaz ou de liquide encapsulé. Néanmoins il n'est envisageable que si l'objet de base (bulle ou goutte ici) est suffisamment stable pour supporter d'être couvert progressivement. C'est pourquoi il est inadapté à la synthèse de bulles hors d'un bain et d'antibulles en armure : d'une part le temps de vie de ces objets est trop court en l'absence de surfactants pour être couverts progressivement comme on l'a vu en 1.2, et d'autre part, ils sont trop fragiles d'un point de vue mécanique pour supporter le dépôt de particules qui créent des points de

13. On peut aussi encapsuler des gouttes aqueuses en armure dans un bain d'huile.

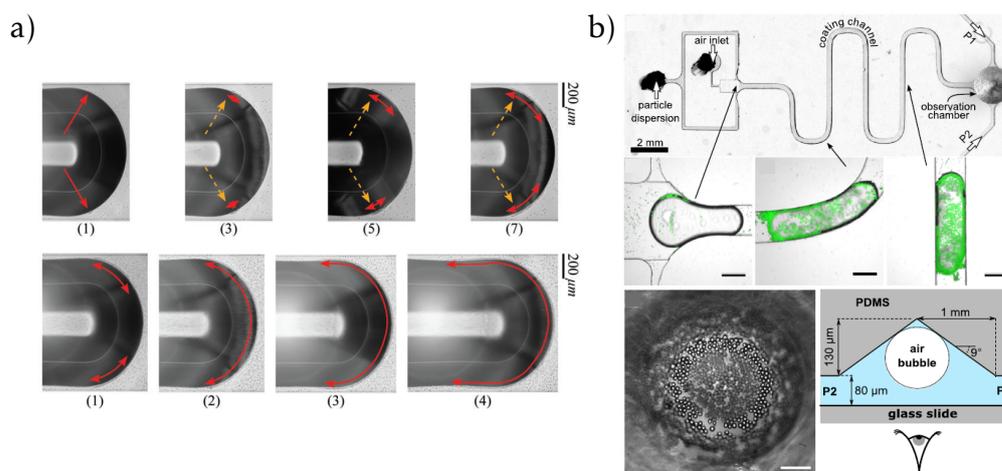


FIGURE 1.18 – a) Arrière de la bulle lors de son avancée, les flèches oranges (3,5,7) précisent les zones où les premières particules sont collectées. Les flèches rouges montrent l'étendue du radeau au fur et à mesure de la progression de la bulle (d'après [58]) b) L'injection d'air dans un microcanal remplie d'une suspension permet la couverture partielle de la bulle avant son placement en chambre d'observation (d'après [59]).

nucléation sur les films entraînent leur rétractation.

1.4.3.2 Synthèse par déformation d'une interface armurée

Il s'agit cette fois de s'intéresser aux procédés où l'on couvre les interfaces de particules avant que les objets ne soient fermés. Il devient alors possible de créer des gouttes armurées encapsulées dans des liquides. C'est ce que réalisent Abkarian *et al* [60] : en ajoutant des particules à une interface initialement plane entre de l'eau et de l'huile, ils forment un radeau à l'interface. Suivant certains paramètres gravito-capillaires, le radeau peut être stable ou bien se déstabiliser naturellement sous son propre poids. Dans ce cas il coule dans l'eau en encapsulant un petit volume d'huile (voir FIGURE 1.19 a)). Dans le cas où le radeau est stable, il est possible de venir déposer dessus du liquide de la phase la plus dense. La déstabilisation forcée du radeau permet alors d'encapsuler cette fois la phase la plus dense dans un film armuré [61], constitué du liquide moins dense (voir FIGURE 1.19 b)). Il faut noter cependant que l'objet dans ce cas précis n'est plus tout à fait une goutte en armure puisqu'il y a film liquide qui sépare le

liquide encapsulé du liquide environnant, on a donc une structure proche d'une antibulle en armure, pour laquelle l'air est remplacé par l'huile.

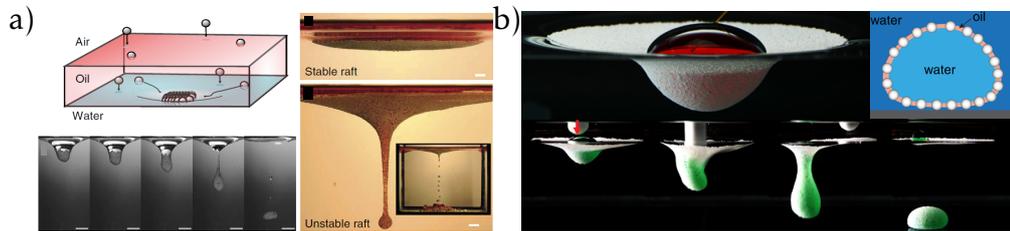


FIGURE 1.19 – a) L'ajout de particules adéquates à une interface entre l'eau (au-dessous) et l'huile (au-dessus) permet de former un radeau. Sa forme peut être stable, selon des critères gravito-capillaires, ou instable et défléchie vers le bas. Cette configuration peut alors provoquer l'encapsulation de huile dans l'eau (d'après [60]). b) Dans la configuration où le radeau est stable, le dépôt d'eau au-dessus de lui suivi de sa destabilisation, permet d'encapsuler l'eau dans la phase d'eau au moyen d'un film d'huile chargé de particules (d'après [61]).

Un procédé de destabilisation peut également être employé pour fabriquer des bulles en armures. Subrabaniam *et al* [62], proposent un dispositif microfluidique à trois voies : la première amène le gaz à encapsuler tandis que les deux autres transportent une suspension de particules qui vont progressivement couvrir l'interface liquide/gaz. L'ajustement des débits permet de destabiliser le jet de gaz en éjectant ainsi à intervalles réguliers des bulles en armures (voir FIGURE 1.20 a)).

La synthèse de bulles de savon en armure a été réalisée par Timounay *et al* [55]. Un radeau de particules hydrophobes est placé à la surface d'une solution de surfactants. Un cadre plan rectangulaire centimétrique est alors placé sous l'interface puis extrait par le dessous du radeau. Le film de particules alors créé se destabilise immédiatement sous le poids du radeau, pour encapsuler un volume d'air en retombant sur le bain. La bulle peut alors être extraite avec une spatule pour être étudiée sur un substrat (voir FIGURE 1.17 d)). Par ailleurs, Yang *et al* proposent un moyen simple de fabriquer des bulles de surface armurées (i.e. une bulle de savon armurée à la surface d'un bain). Le procédé consiste à couvrir un bain d'eau de particules et à injecter une bulle d'air au dessous. Celle-ci déforme le radeau comme une bulle de surface mais reste piégée sous les particules (voir FIGURE 1.21).

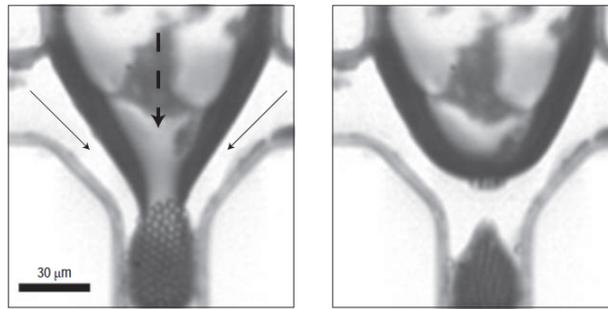


FIGURE 1.20 – a) Dispositif microfluidique pour fabriquer des bulles en armure : les particules arrivent par les voies de gauche et droite (flèche en trait plein), l'air arrive par la voie supérieure (flèche en trait pointillé). L'ajustement des débits permet l'éjection périodique de bulles en armure (d'après [62]). b) La progression d'un « doigt » d'air dans un capillaire aux parois couvertes de particules permet sous certaines conditions de les collecter en avançant. Ce doigt se déstabilise ensuite par pincement en formant ainsi une bulle en armure (d'après [52]).

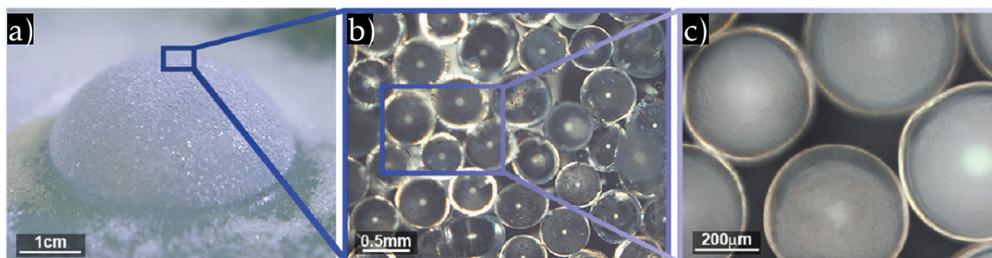


FIGURE 1.21 – a) L'injection d'air sous un radeau à la surface d'un bain d'eau permet de former une bulle de surface en armure. Les particules sont liées par des ponts capillaires (d'après [63]).

1.4.3.3 Synthèse par création d'interface armurée

Zoueshtiagh *et al* [52] proposent finalement un procédé différent : l'idée est cette fois de pousser un volume d'air dans un capillaire dont les parois ont été préalablement couvertes de particules, il apparaît alors que sous certaines conditions de mouillage des particules et des parois, l'interface peut collecter les particules en avançant. Ce faisant celle-ci s'agrandit (autrement dit on crée de l'interface) jusque sa déstabilisation naturelle (voir FIGURE 1.20 b)) par pincement. Cette dernière permet alors de former une bulle qui est ensuite éjectée du tube (voir FIGURE 1.17 a)).

Cette création d'interface favorisée énergétiquement par l'adsorption de particules est aussi bien illustrée par l'instabilité de Saffman-Taylor inverse (voir FIGURE 1.17 b)). Un fluide visqueux, progressant dans une cellule de Hele-Shaw couverte de particules, se digitalise en avançant car la création d'une interface granulaire est favorable.

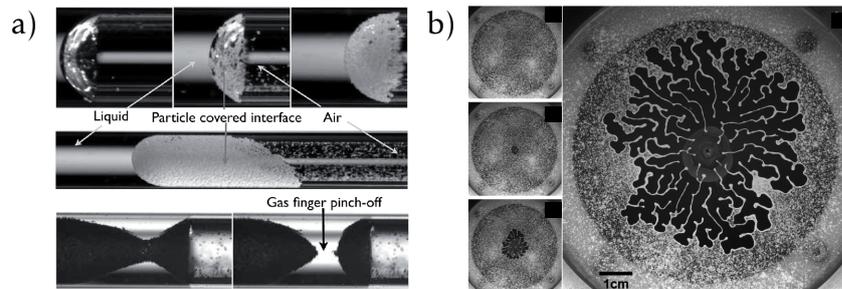


FIGURE 1.22 – a) La progression d'un "doigt" d'air dans un capillaire aux parois couvertes de particules permet sous certaines conditions de les collecter en avançant. Il est suffisamment favorable d'un point de vue énergétique de créer de l'interface au fur et à mesure que le doigt avance. Ce doigt se déstabilise ensuite par pincement en formant ainsi une bulle en armure (d'après [52]). b) La même instabilité intervient dans la progression d'un front d'eau dans une cellule de Hele-Shaw dont les parois sont couvertes de particules. Le fluide visqueux (ici l'eau) se digitalise en avançant car la création d'interface granulaire est favorable [64].

1.4.3.4 Autres procédés

Finalement, deux études proposent la synthèse d'antibulles en armure [54, 65]. Ces procédés de fabrication emploient préférentiellement des nanoparticules et un gélifiant (la maltodextrine). Ils font appel à une chimie dont les protocoles sont extrêmement lourds, techniques et polluants. S'agissant de méthodes et de composés très éloignés des processus simples que l'on cherche à mettre en place pour remplacer les surfactants par des microparticules, on ne les détaillera pas ici.

1.4.4 Propriétés des objets armurés

On détaille à présent les propriétés des objets armurés.

1.4.4.1 Propriétés des gouttes armurées

Prévention du mouillage Comme le montre la FIGURE 1.17 b), lors de son dépôt sur un substrat, une goutte en armure de taille comparable à la longueur capillaire, adopte une forme quasi-sphérique et ne mouille pas le substrat, au point de pouvoir rouler dessus [49, 66].

La forme quasi-sphérique de la goutte armurée montre que celle-ci possède une « tension interfaciale » bien que l'interface soit saturée en particules. Il est alors tout à fait possible de définir et mesurer une tension de surface effective pour cette interface composite [67] et dont les valeurs, comparables à la tension superficielle de l'interface eau/air, varient peu selon le choix des particules adsorbées. C'est justement cette tension de surface effective qui s'oppose à la déformation de l'interface. Cela entraînerait sa mise à nu par endroit et par conséquent le mouillage du substrat. Ce mouillage du substrat par la goutte est inévitable en l'absence de particules. Il est prévenu d'une part, grâce à cette tension effective interfaciale et d'autre part, grâce aux particules solides qui permettent de maintenir une distance raisonnable entre le liquide encapsulé et le substrat. Cette effet permet même de déposer ces gouttes en armure sur des bains liquides sans observer leur coalescence avec celui-ci [68, 69]. La prévention du mouillage est affectée par les propriétés des particules. Plus celles-ci sont grandes et hydrophobes, plus l'écart entre le substrat et le liquide est grand.

Influence sur l'évaporation L'évaporation d'une goutte armurée est affectée par la présence des particules quand il s'agit d'eau [70, 71] ou quand il s'agit d'un mélange eau/glycérol [57]. Les particules occupent une part importante de la surface libre : le flux d'évaporation est donc diminué par rapport à celui d'une goutte de même taille dépourvue de particules. Cet effet est d'autant plus fort qu'il y a de couches de particules. Néanmoins, le jamming empêche une réduction optimale de la surface lors de la diminution du volume due à l'évaporation, si bien que le temps d'évaporation de la goutte est tout de même plus court quand celle-ci est couverte d'une monocouche de particules [69].

Propriétés mécaniques Le comportement de gouttes en armure lors des variations de leur pression interne est un bon indicateur de leur propriétés mécaniques. Deux études similaires ont été menées à ce sujet : des demi-gouttes sont disposées à la sortie d'un tube tantôt dans l'air [72] tantôt dans le décane [73]. La forme des gouttes est dans un premier temps inchangée lors de la diminution de la pression dans le capillaire ; elles peuvent donc supporter une dépression interne grâce au jamming. Pitois *et al* [72] observent ensuite la facétisation de l'interface pour ces gouttes couvertes de particules (voir FIGURE 1.23). Cette réorganisation est propre à la présence des particules.

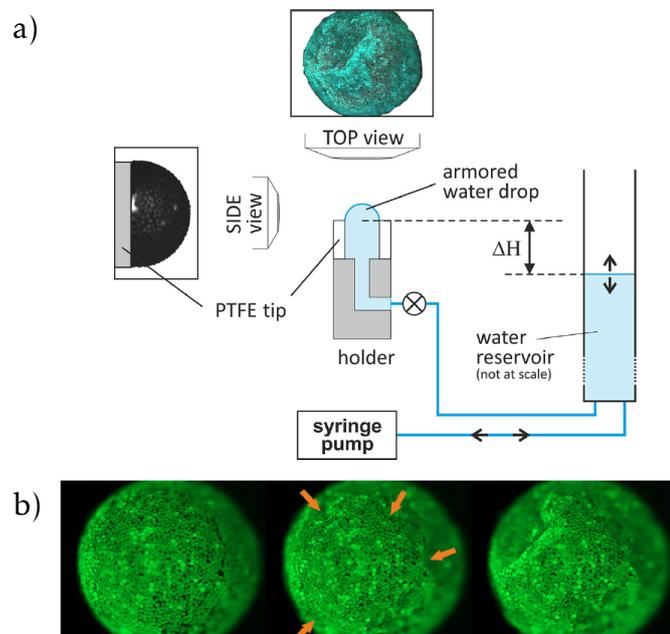


FIGURE 1.23 – a) Dispositif expérimental : la pression dans la goutte est contrôlée par l'ajustement de la hauteur d'eau dans la cuve reliée au tube. b) Diminution de la pression dans une goutte armurée, on observe un régime de facétisation avant son effondrement (d'après [72]).

1.4.4.2 Propriétés des bulles armurées

Forme non-sphérique On a vu que les propriétés d'une interface armurée sont à la fois celles d'un solide et d'un liquide (voir 1.4.1.4). Il apparaît alors que contrairement à une bulle classique, une bulle en armure peut adopter une

forme non-sphérique [51, 52]. En effet, si la tension interfaciale effective n'est pas assez élevée pour dépasser le seuil de flambage de l'armure (voir propriétés des radeaux 1.4.1.4), la bulle conserve sa forme de fabrication. Autrement dit, le jamming oppose une contrainte à la tension interfaciale et empêche toute réorganisation de l'interface. On remarque en particulier que la bulle ne peut pas éjecter naturellement des particules de son interface pour minimiser sa surface.

On comprend alors le rôle prépondérant du procédé de fabrication de l'objet : si celui-ci est synthétisé librement en premier lieu, il adopte alors une forme sphérique puis, étant couvert de particule, il la garde comme c'est le cas pour la goutte dans le paragraphe précédent (en régime statique). En revanche, dans le cas de la bulle synthétisée par déstabilisation d'un doigt d'air en progression dans un capillaire (voir FIGURE 1.20 b)), les contraintes exercées par le microcanal permettent de saturer son interface tandis que sa forme est préservée. On peut alors fabriquer une bulle non-sphérique.

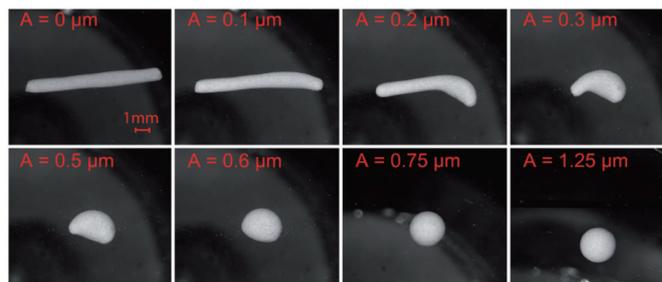


FIGURE 1.24 – Bulle en armure placée dans un bain disposé sur un pot vibrant, celui-ci oscille à une fréquence proche de la fréquence de Minnaert de la bulle nue de même taille. En augmentant progressivement l'amplitude des vibrations (en rouge), des particules sont éjectées tandis que la bulle retrouve sa forme sphérique (d'après [74]).

Baudoin *et al* [74] montrent néanmoins que cette forme non-sphérique constitue un état métastable. Les auteurs montrent qu'il est favorable d'un point de vue énergétique de passer de la forme non-sphérique à la forme sphérique. Ceci requiert cependant d'expulser certaines particules puisque l'aire de l'interface diminue. Le jamming s'oppose à cette réorganisation, faisant donc de la forme non-sphérique un état métastable. Afin de passer la barrière énergétique qui lui est associée, les bulles sont mises en vibration. La fréquence d'excitation est choi-

sie proche de la fréquence de Minnaert pour une bulle sphérique et non-armurée de même taille. En faisant croître l'amplitude, certaines particules sont éjectées et la bulle retrouve un aspect sphérique (voir FIGURE 1.24). Ainsi, en fournissant à la bulle suffisamment d'énergie cinétique, celle-ci passe la barrière de l'état métastable et adopte une forme sphérique.

Arrêt de la dissolution Abkarian *et al* [75] démontrent que la dissolution du gaz d'une bulle dans le liquide environnant est limitée si celle-ci est armurée. Pour une bulle classique, la surpression de Laplace peut entraîner la dissolution de l'air qu'elle contient dans le liquide environnant, l'équilibre étant atteint quand la loi de Henry est vérifiée (voir 1.2.3.3). Cette dissolution entraîne la diminution du volume de la bulle. Quand la bulle est armurée la diminution du volume est limitée par le jamming, il apparait alors une tension entre les particules qui finit par entraîner leur réorganisation. Celle-ci prend la forme d'une « facétisation »¹⁴ de l'armure (voir FIGURE 1.25 a)). L'apparition de ces « facettes » annule la courbure moyenne de l'interface. La surpression de Laplace, due à cette courbure, est alors annulée et la dissolution s'arrête.

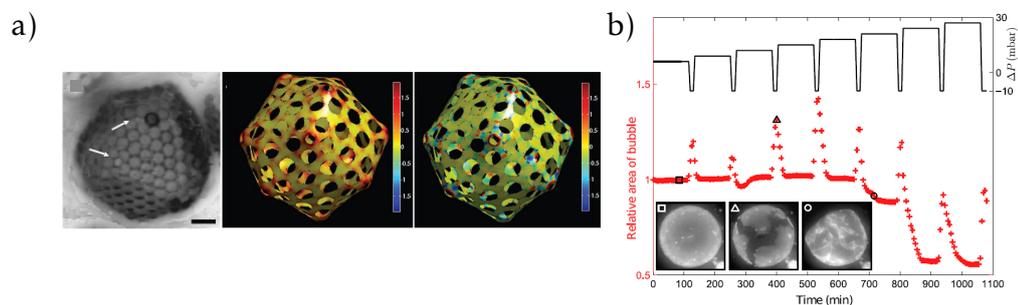


FIGURE 1.25 – a) Lors de la dissolution du gaz, la facétisation d'une bulle en armure (à gauche) entraîne l'annulation de sa courbure (à droite) et par conséquent celle de la pression de Laplace. La dissolution prend alors fin (d'après [75]). b) Pression externe autour d'une bulle en armure (en noir) : augmentation par paliers (avec relaxation entre chaque palier) jusqu'à l'effondrement de la bulle. L'aire apparente de la bulle est en rouge (d'après [59]).

Taccoen *et al* [59] mènent des expériences similaires en s'intéressant à la pres-

14. Au début de la facétisation, l'interface peut être considérée comme solide. La notion de tension interfaciale effective perd son sens [70].

sion maximale externe qu'une bulle en armure peut supporter. Contrairement au cas précédent où la pression interne décroît naturellement, ici la pression externe est augmentée par palier (voir FIGURE 1.25 b)) pour déterminer la valeur maximale qu'elle peut atteindre tout en préservant l'intégrité de la bulle. Ils observent alors que la valeur seuil ΔP dépend essentiellement du rayon de la bulle ($\Delta P \propto 1/R$) et non de la taille des particules.

1.4.4.3 Propriétés des bulles de savon armurées

Variation de pression interne Finalement, Timounay *et al* caractérisent les propriétés mécaniques des bulles de savon armurées en leur imposant des variations de pression interne [55]. De l'air est injecté à débit constant dans la bulle pendant que sa pression interne est mesurée. Trois régimes successifs sont alors observés (voir FIGURE 1.26 a)) : (i) la pression augmente sans changement de forme de la bulle (ii) la bulle gonfle légèrement (i.e. des ponts capillaires s'étirent) tandis que la pression chute (iii) la bulle s'ouvre. À l'inverse quand de l'air est pompé de l'intérieur de la bulle, celle-ci voit sa forme inchangée jusqu'à un seuil où elle s'effondre. Dans les deux cas, la bulle de savon armurée peut supporter une variation de pression égale à dix fois la suppression de Laplace d'une bulle de savon de même taille. Ce résultat diffère largement de celui obtenu pour les bulles et les gouttes armurées qui peuvent supporter une diminution de pression interne de l'ordre de la pression de Laplace mais aucune augmentation (voir FIGURE 1.26 b)). Les étonnantes propriétés mécaniques de ces bulles de savon armurées reposent sur la robustesse de ponts capillaires qui relient les particules entre elles [76]. Ce résultat démontre que l'interaction attractive qui lie les particules adsorbée dans un film est plus forte que dans le cas d'une seule interface.

Remarque : pour la synthèse de bulles de savon armurées il est préférable d'utiliser des particules plutôt mouillantes afin d'avoir des ponts capillaires robustes. Dans ce cas, le liquide s'incurve entre les particules à cause de l'angle de contact, et il apparaît une dépression dans le liquide qui attire entre elles les particules [77, 78].

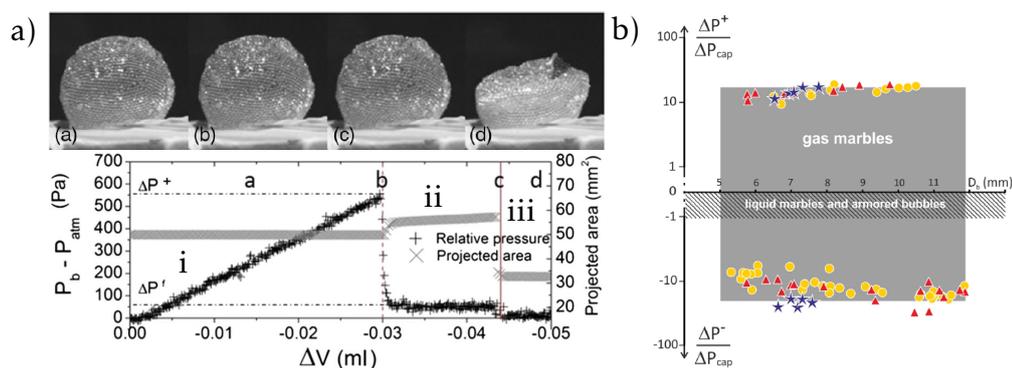


FIGURE 1.26 – a) L’injection fait monter la pression sans changement de forme (régime *i*) jusqu’au début de l’étirement des ponts capillaires qui entraîne la chute de pression (régime *ii*), peu après la bulle s’effondre quand un pont capillaire cède (régime *iii*). b) Variations de pression interne maximales que peuvent supporter des bulles de savon en armure en gris, la gamme accessible est bien plus large que pour des gouttes ou des bulles en hachuré (d’après [55]).

Réduction de la perméabilité Dans le cas d’une bulle de savon armurée, la perméabilité à l’air est largement diminuée par rapport à une bulle de savon de même taille à cause de la grande diminution de surface libre [79].

Limitation du drainage Enfin, la présence de particules piégées dans un film mince permet de limiter son drainage. Dans leur étude des bulles de surface en armure, Yang *et al* [63] démontrent que les pont capillaires qui lient les particules ont tendance à s’incurver d’autant plus qu’ils s’évaporent. Cette augmentation de la courbure induit une dépression dans le film liquide qui va pomper le liquide du bain par succion, compensant ainsi l’évaporation. De cette manière, les pont capillaires conservent une épaisseur d’équilibre (de l’ordre du rayon de particules) et le drainage est complètement stoppé. Dans ce cas, l’épaisseur du film est plus élevée qu’en présence de surfactants (quelques nanomètres), ceci le préserve de l’apparition de points de nucléation.

1.4.5 Bilan : des surfactants aux particules

Utiliser des surfactants permet d’accroître significativement la stabilité des interfaces liquide/gaz. C’est d’une importance majeure pour les bulles et anti-

bulles, fragiles en leur absence. L'adsorption de microparticules plutôt que de surfactants à cette même interface constitue une alternative qui s'est révélée extrêmement féconde [80].

Il est très favorable d'un point de vue énergétique pour les surfactants et microparticules d'être adsorbés à une interface liquide/gaz et d'y former une monocouche. Leur présence permet de stabiliser les bulles et les antibulles tout en conférant de nouvelles propriétés à ces objets comme c'est le cas aussi pour les gouttes et les bulles. Néanmoins, le choix des particules plutôt que celui des surfactants permet, grâce à leur cohésion, leur taille et au jamming d'accéder à de nouvelles propriétés mécaniques pour ces objets, au prix toutefois de procédés de fabrications délicats et/ou laborieux. Comme on l'a vu ces objets sont susceptibles, selon leur nature et le choix des particules, de ne pas mouiller les substrats sur lesquels ils sont déposés, de supporter des formes non-sphériques ou encore de présenter une certaine résistance aux variations de pression. La présence de particules permet *via* la couverture de l'interface libre et/ou l'annulation de la courbure de limiter les transferts d'air ou d'eau avec l'extérieur. Ce panel de nouvelles propriétés constitue une mine de ressources pour la compréhension de multiples phénomènes physiques mais également pour des applications variées.

1.4.5.1 Applications

À l'échelle individuelle : stockage et transport À l'échelle individuelle la conception simple et fiable de contenants aptes à encapsuler des petits volumes de fluides permet d'accéder à de très nombreuses applications par dépôt : capteurs de gaz [81], agents de démouillage par dépôt sur des films minces [82], sièges de réactions chimiques [56], outils de lithographie [83]. On peut aussi les utiliser dans des configurations dynamiques : agents de contraste pour des ultrasons [84], vecteurs de transport pour un principe actif de médicament [85], transporteurs contrôlés à distance [86] ou autopropulsés et libérés par laser [53] ou stimuli chimiques [87].

À l'échelle collective : mousses et émulsions Il est connu depuis plus de cent ans qu'une manière de stabiliser les mousses et les émulsions est de les charger en microparticules [88, 89]. Bien que ces systèmes soient plus complexes que des

bulles de savon et ou des gouttes [90], les mécanismes qui entrent en jeu dans leur vieillissement ont de nombreux points communs avec ceux qui gouvernent celui d'une bulle de savon (drainage, évaporation, échanges gazeux à travers des films liquides, etc...). Ainsi, l'ajout de particules limite le drainage dans une mousse ([91]), ou les effets de mûrissement et de coalescence [92, 93, 94]. Le jamming permet en particulier de limiter les effets du mûrissement quand les petites bulles d'une mousse sont complètement saturées en particules [95]. Par ailleurs, l'emploi de particules permet d'accéder à des phénomènes originaux comme les inversions de phases [96]. La conception de mousses ultra-stables est un enjeu de taille dans l'industrie agroalimentaire [97, 98] ou encore dans les cosmétiques [99].

1.5 Objectifs

Couvrir de particules une bulle de savon ou une antibulle permet d'accroître sa stabilité *via* une modification de ses propriétés mécaniques. Néanmoins, l'étude directe de leur temps de vie n'a pas été menée. On cherche donc à comprendre d'une part, comment les mécanismes qui entraînent la mort des bulles de savon et des antibulles sont modifiés par la présence des particules, et d'autre part, comment il est possible de les contrôler pour maîtriser le temps de vie de ces objets. Il nous faut pour cela mettre au point des protocoles de fabrication de bulles et antibulles armurées qui soient simples et reproductibles.

Bibliographie du présent chapitre

- [1] J.H. WEIJS et al. « Origin of line tension for a Lennard-Jones nanodroplet ». In : *Physics of Fluids* 23.2 (2011).
- [2] A. MARCHAND et al. « Why is surface tension a force parallel to the interface? » In : *American Journal of Physics* 79.10 (2011), p. 999-1008.
- [3] Henrik BRUUS. *Theoretical microfluidics*. T. 18. Oxford university press, 2007.
- [4] Pierre Simon marquis de LAPLACE. *Traité de mécanique céleste-Supplément : Théorie de l'action capillaire*. T. X. Crapelet, 1806.
- [5] P.G. de GENNES, F. BROCHART-WYART et D. QUÉRÉ. *Gouttes, bulles, perles et ondes*. Belin, 2005.
- [6] W.N. Bond M.A. D.Sc. F.INST.P. et Dorothy A. Newton B.Sc. « LXXXII. Bubbles, drops, and Stokes' law. (Paper 2) ». In : *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science* 5.30 (1928), p. 794-800.
- [7] Miguel A. C. TEIXEIRA et al. « What is the Shape of an Air Bubble on a Liquid Surface? » In : *Langmuir* 31.51 (2015), p. 13708-13717.
- [8] G. DEBRÉGEAS, P.-G. de GENNES et F. BROCHARD-WYART. « The Life and Death of "Bare" Viscous Bubbles ». In : *Science* 279.5357 (1998), p. 1704-1707.
- [9] Etienne GUYON, Jean-Pierre HULIN et Luc PETIT. *Hydrodynamique Physique*. 2001.
- [10] E. FOREL et al. « Coalescence in Two-Dimensional Foams : A Purely Statistical Process Dependent on Film Area ». In : *Phys. Rev. Lett.* 122.8 (fév. 2019).
- [11] Jacob N ISRAELACHVILI. *Intermolecular and surface forces*. 3^e éd. Academic press, 2011.
- [12] Lorène CHAMPOUGNY. « Génération et rupture de films liquides minces ». 2015SACLS221. Thèse de doct. 2015. URL : <http://www.theses.fr/2015SACLS221/document>.
- [13] K.J. MYSELS et K. SHINODA. *S. Frankel Soap Films-Studies on Their Thinning*. 1959.
- [14] L. CHAMPOUGNY et al. « Life and death of not so "bare" bubbles ». In : *Soft Matter* 12.24 (2016), p. 5276-5284.

- [15] L.W. SCHWARTZ et R.V. ROY. « Modeling draining flow in mobile and immobile soap films ». In : *J. Colloid Interf. Sci.* 218.1 (1999), p. 309-323.
- [16] H. LHUISSIER et E. VILLERMAUX. « Bursting bubble aerosols ». In : *J. Fluid Mech.* 696 (2012), p. 5-44.
- [17] L. CHAMPOUGNY et al. « Influence of Evaporation on Soap Film Rupture ». In : *Langmuir* 34.10 (2018), p. 3221-3227.
- [18] T. GILET et al. *How long will a bubble be?* 2007. arXiv : 0709 . 4412 [physics.flu-dyn].
- [19] J. MIGUET et al. « Stability of big surface bubbles : Impact of evaporation and bubble size ». In : *Soft Matter* 16.4 (2020), p. 1082-1090.
- [20] S POULAIN et L BOUROUBA. « Biosurfactants change the thinning of contaminated bubbles at bacteria-laden water interfaces ». In : *Physical review letters* 121.20 (2018), p. 204502.
- [21] B. DOLLET et F. BOULOGNE. « Natural convection above circular disks of evaporating liquids ». In : *Phys. Rev. Fluids* 2 (5 mai 2017), p. 053501.
- [22] William HENRY. « III. Experiments on the quantity of gases absorbed by water, at different temperatures, and under different pressures ». In : *Philosophical Transactions of the Royal Society of London* 93 (1803), p. 29-274.
- [23] HM PRINCEN et SG MASON. « The permeability of soap films to gases ». In : *Journal of Colloid Science* 20.4 (1965), p. 353-375.
- [24] HM PRINCEN, J Th G OVERBEEK et SG MASON. « The permeability of soap films to gases : II. A simple mechanism of monolayer permeability ». In : *Journal of Colloid and Interface Science* 24.1 (1967), p. 125-130.
- [25] Fumio TAKEMURA et Akira YABE. « Gas dissolution process of spherical rising gas bubbles ». In : *Chemical engineering science* 53.15 (1998), p. 2691-2699.
- [26] VI BARANENKO, AN MUSIENKO et LN FAL'KOVSKII. « Intensity of growth or dissolution of vapor-gas bubbles ». In : *Atomic Energy (New York)* 73.4 (1993), p. 775-779.
- [27] Timothy A SHEDD. « General model for estimating bubble dissolution and droplet evaporation times ». In : *Journal of Micro/Nanolithography, MEMS, and MOEMS* 4.3 (2005), p. 033004.
- [28] A.V. GROSSE. « Soap bubbles : two years old and six centimetres in diameter ». In : *Science* 164 (1969), p. 291-293.

- [29] William HUGHES et Alun R. HUGHES. « Liquid Drops on the Same Liquid Surface ». In : *Nature* 3245.129 (1932), p. 59.
- [30] A TUFAILE et JC SARTORELLI. « Bubble and spherical air shell formation dynamics ». In : *Physical Review E* 66.5 (2002), p. 056204.
- [31] Michiel POSTEMA et al. « Generation of a droplet inside a microbubble with the aid of an ultrasound contrast agent : first result ». In : *Letters in drug design & discovery* 4.1 (2007), p. 74-77.
- [32] Stéphane DORBOLO, Hervé CAPS et Nicolas VANDEWALLE. « Fluid instabilities in the birth and death of antibubbles ». In : *New Journal of Physics* 5.1 (2003), p. 161.
- [33] P. G. KIM et H. A. STONE. « Dynamics of the formation of antibubbles ». In : *EPL (Europhysics Letters)* 83.5 (juill. 2008), p. 54001.
- [34] Lixin BAI et al. « Formation of antibubbles and multilayer antibubbles ». In : *Colloids and Surfaces A : Physicochemical and Engineering Aspects* 509 (2016), p. 334-340.
- [35] Lichun BAI, Jiuchun YAN, Zhijie ZENG et al. « Cinematographic observation of the deformation of an antibubble when a spark-induced cavitation bubble oscillates in its vicinity ». In : *Colloids and Surfaces A : Physicochemical and Engineering Aspects* 592 (2020), p. 124606.
- [36] Youen VITRY et al. « Controlling the lifetime of antibubbles ». In : *Advances in colloid and interface science* 270 (2019), p. 73-86.
- [37] B. SCHEID et al. « Antibubble Dynamics : The Drainage of an Air Film with Viscous Interfaces ». In : *Phys. Rev. Lett.* 109 (26 déc. 2012), p. 264502.
- [38] D BEILHARZ et al. « Antibubbles and fine cylindrical sheets of air ». In : *Journal of fluid mechanics* 779 (2015), p. 87-115.
- [39] Stéphane DORBOLO et al. « Aging of an antibubble ». In : *EPL (Europhysics Letters)* 69.6 (2005), p. 966.
- [40] Benoit SCHEID, Jan ZAWALA et Stéphane DORBOLO. « Gas dissolution in antibubble dynamics ». In : *Soft Matter* 10.36 (2014), p. 7096-7102.
- [41] P Geon KIM et Jerusha VOGEL. « Antibubbles : Factors that affect their stability ». In : *Colloids and Surfaces A : Physicochemical and Engineering Aspects* 289.1-3 (2006), p. 237-244.
- [42] Thomas YOUNG. « III. An essay on the cohesion of fluids ». In : *Philosophical transactions of the royal society of London* 95 (1805), p. 65-87.
- [43] B.P. BINKS. « Particles as surfactants - Similarities and differences ». In : *Curr. Opin. Colloid In.* 7.1-2 (2002), p. 21-41.

- [44] Dominic VELLA et L. MAHADEVAN. « The “Cheerios effect” ». In : *Am. J Phys.* 73.9 (2005), p. 817-825.
- [45] Andrea J LIU et Sidney R NAGEL. « Jamming is not just cool any more ». In : *Nature* 396.6706 (1998), p. 21-22.
- [46] D. VELLA, P. AUSSILLOUS et L. MAHADEVAN. « Elasticity of an interfacial particle raft ». In : *Europhys. Lett.* 68.2 (2004), p. 212-218.
- [47] E. JAMBON-PUILLET, C. JOSSEMAND et S. PROTIÈRE. « Wrinkles, folds, and plasticity in granular rafts ». In : *Phys. Rev. Mater.* 1.4 (2017).
- [48] Seung I.K. et William R.R. « Anomalous Capillary Pressure, Stress, and Stability of Solids-Coated Bubbles ». In : *J. Colloid Interf. Sci.* 213.2 (1999), p. 329-339.
- [49] P. AUSSILLOUS et D. QUÉRÉ. « Liquid marbles ». In : *Nature* 411.6840 (2001), p. 924-927.
- [50] Z. DU et al. « Outstanding Stability of Particle-Stabilized Bubbles ». In : *Langmuir* 19.8 (2003), p. 3106-3108.
- [51] A.B. SUBRAMANIAM et al. « Non-spherical bubbles ». In : *Nature* 438.7070 (2005), p. 930.
- [52] F. ZOUESHTIAGH, M. BAUDOIN et D. GUERRIN. « Capillary tube wetting induced by particles : Towards armoured bubbles tailoring ». In : *Soft Matter* 10.47 (2014), p. 9403-9412.
- [53] E. BORMASHENKO. « Liquid Marbles, Elastic Nonstick Droplets : From Minireactors to Self-Propulsion ». In : *Langmuir* 33.3 (2017), p. 663-669.
- [54] Justin E SILPE et al. « Generation of antibubbles from core-shell double emulsion templates produced by microfluidics ». In : *Langmuir* 29.28 (2013), p. 8782-8787.
- [55] Y. TIMOUNAY, O. PITOIS et F. ROUYER. « Gas Marbles : Much Stronger than Liquid Marbles ». In : *Phys. Rev. Lett.* 118 (22 juin 2017), p. 228001.
- [56] R.E. AVRAMESCU et al. « Liquid Marbles : From Industrial to Medical Applications ». In : *Molecules* 23 (5 mai 2018), p. 1120.
- [57] X. LIN et al. « Influence of water evaporation/absorption on the stability of glycerol-water marbles ». In : *Roy. Soc. Ch. Adv.* 9.59 (2019), p. 34465-34471.
- [58] Y.E. YU, S. KHODAPARAST et H.A. STONE. « Armoring confined bubbles in the flow of colloidal suspensions ». In : *Soft Matter* 13.15 (2017), p. 2857-2865.

- [59] N. TACCOEN et al. « Probing the Mechanical Strength of an Armored Bubble and Its Implication to Particle-Stabilized Foams ». In : *Phys. Rev. X* 6 (1 fév. 2016), p. 011010.
- [60] M. ABKARIAN et al. « Gravity-induced encapsulation of liquids by destabilization of granular rafts ». In : *Nature communications* 4.1 (2013), p. 1-8.
- [61] E. JAMBON-PUILLET, C. JOSSERAND et S. PROTIÈRE. « Drops Floating on Granular Rafts : A Tool for Liquid Transport and Delivery ». In : *Langmuir* 34.15 (2018), p. 4437-4444.
- [62] A.B. SUBRAMANIAM, L. ABKARIAN et H.A. STONE. « Controlled assembly of jammed colloidal shells on fluid droplets ». In : *Nat. Mater.* 4.7 (2005), p. 553-556.
- [63] J. YANG, A. WANG et Q. ZHENG. « Ultra-long lifetime water bubbles stabilized by negative pressure generated between microparticles ». In : *Soft Matter* 13.44 (2017), p. 8202-8208.
- [64] Ilyesse BIHI et al. « Inverse Saffman-Taylor experiments with particles lead to capillarity driven fingering instabilities ». In : *Physical review letters* 117.3 (2016), p. 034501.
- [65] Albert T POORTINGA. « Long-lived antibubbles : stable antibubbles through Pickering stabilization ». In : *Langmuir* 27.6 (2011), p. 2138-2141.
- [66] Quéré D. « Non-sticking drops ». In : *Rep. Prog. Phys.* 68.11 (2005), p. 2495.
- [67] E. BORMASHENKO et al. « Surface tension of liquid marbles ». In : *Colloid. Surface. A* 351.1-3 (2009), p. 78-82.
- [68] P. AUSSILLOUS et D. QUÉRÉ. « Properties of liquid marbles ». In : *P. Roy. Soc. A-Math. Phy.* 462.2067 (2006), p. 973-999.
- [69] Ugur CENGIZ et H. Yildirim ERBİL. « The lifetime of floating liquid marbles : the influence of particle size and effective surface tension ». In : *Soft Matter* 9 (37 2013), p. 8980-8991.
- [70] G. LAGUBEAU, A. RESCAGLIO et F. MELO. « Armoring a droplet : Soft jamming of a dense granular interface ». In : *Phys. Rev. E* 90 (3 sept. 2014), p. 030201.
- [71] B. LABORIE et al. « How coatings with hydrophobic particles may change the drying of water droplets : Incompressible surface versus porous media effects ». In : *Soft Matter* 9.19 (2013), p. 4822-4830.
- [72] O. PITOIS, M. BUISSON et X. CHATEAU. « On the collapse pressure of armored bubbles and drops ». In : *Eur. Phys. J. E* 38.5 (mai 2015), p. 48.

- [73] Cécile MONTEUX et al. « Determining the mechanical response of particle-laden fluid interfaces using surface pressure isotherms and bulk pressure measurements of droplets ». In : *Phys. Chem. Chem. Phys.* 9 (48 2007), p. 6344-6350.
- [74] G PRABHUDESAI et al. « Nonspherical armoured bubble vibration ». In : *Soft matter* 13.21 (2017), p. 3879-3884.
- [75] M. ABKARIAN et al. « Dissolution Arrest and Stability of Particle-Covered Bubbles ». In : *Phys. Rev. Lett.* 99 (18 oct. 2007), p. 188301.
- [76] Nicolaas P KRUYT et O MILLET. « An analytical theory for the capillary bridge force between spheres ». In : *Journal of fluid mechanics* 812 (2017), p. 129-151.
- [77] Peter A KRALCHEVSKY et Nikolai D DENKOV. « Capillary forces and structuring in layers of colloid particles ». In : *Current opinion in colloid & interface science* 6.4 (2001), p. 383-401.
- [78] Peter A KRALCHEVSKY et Kuniaki NAGAYAMA. « Capillary interactions between particles bound to interfaces, liquid films and biomembranes ». In : *Advances in colloid and interface science* 85.2-3 (2000), p. 145-192.
- [79] Y. TIMOUNAY et al. « Low gas permeability of particulate films slows down the aging of gas marbles ». In : *Soft Matter* 13 (42 2017), p. 7717-7720.
- [80] O. PITOIS et Rouyer F. « Rheology of particulate rafts, films, and foams ». In : *Curr. Opin. Colloid In.* 43 (2019), p. 125-137.
- [81] Junfei TIAN et al. « Liquid marble for gas sensing ». In : *Chemical Communications* 46.26 (2010), p. 4734-4736.
- [82] Pritam Kumar ROY et al. « Liquid marble-induced dewetting ». In : *The Journal of Physical Chemistry C* 124.17 (2020), p. 9345-9349.
- [83] Pritam Kumar ROY et al. « Soft lithography with liquid marbles ». In : *Colloids and Surfaces A : Physicochemical and Engineering Aspects* 607 (2020), p. 125488.
- [84] E.G. SCHUTT et al. « Injectable Microbubbles as Contrast Agents for Diagnostic Ultrasound Imaging : The Key Role of Perfluorochemicals ». In : *Angew. Chem. Int. Ed.* 42.28 (2003), p. 3218-3235.
- [85] Angus PR JOHNSTON et al. « Layer-by-layer engineered capsules and their applications ». In : *Current opinion in colloid & interface science* 11.4 (2006), p. 203-209.
- [86] Y. ZHAO et al. « Magnetic liquid marbles : Manipulation of liquid droplets using highly hydrophobic Fe₃O₄ nanoparticles ». In : *Adv. Mater.* 22.6 (2010), p. 707-710.

- [87] Damien DUPIN, Steven P ARMES et Syuji FUJII. « Stimulus-responsive liquid marbles ». In : *Journal of the American Chemical Society* 131.15 (2009), p. 5386-5387.
- [88] W RAMSDEN. « Separation of solids in the surface-layers of solutions and 'suspensions' (observations on surface-membranes, bubbles, emulsions, and mechanical coagulation).—Preliminary account ». In : *Proceedings of the royal Society of London* 72.477-486 (1904), p. 156-164.
- [89] Spencer Umfreville PICKERING. « Cxcvi.—emulsions ». In : *Journal of the Chemical Society, Transactions* 91 (1907), p. 2001-2021.
- [90] Chris G.J. BISPERINK, A.D. RONTELTAP et A. PRINS. « Bubble-size distribution in foams. » In : *Adv. Colloid Interface Sci.* 38 (1992) 13-32. (jan. 1992).
- [91] A BRITAN et al. « The effect of fine particles on the drainage and coarsening of foam ». In : *Colloids and Surfaces A : Physicochemical and Engineering Aspects* 344.1-3 (2009), p. 15-23.
- [92] U.T. GONZENBACH et al. « Ultrastable particle-stabilized foams ». In : *Angew. Chem. Int. Ed.* 45.21 (2006), p. 3526-3530.
- [93] Emmanuelle RIO et al. « Unusually stable liquid foams ». In : *Advances in colloid and interface science* 205 (2014), p. 74-86.
- [94] A. STOCCO et al. « Aqueous foams stabilized solely by particles ». In : *Soft Matter* 7.4 (2011), p. 1260-1267.
- [95] Armando MAESTRO et al. « Foams stabilised by mixtures of nanoparticles and oppositely charged surfactants : relationship between bubble shrinkage and foam coarsening ». In : *Soft matter* 10.36 (2014), p. 6975-6983.
- [96] B.P. BINKS et R. MURAKAMI. « Phase inversion of particle-stabilized materials from foams to dry water ». In : *Nat. Mater.* 5.11 (2006), p. 865-869.
- [97] Brent S. MURRAY et Rammile ETTELAIE. « Foam stability : proteins and nanoparticles ». In : *Curr. Opin. Colloid In.* 9.5 (2004), p. 314-320. ISSN : 1359-0294.
- [98] B. GIBBS et al. « Encapsulation in the food industry : a review ». In : *Int. J. Food Sci. Nut.* 50.3 (1999), p. 213-224.
- [99] Deepika VENKATARAMANI, Ana TSULAIA et Samiul AMIN. « Fundamentals and applications of particle stabilized emulsions in cosmetic formulations ». In : *Advances in Colloid and Interface Science* 283 (2020), p. 102234.

Synthèse et contrôle du vieillissement de bulles armurées

Résumé du chapitre Les bulles de savon sont des objets fragiles et délicats à manipuler d'une part, qui présentent des temps de vie courts et difficiles à prédire d'autre part. Plusieurs facteurs expliquent leur nature éphémère. Sous l'effet de la gravité, le film liquide s'écoule vers le bas en amincissant donc sa partie supérieure : c'est le drainage. Cet amincissement, amplifié par l'évaporation du liquide, rend la bulle très sensible à toute perturbation (poussière ou vibration), susceptible d'engendrer des points de nucléation qui provoquent l'ouverture du film liquide, fatale pour la bulle. Dans ce travail, nous synthétisons des bulles pour lesquelles le savon est remplacé par des microparticules adsorbées sur le film qui permettent de stopper le drainage. L'étude de leur vieillissement démontre alors que les effets de l'évaporation entraînent malgré tout la mort de la bulle. En ajoutant au liquide qui compose le film du glycérol, un composé hygroscopique, l'évaporation peut être compensée. Un modèle simple permet de rendre compte des échanges d'eau entre le film et l'air ambiant *via* son évaporation et son absorption par le glycérol. Finalement, les deux phénomènes responsables de l'amincissement du film sont neutralisés, ce qui permet d'allonger considérablement le temps de vie des bulles ¹.

1. Ce travail a fait l'objet d'une publication dans *Physical Review Fluids* en Janvier 2022 [100]

Sommaire du présent chapitre

2.1 Position du problème	57
2.2 Protocole de fabrication des bulles	58
2.2.1 Objectifs	58
2.2.2 Choix des particules et du liquide	59
2.2.3 Présentation du protocole	60
2.2.4 Fiabilité de protocole : quelques astuces	61
2.2.5 Avantages et limites de la méthode	62
2.2.6 Description des expériences	65
2.3 Vieillissement d'une bulle d'eau armurée	66
2.3.1 Description du vieillissement	66
2.3.2 Interprétations	68
2.3.3 Affaissement de la bulle	69
2.3.4 Évaporation du liquide	70
2.4 Vieillissement d'une bulle d'eau/glycérol armurée	72
2.4.1 Observation du vieillissement	72
2.4.2 Neutralisation de l'évaporation : le rôle clé du glycérol	74
2.5 Modélisation des échanges d'eau	76
2.5.1 Équation de conservation	76
2.5.2 Modélisation des flux d'absorption et d'évaporation .	76
2.5.3 Détermination des constantes	78
2.6 Prédiction du caractère persistant ou éphémère d'une bulle	85
2.6.1 Description de l'expérience	85
2.6.2 Confrontation au modèle	87
2.7 Conclusion et perspectives	88
2.7.1 Conclusion	88
2.7.2 Perspectives	90

2.1 Position du problème

En 2017, Timounay *et al* ont montré qu'il est possible de fabriquer des bulles de savon armurées, aussi appelées bulles marbrées, à partir d'une solution de surfactants et de microsphères silanisées. Ils caractérisent leurs propriétés mécaniques en leur imposant des variations de pression interne. Comme on l'a déjà vu (voir 1.4.4.3), ces bulles exhibent une étonnante résistance à ces variations grâce à la solidité des ponts capillaires qui lient les particules, et au jamming [55]. Ils montrent également que la couverture de l'interface libre de la bulle par ces particules réduit considérablement sa perméabilité [79].

Néanmoins, ces auteurs n'ont pas étudié la stabilité des bulles en armure dans le temps, qui demeure par conséquent un problème ouvert. On se demande en particulier comment les mécanismes qui entraînent l'ouverture des bulles sont affectés par la présence de ces particules. Le travail original présenté dans ce chapitre est dédié à l'étude du vieillissement de ce type de bulle. On propose pour cela un protocole qui permet de fabriquer de manière simple et reproductible des bulles marbrées en se passant de surfactants. Ces bulles ne mouillent pas le substrat sur lequel on les dépose. En ajoutant du glycérol, une substance hygroscopique, à l'eau, on peut allonger le temps de vie de ces bulles au delà d'un an. Ce comportement est rationalisé par un nouveau modèle qui permet de rendre compte des échanges d'eau entre le film liquide et l'air environnant.

On détaille d'abord le protocole qui permet de fabriquer efficacement des bulles armurées. Dans un premier temps, le liquide est composé d'eau uniquement. L'étude du vieillissement des bulles révèle que l'évaporation entraîne leur ouverture. Dans un second temps, on remplace le liquide par le mélange eau/glycérol qui permet par absorption de l'humidité de neutraliser l'évaporation. Ces échanges d'eau sont ensuite rationalisés à partir d'un modèle simple, confronté à nos résultats expérimentaux. On conclue finalement avec les perspectives et les applications que cette étude laisse envisager.

2.2 Protocole de fabrication des bulles

Pour étudier la durée de vie des bulles, il est nécessaire dans un premier temps de mettre au point un protocole de fabrication qui permet d'avoir des bulles de tailles et compositions contrôlées.

2.2.1 Objectifs

En commençant à s'intéresser aux bulles armurées, nous avons cherché à mettre au point un protocole qui soit :

simple à mettre en place : pas de procédé chimique ou de dispositif micro-fluidique complexe, les bulles peuvent être fabriquées et demeurer à l'air libre.

fiable : utiliser ce procédé doit permettre une fabrication raisonnablement reproductible, avec un taux de succès élevé.

précis : le protocole doit permettre le contrôle d'un maximum de paramètres, comme par exemple le volume de gaz encapsulé.

peu restrictif : la synthèse d'une bulle doit être menée dans une gamme la plus large possible pour l'ensemble des paramètres de contrôle.

Dans le chapitre précédent, on a distingué les trois voies principales qui sont utilisées pour synthétiser des objets armurés (voir 1.4.3) : la création de l'objet en question (bulle, goutte...) que l'on vient ensuite couvrir de particules, la couverture d'une interface (typiquement la surface d'un bain liquide) qui est ensuite déformée pour obtenir l'objet souhaité, ou enfin la création simultanée d'interface et de l'objet. Dans le cas présent, l'objectif est de synthétiser une bulle d'air couverte de particules. Le premier procédé de fabrication requiert donc la stabilisation de cette bulle d'air sans surfactant. Or, cet objet est de nature extrêmement fragile (voir 1.2.1). Il n'est pas possible de le garder en vie assez longtemps pour les couvrir de particules. Je me suis donc orienté vers la seconde méthode qui m'a semblé plus adaptée, essentiellement pour deux raisons : tout d'abord la grande différence de densité des fluides en jeu (air et eau) permet une déstabilisation facile du radeau puisque sa déformation est significative dès lors

que la taille de la bulle est comparable à la longueur capillaire (de l'ordre de 3 mm). Ensuite, le film liquide couvert de particules est bien plus robuste que le film nu ce qui permet d'avoir un taux de succès élevé lors de la fabrication des bulles.

2.2.2 Choix des particules et du liquide

On a démontré dans l'introduction que pour une adsorption efficace des particules il est souhaitable que l'angle de contact avec le liquide ait une valeur de l'ordre de 90° pour que l'énergie d'adsorption soit élevée. Afin d'obtenir des ponts capillaires liant les particules qui soient solides et épais, on choisit des particules plutôt mouillantes. Pour l'ensemble des mesures qui sont réalisées ensuite, on utilise des particules² en polyamide 11 dont les données sont fournies dans le TABLEAU 2.1.

Données physiques pour les particules de polyamide 11	
Angle de contact statique avec l'eau	$(71 \pm 3)^\circ$ (d'après [52])
Densité	1,03
Forme	non-sphérique
Taille	$(80 \pm 20) \mu\text{m}$

TABLEAU 2.1

Des particules de polyamide 11 de taille inférieure ($\approx 10 \mu\text{m}$) ont été testées, de même que des lycopodes et de la cannelle en poudre³; le résultat a été concluant à chaque fois. L'eau permet d'obtenir un angle de contact de $(71 \pm 3)^\circ$ mais on a également utilisé un mélange d'eau et de glycérol⁴, dont les principales propriétés sont répertoriées dans le TABLEAU 2.2. On note $\omega_{g,0}$ la fraction massique du liquide au moment de la fabrication de la bulle.

2. Pour avoir une idée de leur forme, on peut se référer à la FIGURE 2.6

3. Les propriétés de ces particules ne sont pas tabulées.

4. Comme on l'a vu en 2.1, le glycérol est utilisé pour ses propriétés hygroscopiques.

Données physico-chimiques du glycérol	
Viscosité dynamique à 20 °C	1,41 Pa s
Densité à 20 °C	1,26
Nom UICPA	propane-1,2,3-triol

TABLEAU 2.2

2.2.3 Présentation du protocole

En plus des particules et du liquide, le procédé que l'on propose requiert très peu de matériel : une boîte de Pétri, un substrat ⁵, deux spatules et une seringue. Des schémas et des photos viennent compléter les explications qui suivent (voir FIGURES 2.1 et 2.2). La fabrication des bulles ne demande ni conditions de température ou d'humidité particulières, ni même une certaine pureté de l'air ; elle peut être par conséquent menée dans l'air ambiant. Elle se déroule en quatre étapes successives :

Préparation du radeau : Le mélange qui va constituer le film liquide est placé dans une boîte de Pétri pour avoir une grande surface de travail sans déverser un grand volume. On vient saupoudrer ce bain avec les particules choisies de manière à former une couche fine (typiquement moins d'une dizaine de particules d'épaisseur) et réparties le plus équitablement possible sur le bain. Les particules adsorbées à la surface du liquide s'attirent mutuellement par effet Cherrios, si bien qu'un radeau très cohésif, saturé en particules, se forme rapidement à la surface du bain. Le radeau est piégé au bas du ménisque qui remonte sur les bord de la boîte.

Création de la bulle : On peut alors venir percer ce radeau avec l'aiguille d'une seringue pour injecter un volume d'air précisément contrôlé. Grâce à la robustesse du radeau, l'air forme dans le liquide une bulle qui reste piégée sous celui-ci, en adoptant naturellement une forme hémisphérique

5. On verra que plus celui-ci est hydrophobe, meilleure sera la préservation de l'intégrité de la bulle.

comme une bulle de surface classique⁶. Un fin film liquide reste piégé entre les particules quand le système atteint un état d'équilibre apparent. On peut légèrement taper le bain liquide sur la table pour enlever l'excès de particules situées sur la partie émergée de la bulle et non mouillées par le liquide et obtenir ainsi pratiquement une monocouche.

Fermeture la bulle : La déstabilisation du radeau n'est cependant pas suffisante pour que la bulle se détache par elle-même. On force alors le pincement de la bulle en venant faire rouler celle-ci sur le radeau avec une spatule. L'important est alors d'éviter le contact entre le liquide du film et celui du bain, c'est pour cette raison que le radeau a une épaisseur de quelques particules : si on réalise une simple monocouche sur le bain, il est impossible de rouler la bulle en évitant ce contact. Il vaut mieux dans ce cas enlever *a posteriori* l'excédant de particules sur la bulle que l'on a fabriqué. En roulant la bulle comme indiqué précédemment, celle-ci se ferme naturellement et on obtient une bulle fermée, sur le radeau⁷.

Dépôt sur un substrat Celle-ci peut être alors extraite simplement à l'aide de deux spatules et déposée ensuite sur un substrat adéquat. Le choix du substrat n'a pas d'importance à court terme si la bulle a été convenablement couverte. En revanche, au-delà de quelques dizaines de minutes, la bulle finit par mouiller le substrat (sans éclater) d'autant plus fort que la surface est hydrophile.

2.2.4 Fiabilité de protocole : quelques astuces

Afin que le procédé soit fiable, voici quelques astuces qui permettent d'augmenter les chances de réussir la création des bulles. Tout d'abord, pour s'assurer que la bulle d'air reste piégée sous le radeau, il faut que celui-ci couvre la majeure partie du bain liquide. Ce qui lui permet de rester au centre du bain, en bas des ménisques. Dans le cas inverse, le poids du radeau risque « d'éjecter » la bulle sur le bord de la boîte. Il est ensuite préférable d'injecter l'air d'une

6. L'idée de piéger la phase que l'on souhaite encapsuler entre le radeau et le liquide composant le film est inspiré des travaux de Jambon-Puillet *et al* [61].

7. Cette étape est impossible si $\omega_{g,0} > 0,9$, ce point sera rediscuté ultérieurement.

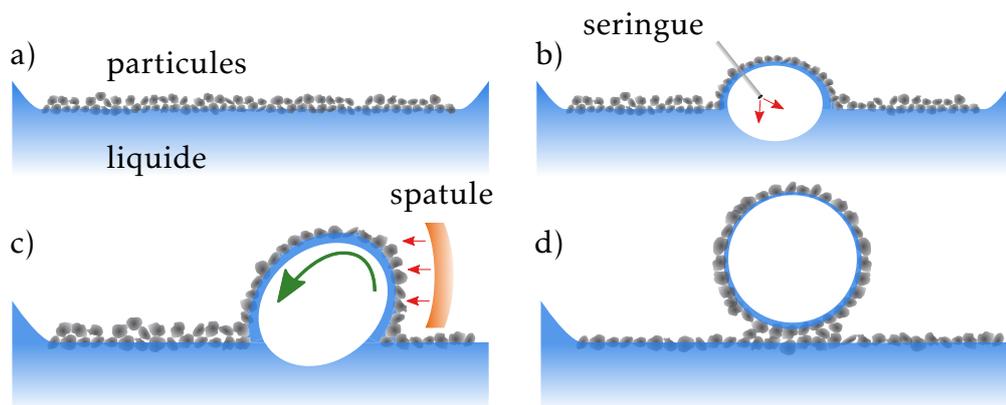


FIGURE 2.1 – Procédé de fabrication des bulles, schématisé en coupe. a) On dépose les particules à la surface du bain liquide, le radeau formé reste piégé entre les ménisques. b) En perçant le radeau avec une seringue on injecte une bulle d'air de volume contrôlé qui reste piégée sous le radeau. c) La bulle est pincée, en même temps qu'elle roule sur le radeau. d) Lorsqu'elle est fermée, la bulle peut rester sur le radeau sans risquer d'entrer à nouveau en contact avec le liquide.

traite et juste sous le radeau (pas au fond du bain) sous peine d'avoir des petites bulles piégées à divers endroits sous le radeau, au lieu d'une seule. La réussite du procédé repose ensuite sur la manipulation très précautionneuse de la bulle lors de son pincement. La spatule doit impérativement rester sèche, au risque que la bulle y reste collée si le liquide du bain venait à la mouiller. On peut par exemple mettre quelques particules sur la spatule⁸ ou la couvrir avec des feuilles minces de téflon pour la rendre légèrement hydrophobe. Il faut ensuite trouver un compromis⁹ entre un pincement trop rapide qui casse la bulle en découvrant le film, et trop lent qui ne fait que déplacer la bulle sous le radeau sans la pincer. On peut alors, en s'appliquant, obtenir un taux de succès (c'est à dire un dépôt de bulle sur un substrat et sans perte de liquide) supérieur à 80%.

2.2.5 Avantages et limites de la méthode

La méthode de fabrication mise au point présente l'avantage d'être très simple à mettre en place expérimentalement, avec un taux d'échec largement

8. Cela suffit largement d'après mon expérience.

9. Qui ne s'acquiert qu'avec un peu de pratique et/ou un peu de talent.

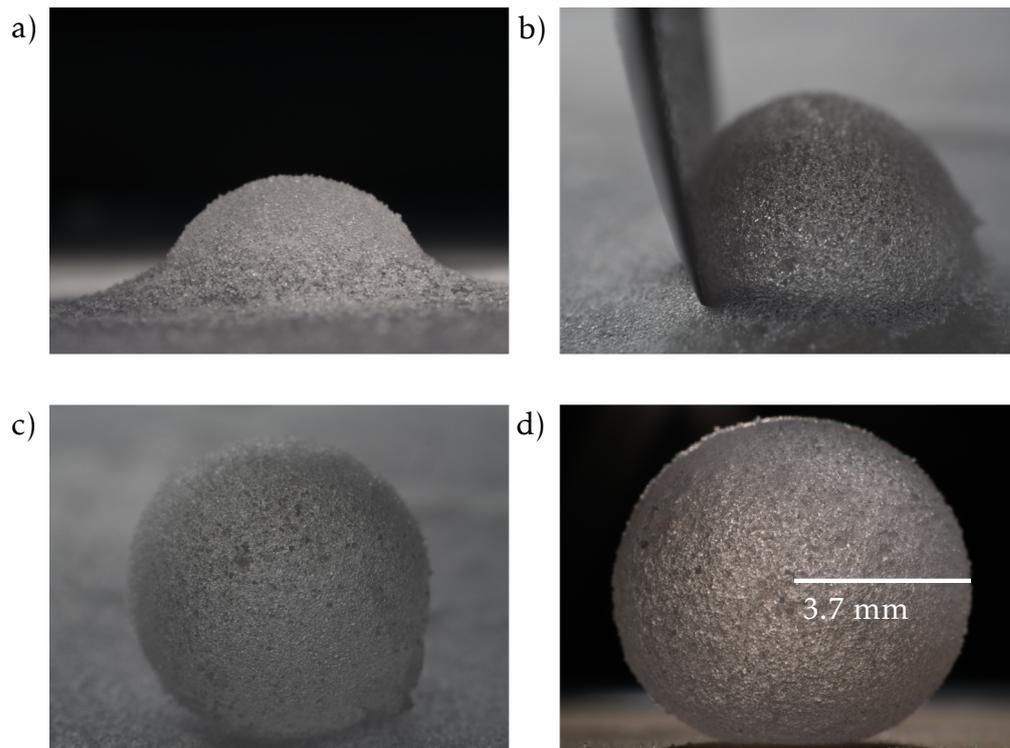


FIGURE 2.2 – Photos de la création des bulles armurées. a) Lorsque la bulle est injectée, elle reste piégée sous le radeau. b) On vient pincer la bulle pour la fermer. c) La bulle fermée reste sur le radeau et peut être récupérée avec des spatules. d) La bulle peut être déposée sur un substrat (superhydrophobe ici) pour que son vieillissement puisse être suivi.

acceptable en regard du temps nécessaire pour synthétiser une bulle (moins de 5 minutes). Elle permet par ailleurs de contrôler avec précision la quantité d'air encapsulée dans la bulle, ce qui n'est pas nécessairement le cas dans les procédés qui reposent sur une déstabilisation naturelle de l'interface [55, 60].

En revanche le protocole ne permet pas un contrôle précis du volume de liquide dans le film ; les mesures de masse (présentées ultérieurement) montrent toutefois que celui-ci ne diffère pas plus de 20%. Expérimentalement, il apparaît que les deux paramètres influençant majoritairement la quantité de liquide présente dans le film sont :

le temps écoulé entre l'injection de l'air et le pincement : plus ce temps est long, plus le film est susceptible de s'amincir sous l'effet du drainage¹⁰.

la viscosité du liquide : plus celle-ci est élevée, plus le débit du drainage est faible. Par conséquent, toutes choses égales par ailleurs, plus la viscosité du liquide est élevée plus la masse du film est grande.

Le protocole ne permet pas non plus le contrôle précis de la quantité de particules bien qu'on s'applique à enlever au mieux l'excès de particules de la bulle avant son pincement. Pour une taille de bulle fixée, l'écart type sur la masse de particules est inférieur à 20%. Néanmoins, sur l'ensemble des bulles conçues pour ces expériences, aucun comportement n'a pu être dégagé qui puisse laisser penser que la quantité de particules joue un rôle important dans le vieillissement des bulles.

Il semble finalement que la principale limite de ce protocole concerne la gamme de taille de bulle que l'on peut former. En effet, pour que cette méthode fonctionne, il faut que la déformation du radeau soit suffisante pour que la bulle puisse être pincée avec la spatule. Il faut pour cela que la bulle ait un rayon au moins comparable à la longueur capillaire (quelques millimètres). À l'inverse, si la bulle est trop grande (de l'ordre de deux centimètres pour nos expériences), la phase d'injection ou celle de son pincement donnent lieu à l'apparition d'une craquelure sur le radeau (voir FIGURE 2.3) ; à cet endroit le film se découvre et casse extrêmement vite en l'absence de surfactant. Ce dernier effet peut être interprété grâce aux travaux de Yang *et al* [63] (voir 1.4.4.3) : si la dépression dans

10. Dans la limite où l'équilibre de succion décrit dans [63] n'est pas encore atteint.

les ponts capillaires n'est plus suffisante pour compenser le terme de pression hydrostatique lié à la hauteur de la bulle, alors ces ponts s'ouvrent et laissent le film se découvrir.

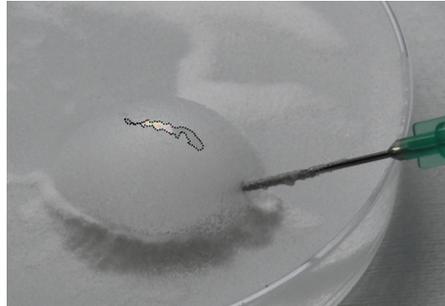


FIGURE 2.3 – Si on injecte une bulle de taille excessive sous le radeau, une craquelure apparaît à sa surface et entraîne très rapidement l'ouverture de la bulle en l'absence de surfactant.

2.2.6 Description des expériences

La méthode de fabrication de bulles armurées que l'on vient de décrire permet la synthèse de nouvelles bulles, stabilisées cette fois par des particules. L'objectif étant de comparer leur vieillissement à celui des bulles de savon classiques, on détaille ici quel type de bulle on fabrique et comment leur vieillissement est suivi.

Pour toutes les mesures présentées dans la suite, les bulles sont de même taille (rayon de $(5,1 \pm 0,1)$ mm). Les images de bulles plus petites n'ont donc pas été utilisées pour les mesures.

Les expériences sont menées dans une salle à température contrôlée¹¹, sa valeur ($(20,5 \pm 0,5)$ °C) ainsi que celle de l'humidité relative sont suivies au cours du temps par une sonde A+life TH1818. Son affichage donne une précision de 1%. La valeur affichée par le capteur correspond à la valeur moyenne de l'humidité au voisinage de celui-ci. Dans ce qui suit, elle est néanmoins supposée homogène autour de la bulle, placée à quelques centimètres du capteur.

11. Les pannes de climatisation ou les épisodes de forte chaleur n'ont jamais entraîné l'ouverture de bulles.

Une fois synthétisées, les bulles sont déposées sur des couvercles en téflon, matériau partiellement mouillant (angle de contact d'environ 90° avec l'eau). Le dépôt des bulles ne provoque pas le mouillage du substrat pendant plusieurs dizaines de minutes et ne constitue donc pas un biais expérimental. Certaines bulles sont déposées sur des substrats superhydrophobes pour suivre leur vieillissement durant plusieurs mois (précise le cas échéant).

Visualisation des bulles La forme des bulles est suivie avec un appareil photo D850 Nikon sur lequel on monte un objectif Nikon de 35 mm ou bien Laowa de 25 mm (pour les prises macro¹²). Certaines bulles ont pu bénéficier d'un suivi au cours du temps de leur masse avec une balance de précision FAS224 de Fisherbrand, précise à 0,1 mg. Lors de l'observation de la rupture des bulles une caméra rapide SA3 Photron est utilisée, les durées sont précisées au besoin sur les images. Le temps écoulé entre le début de la fabrication de la bulle et le début des prises de vue induit une erreur sur le temps de vie de la bulle de l'ordre d'une minute.

2.3 Vieillissement d'une bulle d'eau armurée

On s'intéresse dans un premier temps au vieillissement des bulles dans le cas où le liquide qui compose le film est de l'eau.

2.3.1 Description du vieillissement

Après dépôt de la bulle sur le substrat en téflon, on observe un unique scénario de vieillissement, systématique et reproductible dont voici les différentes étapes, illustrées sur la FIGURE 2.4 :

- La forme globale de la bulle est *inchangée* dans les minutes qui suivent sa formation. Grâce au caractère non-mouillant que lui confèrent les particules, la bulle peut éventuellement rouler légèrement sur le côté si elle est initialement déséquilibrée. Néanmoins, elle trouve rapidement une position d'équilibre très proche de sa position initiale (FIGURE 2.4 a)).

12. qui vos l'aurez deviné, ne permet pas de prendre des photos de bulles de rayon 5,1 mm.

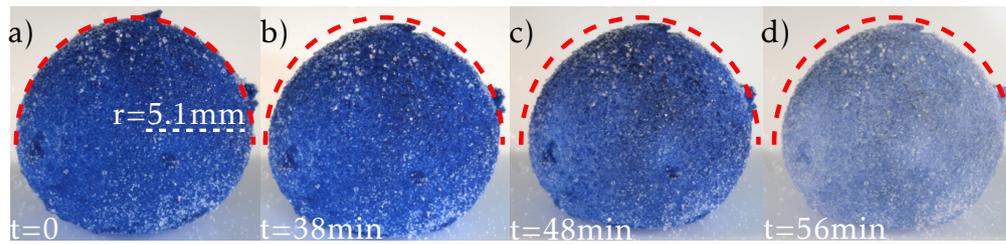


FIGURE 2.4 – Vieillissement d'une bulle d'eau armurée. Un colorant bleu est ajouté à l'eau pour visualiser son évaporation. a) Forme initiale de la bulle juste après sa formation. Sa forme quasi-sphérique est visualisée au moyen des pointillés rouges qui sont laissés à l'identique sur les autres images. Avant l'image suivante, aucun changement de forme n'est décelable. b) On observe un affaissement rapide qui altère modérément la forme de la bulle. c) Quelques minutes après, on commence à observer la décoloration de la bulle qui signale que la quantité d'eau dans l'armure est faible. d) La décoloration se poursuit et s'achève rapidement, à partir de là, la forme de la bulle est inchangée si elle est raisonnablement protégée des perturbations extérieures.

- Après quelques dizaines de minute, on observe un très léger *affaissement* de la bulle, qui semble cependant préserver globalement sa structure. Cet évènement, qui ne prend guère plus d'une seconde, a lieu dans un temps compris dans l'immense majorité des cas entre 30 et 60 minutes après la fabrication de la bulle (FIGURE 2.4 b)).
- Finalement, si un colorant a été ajouté à l'eau, on observe une *forte décoloration* de la bulle dans la dizaine de minutes qui suit cet affaissement, signalant que le colorant n'est plus en solution. Après celle-ci, la forme de la bulle et sa couleur restent inchangées (FIGURE 2.4 c) et d)).

L'armure n'est en réalité, à ce stade, plus qu'une coque de particules sèches. Il n'y a donc plus vraiment lieu de parler de bulle. Dans certains cas on peut observer l'*effondrement* de cette armure (voir FIGURE 2.5), caractéristique d'un milieu granulaire sec. Cet effondrement peut avoir lieu quelques minutes ou quelques jours après la décoloration (ce dernier cas étant d'autant plus probable que l'on prend soin de la protéger des chocs et vibrations).

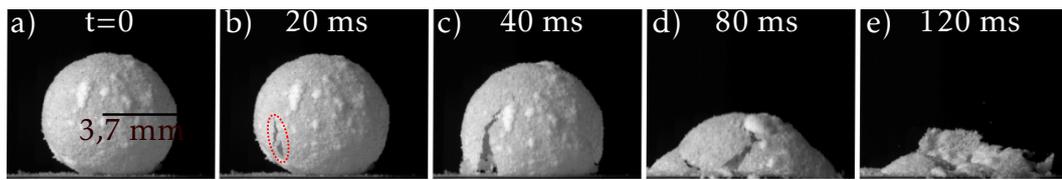


FIGURE 2.5 – Rupture spontanée d’une bulle d’eau ayant vécu une heure. a) Forme stable à la fin de l’évaporation. b) Une craquelure apparaît spontanément au pied de la bulle (pointillés rouges) c) La propagation de la craquelure entraîne l’apparition d’une ouverture large sur la bulle. d) La bulle s’effondre complètement, l’armure se fissure à de très nombreux endroits. e) Il ne reste à la fin qu’un amas de particules sèches et quelques portions incurvées de l’armure initiale.

2.3.2 Interprétations

On peut tirer une première conclusion à partir des temps caractéristiques en jeu dans le vieillissement de ces bulles : celles-ci conservent leur intégrité pendant quelques dizaines de minutes au minimum. Comme on l’a vu dans le chapitre précédent (voir 1.2.3) cette durée dépasse largement le temps de vie d’une bulle de savon classique.

Il semble donc que les particules ralentissent (si ce n’est stoppent) le drainage. On peut interpréter ce comportement par la formation de ponts capillaires entre les particules qui ralentissent son écoulement comme il est suggéré par Yang *et al* [63], là où le film liquide d’une bulle de savon a tendance à s’amincir avec le temps. Pour une bulle en armure, sous les effets conjugués du drainage et de l’évaporation, les ponts capillaires s’amincissent et s’incurvent. Cette courbure entraîne un saut de pression au passage de l’interface, la pression diminue donc dans les ponts capillaires. Cette dépression s’oppose à la pression hydrostatique qui cause le drainage. La conséquence du ralentissement du drainage est directement l’augmentation du temps de vie puisque l’épaisseur du film semble être suffisante pour prévenir l’apparition de points de nucléation.

En revanche, les causes de l’affaissement systématique de la bulle après quelques dizaines de minutes ne sont pas encore identifiées. Nous en proposons une interprétation dans le paragraphe suivant.

2.3.3 Affaissement de la bulle

Afin de comprendre ce qui peut causer cet affaissement on souhaite suivre le vieillissement des bulles à l'échelle des particules et des ponts capillaires. Il apparait que cette visualisation directe sur une bulle est extrêmement délicate à mener car sa géométrie sphérique rend la mise au point impossible sur une zone large. C'est pour cette raison que l'on a choisi de suivre ce vieillissement sur un film plan. Afin d'en fabriquer un de même nature que ce celui couvrant nos bulles, on extrait à travers le radeau de particules à la surface du bain, un cadre métallique, le film y reste alors fixé (les détails de sa fabrication sont donnés dans l'ANNEXE C). En suivant son évolution sous microscope, on parvient finalement à isoler l'ouverture d'un pont capillaire dans ce film plan quelques dizaines de minutes après sa fabrication (voir FIGURE 2.6).

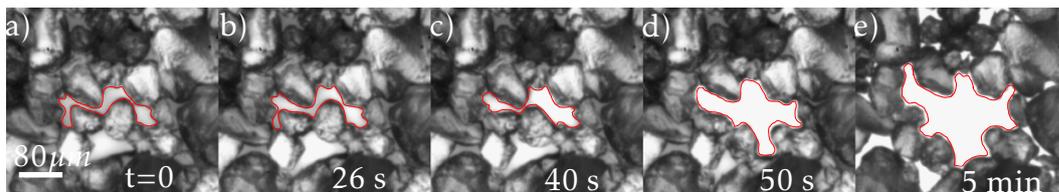


FIGURE 2.6 – Visualisation de la rupture d'un pont capillaire sur un film couvert de particules. Le trait rouge aide à visualiser le bord du pont capillaire. Le temps indiqué correspond à la durée depuis la première image et non au temps de vie du film. a) Le pont capillaire est visualisé grâce à un colorant placé dans le liquide b-c) Le pont se déforme sous les effets conjugués de la traction exercée par les ponts voisins et de son évaporation modifiant sa faculté à attirer les particules auxquelles il est attaché. d) Le pont capillaire cède à cause de ces effets et permet l'écoulement de l'air de part et d'autre du film. e) Longtemps après l'ouverture, tous les autres ponts capillaires sont également ouverts mais sans entraîner de modification majeure dans l'organisation entre les particules.

Ce film plan étant de même nature que celui de nos bulles, on conclut que c'est bien l'ouverture d'un pont capillaire qui entraîne l'affaissement de ces dernières, bien que nous ne soyons pas en mesure de démontrer rigoureusement la simultanéité entre la première ouverture d'un pont et l'affaissement de la bulle. Il est très intéressant de souligner le rôle joué par les particules lors de l'ouverture d'un film granulaire (sphérique ou non) : contrairement à l'ouverture

d'un film liquide qui entraîne sa rétractation complète, ici l'expansion du trou est limitée par le jamming.

Par ailleurs, l'observation de cette ouverture sur un film disposé horizontalement laisse penser que ce n'est pas le drainage qui est responsable de l'ouverture du pont capillaire mais plutôt l'évaporation.

2.3.4 Évaporation du liquide

Pour confirmer que l'évaporation est bien responsable de la rupture des ponts capillaires de la bulle, on décide de mesurer sa masse depuis sa formation jusqu'à la fin de l'évaporation de son film et on met en lien ces mesures avec les observations précédentes (voir FIGURE 2.7). Cette mesure a été menée sur dix bulles pour des humidités différentes ($0,4 < h < 0,52$); la masse suit une évolution similaire à chaque fois, la courbe obtenue est donc représentative des autres données.

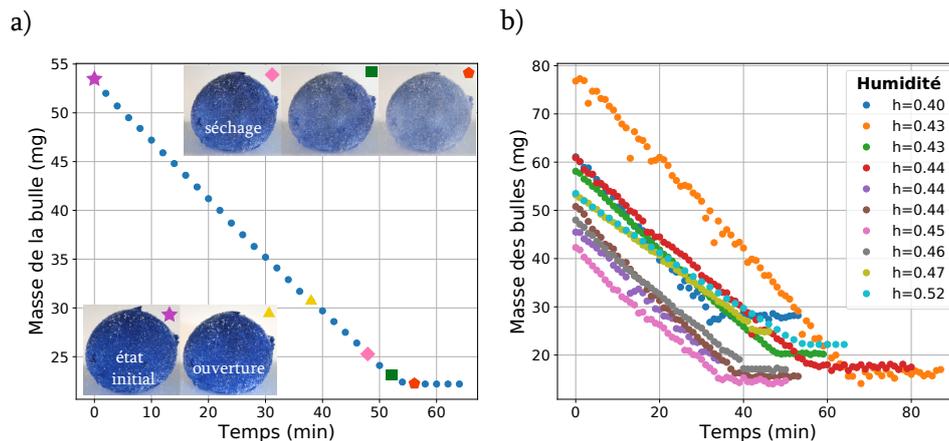


FIGURE 2.7 – a) Masse totale d'une bulle d'eau en armure au cours de son vieillissement. Les points de couleurs permettent de faire le lien avec l'évolution de sa forme et de sa couleur. On observe une décroissance linéaire de la masse depuis la formation jusqu'à son affaissement et un peu au-delà. La décoloration de la bulle coïncide avec l'apparition d'un plateau qui suggère la fin de l'évaporation. Les barres d'erreur sont plus petites que les cercles qui représentent les points expérimentaux. b) Reproduction des mesures pour plusieurs bulles, à des humidités différentes.

L'évolution de la masse suit deux régimes successifs : d'abord une décrois-

sance linéaire, puis un plateau. La décroissance linéaire s'explique par l'évaporation de l'eau contenue dans son film au cours du temps. Le début du plateau correspond donc à la fin de l'évaporation et donne directement accès à la masse des particules. On remarque alors que la bulle a perdu plus des deux tiers de sa masse lorsqu'elle s'affaisse. Cette observation confirme que la diminution d'épaisseur du film entraîne bien la rupture des ponts capillaires, et se poursuit jusqu'à l'évaporation totale du liquide. La première rupture de pont capillaire correspond en particulier à l'affaissement de la bulle. On choisit de définir le temps écoulé jusque là comme le temps de vie de la bulle armurée, par analogie avec le temps de vie des bulles de savon.

Remarque : les temps de vie sont largement dispersés autour de la valeur moyenne (45 ± 15 min). On peut expliquer ce résultat par le protocole de fabrication : la quantité de liquide dans le film n'étant pas contrôlée, l'évaporation de toute la partie liquide de la bulle prend un temps d'autant plus long que le film en contient.

Conclusion partielle On est donc à présent en mesure d'expliquer les principales étapes du vieillissement de ces bulles d'eau armurées. Leur temps de vie est largement allongé par rapport aux bulles de savon grâce à la présence des particules qui ralentissent suffisamment le drainage, ce qui a pour conséquence directe la protection vis à vis des points de nucléation. Leur ouverture, qui intervient environ 45 minutes après leur création, est causée principalement par l'évaporation qui entraîne la rupture de ponts capillaires, ouvrant ainsi la bulle. Si dans un premier temps les particules préviennent la rétractation complète du film lors de son ouverture, l'amure finit néanmoins par s'effondrer naturellement.

2.4 Vieillissement d'une bulle d'eau/glycérol armurée

Nous avons envisagé plusieurs stratégies pour neutraliser les effets de l'évaporation sur le vieillissement de la bulle afin d'allonger la durée de vie des bulles. On pourrait privilégier un liquide non volatil comme une huile. Cependant, les propriétés de mouillage seraient trop largement modifiées et rendraient difficile la conception d'un radeau cohésif. On pourrait aussi saturer l'environnement de la bulle en vapeur d'eau mais cela conduirait à une situation trop restrictive compte tenu des objectifs fixés. L'ajout d'une substance hygroscopique à l'armure permet d'obtenir un équilibre entre l'absorption de l'eau et son évaporation. C'est pourquoi notre choix se porte vers le glycérol, dont on rappelle que la fraction massique dans le liquide est notée $\omega_{g,0}$. Ce liquide incolore possède de nombreuses propriétés¹³ qui en font une substance très bien adaptée à notre étude :

- Il est complètement soluble à l'eau.
- Il modifie suffisamment peu la tension de surface de l'eau [101] quand on l'y mélange pour préserver toutes les propriétés du radeau.
- Sa densité et sa viscosité ne sont pas un obstacle à l'utilisation du protocole tant que $\omega_{g,0} < 0,9$.
- Il est hygroscopique : il absorbe naturellement l'eau contenue dans l'air. Sa présence impacte largement sur l'évaporation du film.
- Il est non volatil ($p_{\text{sat}} = 0,4 \text{ Pa}$ à $20 \text{ }^\circ\text{C}$, d'après [102]), il n'est donc pas sujet à l'évaporation.
- C'est un solvant vert¹⁴ [103] et peu coûteux.

2.4.1 Observation du vieillissement

13. Ses propriétés physiques sont détaillées en 2.2.2.

14. Si vert et incolore vous semblent incompatibles, n'hésitez pas à cliquer ici.

2.4.1.1 Deux scénarios observés

Pour une bulle synthétisée avec un liquide contenant du glycérol, on observe cette fois-ci deux scénarios distincts selon la concentration glycérol :

Faibles concentrations (typiquement $0 < \omega_{g,0} < 0,3$) : la forme de la bulle est inchangée pendant quelques dizaines de minutes mais l'affaissement caractéristique de son ouverture finit par être observé. En présence de colorant, on n'observe en revanche pas de décoloration aussi franche que pour une bulle d'eau et l'effondrement « sec » de la bulle n'a pas lieu.

Fortes concentrations (typiquement $\omega_{g,0} > 0,3$) : la forme de la bulle est inchangée pendant de nombreux mois (voir FIGURE 2.8). Aucun affaissement n'est observé.

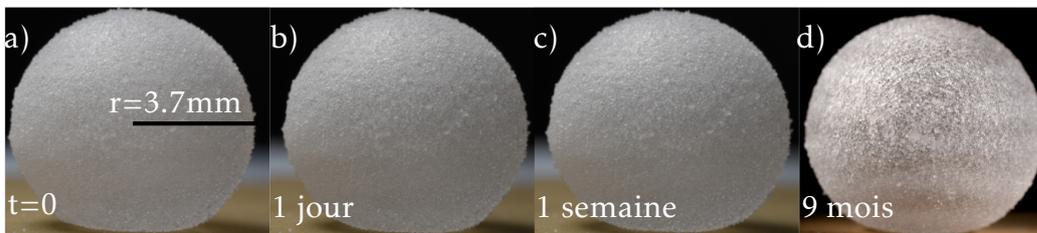


FIGURE 2.8 – Vieillissement d'une bulle d'eau/glycérol armurée déposée sur une surface superhydrophobe : la forme reste inchangée durant des mois, elle finit par s'ouvrir après 465 jours.

2.4.1.2 Interprétation

On peut d'ores et déjà tirer quelques conclusions à partir de ces deux scénarios de vieillissement :

- La présence du glycérol permet, en quantité suffisante, d'éviter l'ouverture de la bulle : la compétition entre l'évaporation de l'eau et son absorption par le glycérol permet de garder intacts les ponts capillaires. Cela démontre qu'il est possible de contrebalancer complètement les effets de l'évaporation.
- Le drainage n'est pas le phénomène responsable de l'ouverture des bulles d'eau. En effet dans le cas présent, son action peut être certes ralentie par

la présence du glycérol (*via* l'augmentation de la viscosité par exemple) mais en aucun cas neutralisée. Les particules ne se contentent donc pas de ralentir le drainage mais bien de le stopper, comme le suggèrent Yang *et al* [63].

2.4.2 Neutralisation de l'évaporation : le rôle clé du glycérol

Pour analyser l'influence de la teneur en glycérol sur le vieillissement et comprendre en détail l'origine de la longévité de ces bulles, on renouvelle le suivi de leur masse dans le temps. On fabrique pour cela des bulles à partir de liquides dont la fraction massique en glycérol $\omega_{g,0}$ est variée. Les résultats sont représentés sur la FIGURE 2.9.

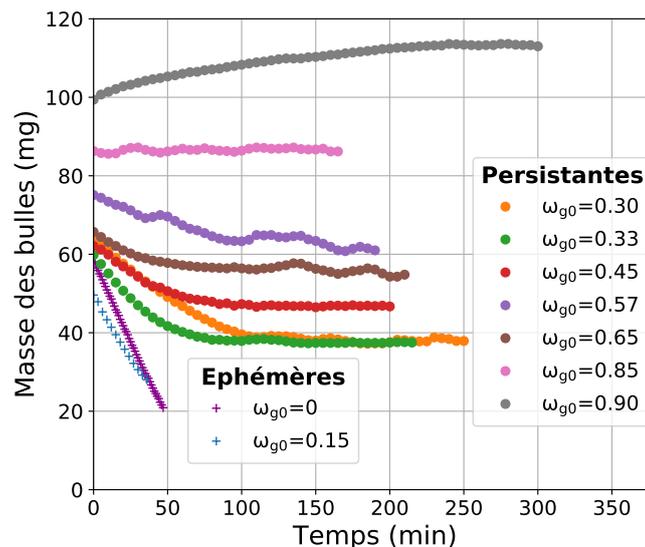


FIGURE 2.9 – Masse de bulles d'eau glycérol en fonction du temps et pour différentes compositions initiales du liquide $\omega_{g,0} \in [0; 0,90]$. Les bulles s'ouvrant au cours de l'expérience sont qualifiées d'éphémères tandis que celles qui demeurent fermées sont dites persistantes. On cesse les mesures de masse des bulles éphémères à leur ouverture.

Sur la FIGURE 2.9 on distingue deux comportements : pour les petites valeurs de $\omega_{g,0}$ (0 et 0.15), on observe systématiquement l'affaissement caractéristique

de l'ouverture des bulles, qualifiées dans ce cas d'*éphémères*. Leur ouverture correspond à la fin des courbes associées. Leur masse présente un décroissance rapide jusqu'à leur ouverture.

Pour les autres valeurs de $\omega_{g,0}$, on observe un comportement identique à celui de la FIGURE 2.8 : la forme est inchangée aux échelles de temps considérées pour ces expériences ¹⁵, les bulles sont qualifiées de *persistantes*. On observe d'abord un régime durant lequel la masse varie lentement, c'est le cas pour la courbe verte ($\omega_{g,0} = 0,33$) qui décroît ou de la courbe grise ($\omega_{g,0} = 0,90$) qui croît. Il y a ensuite un second régime pendant lequel la masse est constante. On n'observe pas d'affaissement.

Les variations de masse mesurées pendant le vieillissement permettent de rationaliser ces observations et viennent confirmer que ce sont les échanges dus à l'évaporation et l'absorption qui en sont à l'origine. Les bulles contenant beaucoup de glycérol et peu d'eau absorbent davantage d'eau qu'il ne s'en évapore et leur masse croît avec le temps. À l'inverse, si le film liquide contient peu de glycérol et beaucoup d'eau, l'absorption ne compense pas l'évaporation et la masse décroît. Dans les deux cas la composition du film liquide évolue avec le temps jusqu'à l'équilibre entre évaporation et absorption de l'eau et la masse n'évolue plus. Si l'équilibre est atteint avant que certains ponts capillaires ne soient trop affaiblis par leur perte de masse, la bulle est persistante et la masse demeure constante. Si un pont capillaire s'ouvre avant que l'équilibre ne soit atteint, à cause d'une trop grande perte de liquide, la bulle s'ouvre.

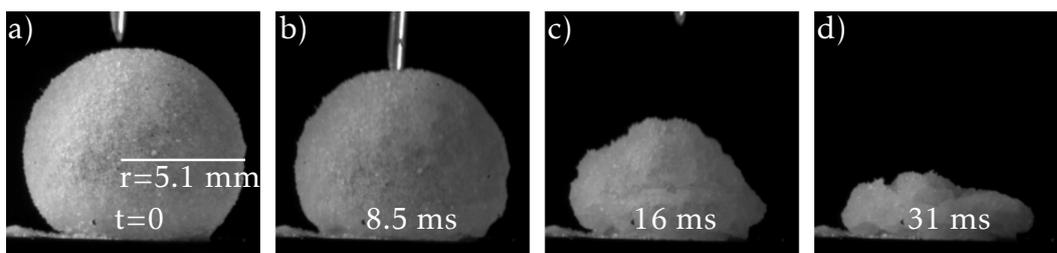


FIGURE 2.10 – Perçage d'une bulle armurée persistante 33 jours après sa fabrication. a) On perce une bulle persistante avec une seringue b-d) La bulle s'effondre mais le film est encore liquide et cohésif.

15. Vérification faite sur de nombreuses bulles que la forme demeurerait inchangé durant quelques jours.

Les mesures réalisées permettent d'interpréter de manière très satisfaisante les comportements des bulles pendant leur vieillissement en fonction de leur composition initiale. L'équilibre entre l'absorption et l'évaporation est donc la clé de la stabilité de ces bulles en armure. On cherche donc à présent à modéliser ces échanges afin de pouvoir contrôler le vieillissement des bulles en fonction de leur composition initiale.

2.5 Modélisation des échanges d'eau

2.5.1 Équation de conservation

Les variations de la masse des bulles sont causées par (i) l'évaporation de l'eau contenue dans le film et (ii) l'absorption par le glycérol de la vapeur d'eau contenue dans l'air. On propose ici un modèle simple qui permet de rationaliser les comportements présentés sur la FIGURE 2.9 à partir de la composition initiale du film liquide et de l'humidité.

On appelle Φ_a le flux massique d'absorption et Φ_e le flux massique d'évaporation. On écrit la conservation de la masse d'eau dans le système. Pendant une durée dt , la masse de liquide dans la bulle m_1 va varier de dm_1 sous les effets conjugués de l'évaporation et de l'absorption :

$$dm_1 = \Phi_a dt - \Phi_e dt. \quad (2.1)$$

Finalement on obtient l'équation différentielle suivante :

$$\frac{dm_1}{dt} = \Phi_a - \Phi_e. \quad (2.2)$$

2.5.2 Modélisation des flux d'absorption et d'évaporation

On veut quantifier les flux d'évaporation et d'absorption qui entraînent la variation de masse de la bulle :

- L'absorption de l'eau présente dans l'air est directement liée à la présence du glycérol et dépend donc d'une part, de sa concentration dans le liquide

et d'autre part de la quantité d'eau « disponible » dans l'air. Cette dernière est directement proportionnelle à l'humidité de l'air environnant la bulle. On note l'humidité relative h , définie comme le rapport de la pression partielle de l'eau et la pression de vapeur saturante de l'eau à la température considérée. L'humidité est supposée homogène autour de la bulle.

- L'évaporation quant à elle dépend essentiellement de la quantité d'eau présente dans le film et susceptible de s'évaporer d'une part et de la saturation en eau de l'air, c'est à dire de l'humidité d'autre part.

Diffusion dans le film Les échanges d'eau sont fixés, entre autres, par la composition du liquide sous l'interface. On souhaite déterminer si cette composition peut être assimilée à la composition moyenne du film ; on examine pour cela le temps caractéristique de diffusion de l'eau dans le film. Celui-ci a une épaisseur de quelques dizaines de micromètres. La diffusivité de l'eau dans un mélange eau/glycérol D étant de l'ordre de $1 \times 10^{-10} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$ (d'après [104]), on obtient donc un temps caractéristique de diffusion τ_D inférieur à la minute. Ce temps est plus petit que le temps caractéristique d'établissement du régime permanent, ce qui permet donc de négliger les effets diffusifs dans ce problème.

Finalement, on propose donc une estimation des deux flux d'absorption et d'évaporation à partir de l'humidité relative h (fixée par l'environnement) et de la fraction massique en glycérol ω_g , qui prend la valeur $\omega_{g,0}$ à l'instant initial puis dépend du temps à causes des échanges.

Flux d'absorption Φ_a L'absorption d'eau par le glycérol est liée à la présence de groupes hydroxyles qui permettent la formation de liaisons hydrogènes avec l'eau [105]. Par conséquent, en première approximation, le flux d'absorption est proportionnel à la quantité de glycérol disponible pour capter de l'eau : $\Phi_a \propto \omega_g$, et à la quantité d'eau disponible dans l'atmosphère : $\Phi_a \propto h$. Finalement, le flux d'absorption peut s'écrire sous la forme :

$$\Phi_a = k_a \omega_g h, \quad (2.3)$$

où k_a est le taux d'absorption massique de la bulle.

Flux d'évaporation Φ_e Il a été montré (voir [19]) que le flux d'évaporation vérifie $\Phi_e \propto (1 - h)$. Ce flux est par ailleurs lié à la probabilité des molécules d'eau de se détacher de l'interface et donc proportionnelle à la quantité d'eau à l'interface ; en première approximation on a donc $\Phi_e \propto (1 - \omega_g)$. Finalement, on écrit le flux d'évaporation :

$$\Phi_e = k_e(1 - \omega_g)(1 - h), \quad (2.4)$$

où k_e est le taux d'évaporation massique de la bulle.

Équation d'évolution de la masse Finalement on obtient l'équation différentielle suivante :

$$\frac{dm_l}{dt} = k_a \omega_g h - k_e(1 - \omega_g)(1 - h) \quad (2.5)$$

On précise que les quantités m_l et ω_g sont liées par la relation $m_g = \omega_g m_l$ où m_g représente la masse de glycérol dans le film liquide (constante au cours du temps). Cette équation est non-linéaire et contient deux paramètres inconnus k_e et k_a . On cherche dans un premier temps à estimer leur valeur.

On voit que le modèle introduit deux coefficients de proportionnalité pour chaque flux, qu'il reste à déterminer. Ceux-ci sont propres aux bulles fabriquées pour cette étude. Il dépendent de leur géométrie, du régime d'évaporation (convectif, diffusif, etc...), tiennent compte de la présence des particules et portent les informations propres à la cinétique de l'absorption et l'évaporation.

2.5.3 Détermination des constantes

Pour déterminer les constantes d'évaporation et d'absorption on considère deux situations particulières : (i) l'état d'équilibre et (ii) le vieillissement des bulles d'eau.

2.5.3.1 Système à l'équilibre

Le caractère hygroscopique du glycérol est bien connu des expérimentateurs en mécanique de fluides : la composition d'un mélange eau/glycérol laissé à l'air libre évolue en fonction de l'humidité. À l'inverse, un tel mélange placé dans un flacon fermé en fixe l'humidité. Celle-ci est tabulée dans la littérature en fonction de la fraction massique en glycérol du mélange [106].

On examine donc le cas où le système est à l'équilibre : c'est à dire $\frac{dm_1}{dt} = 0$. Dans ce cas l'équation (2.5) prédit que la fraction massique en glycérol est fonction de l'humidité uniquement, suivant la relation :

$$\omega_{g,eq}(h) = \frac{1}{1 + \frac{k_a h}{k_e(1-h)}}. \quad (2.6)$$

On ajuste donc les données tabulées dans [106] avec l'équation (2.6) où le rapport k_a/k_e est un paramètre libre (voir FIGURE 2.11). L'ajustement est satisfaisant et

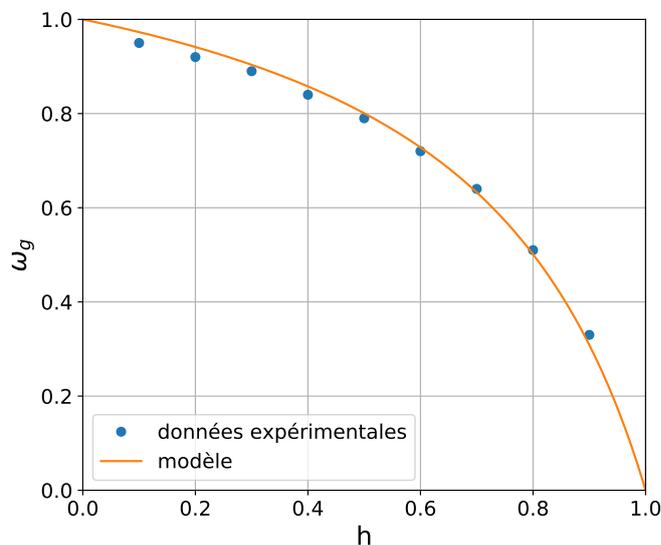


FIGURE 2.11 – Fraction massique en glycérol ω_g d'un mélange eau/glycérol dans un environnement à 20 °C (d'après [106]). Le trait orange correspond à l'ajustement des points expérimentaux par l'équation (2.6) où k_a/k_e est le paramètre ajustable.

permet d'obtenir une valeur du rapport $k_a/k_e = 0,248$. Celui-ci est supposé indépendant de la nature de l'écoulement ou de tout facteur géométrique puisqu'il est tiré d'une situation d'équilibre.

2.5.3.2 Évaporation des bulles d'eau

En l'absence de glycérol dans le liquide ($\omega_{g,0} = 0$), l'équation (2.5) prend une forme très simple :

$$\frac{dm_1}{dt} = -k_e(1 - h). \quad (2.7)$$

On attend donc une décroissance linéaire de la masse des bulles d'eau quand l'humidité est fixée. Cette prédiction est confirmée expérimentalement (voir FIGURE 2.7) et constitue une première validation très encourageante de ce modèle¹⁶. Il est possible d'obtenir une valeur de k_e en ajustant séparément chaque courbe (voir FIGURE 2.12); on obtient aussi plusieurs valeurs pour k_e et on conserve une valeur médiane $k_e = (2,3 \pm 0,2) \times 10^{-8} \text{ kgs}^{-1}$.

Remarque : la dépendance en $(1 - h)$ du flux d'évaporation n'est pas explicitement vérifiée ici faute de moyens expérimentaux. La plage d'humidité visitée pendant les expériences ($0,40 < h < 0,52$) est naturellement trop étroite pour valider cette dépendance. Une enceinte à humidité contrôlée permettrait de confirmer ou infirmer cette dépendance grâce à des mesures de masse pour des humidités allant de 0 à 1.

2.5.3.3 Vérification du modèle dans le cas du mélange eau/glycérol

On connaît à présent les valeurs des taux d'absorption et d'évaporation. On peut donc vérifier si l'équation (2.5) permet de prédire l'évolution de la masse des bulles fabriquées à partir d'un mélange eau/glycérol en fonction de leur composition initiale $\omega_{g,0}$ et de l'humidité.

La difficulté pour comparer le modèle aux données vient de l'impossibilité de mesurer directement la masse de liquide et celle des particules pour une bulle dans son état initial. En réalité, compte tenu de notre procédé de fabrication, on

16. La dépendance en $(1 - h)$ avait déjà été démontrée (voir[19]).

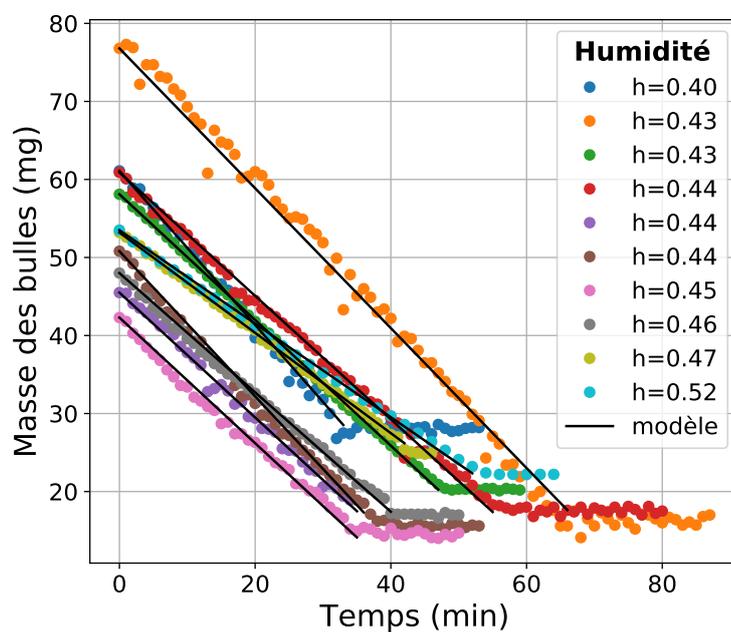


FIGURE 2.12 – Masse des bulles d’eau en fonction du temps pour différentes valeurs d’humidité relative moyenne. En noir, on trace l’ajustement de chaque droite par l’équation (2.7) qui donne une valeur de k_e pour chaque courbe.

ne connaît dans l'état initial que la masse totale et la composition du liquide. Afin de résoudre l'équation (2.5) pour tracer la solution, il nous faut impérativement déterminer la masse totale de liquide. On fait donc l'hypothèse, raisonnable compte tenu des observations expérimentales, que l'équilibre est atteint aux temps longs, c'est à dire quand les variations de masse deviennent négligeables. Cette approximation permet d'avoir accès à la masse initiale de liquide $m_{l,0}$, la variation de masse de la bulle n'étant due qu'à la variation de la masse d'eau dans le film puisque la quantité de glycérol demeure constante. On peut donc écrire la conservation de la masse m_g de glycérol dans le liquide au cours du temps :

$$m_g = \omega_{g,0}m_{l,0} = \omega_{g,eq}m_{l,eq}, \quad (2.8)$$

où $m_{l,eq}$ est la masse totale de liquide à l'équilibre, tandis que $\omega_{g,eq}$ est la fraction massique en glycérol à l'équilibre, que l'on obtient à partir de la mesure de l'humidité et de l'équation (2.6). On écrit également la variation de la masse d'eau, qui est égale à la variation de masse totale :

$$m_{eq} - m_0 = m_{e,eq} - m_{e,0} = (1 - \omega_{g,eq})m_{l,eq} - (1 - \omega_{g,0})m_{l,0}, \quad (2.9)$$

avec m_{eq} qui représente la masse de la bulle à l'équilibre et m_0 sa masse initiale. $m_{e,eq}$ et $m_{e,0}$ correspondent aux masses d'eau à l'équilibre et à l'instant initial. En combinant les deux équations précédentes on obtient la masse initiale de liquide dans la bulle en fonction des quantités mesurables :

$$m_{l,0} = \frac{m_0 - m_{eq}}{1 - \frac{\omega_{g,0}}{\omega_{g,eq}}}. \quad (2.10)$$

On a donc la condition initiale et l'équation qui gouverne notre problème. La résolution est menée avec la méthode d'Euler explicite : à l'étape i correspondant au temps t_i , on estime la nouvelle valeur de $m_l(t_i)$ à partir de la valeur connue de $m_l(t_{i-1})$ en discrétisant l'équation de conservation (2.2) :

$$m_l(t_i) = m_l(t_{i-1}) + \Phi_a \delta t - \Phi_e \delta t, \quad (2.11)$$

où δt correspond au pas de temps de la simulation. Sa durée est ajustée pour

s'assurer de la convergence de la solution. Les flux d'absorption et d'évaporation sont calculés à partir de la valeur $\omega_g(t_{i-1}) = m_g/m_1(t_{i-1})$ et de la valeur finale de l'humidité. On choisit de prendre la valeur finale et non la valeur moyenne car on suppose l'équilibre atteint à la fin de l'expérience. La comparaison entre les données expérimentales et le modèle est présentée sur la FIGURE 2.13, toutes les informations complémentaires sont répertoriées dans le tableau 2.3.

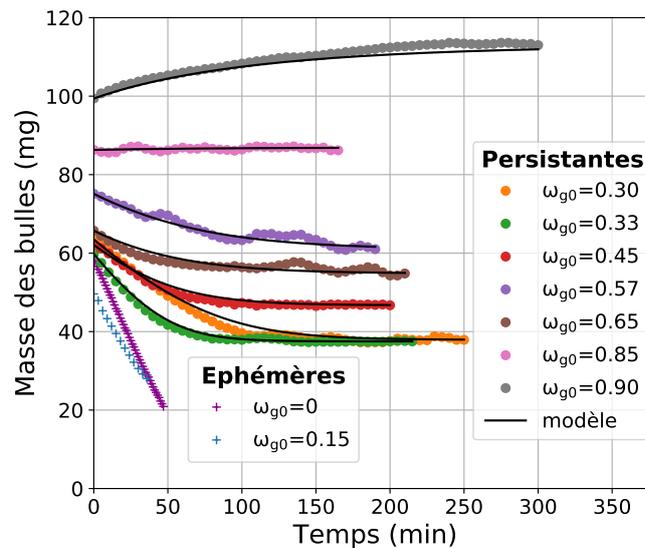


FIGURE 2.13 – Masse des bulles en fonction du temps pour différentes compositions initiales du liquide $\omega_{g,0} \in [0; 0,90]$. Le trait noir correspond au modèle dont la solution est calculée numériquement en supposant l'équilibre atteint à la fin. Les conditions et paramètres expérimentaux sont regroupés dans le TABLEAU 2.3. Les points expérimentaux sont les mêmes que ceux de la FIGURE 2.9.

La correspondance entre le modèle et les points expérimentaux est très satisfaisante. Bien évidemment, il ne s'agit pas de celle entre la position des plateaux puisque l'on suppose l'équilibre implicitement atteint. C'est bien le temps caractéristique pour atteindre cet équilibre qui est prédit avec succès ici, et ce d'autant plus que le comportement est obtenu sans paramètre ajustable.

Une autre représentation possible des données est la fraction massique en glycérol, normalisée par la fraction atteinte à l'équilibre (FIGURE 2.14). Une fois de plus, la convergence est expliquée par l'hypothèse d'équilibre aux temps

Symbole	$\omega_{g,0}$	$\omega_{g,eq}$	$h \pm \Delta h$	h_{eq}
+	0	ouverture	$0,43 \pm 0,01$	0,43
+	0,15	ouverture	$0,46 \pm 0,01$	0,46
●	0,30	0,72	$0,60 \pm 0,02$	0,61
●	0,33	0,83	$0,47 \pm 0,01$	0,46
●	0,45	0,78	$0,52 \pm 0,02$	0,53
●	0,57	0,79	$0,56 \pm 0,04$	0,52
●	0,65	0,84	$0,46 \pm 0,03$	0,43
●	0,85	0,84	$0,44 \pm 0,01$	0,43
●	0,90	0,73	$0,59 \pm 0,02$	0,60

TABLEAU 2.3 – Tableau résumant les valeurs de $\omega_{g,0}$, $\omega_{g,eq}$, la valeur moyenne de h , l’amplitude de ses variations Δh et sa valeur à l’équilibre h_{eq} . Ces points correspondent AUX FIGURES 2.9, 2.13 et 2.14.

longs. De plus, elle permet de visualiser de petites oscillations qui ne sont pas prédites par le modèle. Plusieurs explications permettent de rationaliser ces observations : des petites erreurs de mesure de la balance (résolution temporelle) peuvent expliquer un léger bruit, les variations de l’humidité dans la pièce pendant l’expérience modifient également les flux d’évaporation et d’absorption. Cette dernière hypothèse revient au problème de la mesure de l’humidité évoqué en 2.2.6 : celle-ci ne correspond qu’à une estimation moyenne à la position du capteur mais rien ne garantit que cette valeur soit la même au voisinage de la bulle et encore moins qu’elle y soit homogène. Par ailleurs, les flux d’absorption et d’évaporation modifient en permanence l’humidité au voisinage immédiat de l’interface liquide/air, et ce probablement de manière convective. En conclusion, pour expliquer des fluctuations aussi fines, il faudrait une estimation en temps réel du champ d’humidité entourant la bulle et d’un modèle convectif de l’évaporation/absorption bien plus élaboré que celui présenté ici, ce qui dépasserait le cadre de cette étude.

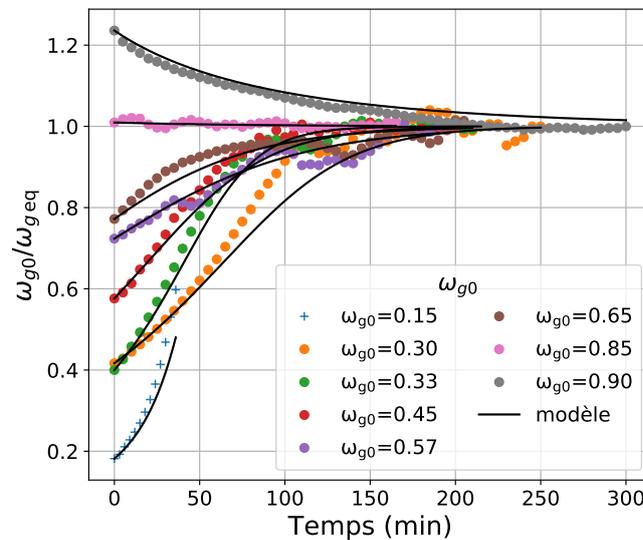


FIGURE 2.14 – Fraction massique (normalisée) en glycérol des bulles en fonction du temps. Les données sont les mêmes que sur les FIGURES 2.9 et 2.13.

2.6 Prédiction du caractère persistant ou éphémère d'une bulle

2.6.1 Description de l'expérience

Si nous avons montré que les bulles d'eau/glycérol sont éphémères ou persistantes, nous ne nous sommes pas encore penchés sur l'influence des paramètres expérimentaux quant à l'appartenance à l'une ou l'autre de ces catégories.

On réalise une nouvelle expérience visant à clarifier ce point : on synthétise de nombreuses bulles armurées de compositions contrôlées ($0 \leq \omega_{g,0} < 1$), qu'on laisse vieillir à l'air ambiant en suivant les variations de l'humidité ($0,46 \leq h \leq 0,74$). On vient ensuite constater, après six heures de vieillissement, lesquelles sont ouvertes et lesquelles sont fermées. Le choix de cette durée repose sur les résultats expérimentaux de la section 2.4. On sait qu'au-delà d'une centaine de minutes, l'équilibre entre l'évaporation et l'absorption est atteint. On choisit cependant de prendre une marge assez large pour éviter d'ajouter un biais

expérimental¹⁷. On obtient pour chaque série de vieillissement un taux de bulles éphémères, défini comme le nombre de bulles éphémères rapporté au nombre de bulles suivies. Les résultats expérimentaux sont regroupés sur la FIGURE 2.16.

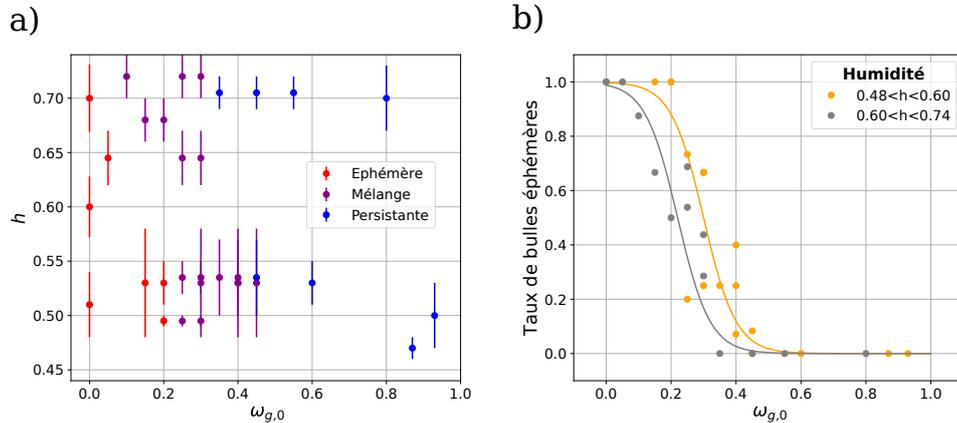


FIGURE 2.15 – a) Caractère persistant ou éphémère d’une bulle en fonction de l’humidité relative et de la composition initiale du liquide. Chaque point correspond à une statistique réalisée sur au moins huit bulles sur une durée de six heures. Les points bleus correspondent au cas où les bulles sont toutes intactes. Les points rouges correspondent au cas où les bulles sont toutes ouvertes. Les points violets correspondent au cas où une partie des bulles s’est ouverte. Les barres verticales ne sont pas des barres d’erreur mais représentent les variations d’humidité pendant l’expérience. b) Évolution du taux de bulles éphémères en fonction de la composition initiale pour deux plages d’humidité. Les courbes en trait plein sont des guides visuels et ne correspondent pas à un ajustement ou à un modèle.

On classe les résultats suivants trois catégories :

Points bleus : toutes les bulles sont intactes, les bulles sont persistantes.

Points rouges : toutes les bulles sont ouvertes, les bulles sont éphémères.

Points violets : une portion seulement des bulles est intacte. On se situe à la frontière entre les deux catégories.

17. Des expériences complémentaires menées pendant plusieurs jours sur quelques dizaines de bulles ont montré que cette durée est largement suffisante pour distinguer chacune des deux catégories

La FIGURE 2.15 permet de mettre en évidence le rôle de l'humidité. Plus celle-ci est élevée, moins la concentration en glycérol doit l'être pour permettre à une bulle d'être persistante. On constate que le taux de bulles éphémères décroît quand $\omega_{g,0}$ augmente.

2.6.2 Confrontation au modèle

On peut retrouver ce résultat à partir du modèle établi précédemment. Il faut pour cela trouver un critère traduisant l'ouverture d'une bulle afin de pouvoir prédire si une bulle est persistante ou éphémère. On remarque expérimentalement que l'ouverture d'une bulle semble avoir lieu quand la quantité de liquide diminue au-delà d'une valeur critique, notée $m_{1,c}$. Cette observation semble cohérente avec l'interprétation que l'on donne pour cette ouverture, à savoir la fragilisation des ponts liquides sous l'effet de la perte de masse, jusqu'à rupture de l'un d'eux. À partir des mesures faites sur des bulles éphémères, on estime la masse totale de la bulle au moment de son ouverture $m_c = (32 \pm 3)$ mg. Par ailleurs, on peut exploiter les données de la FIGURE 2.12 pour obtenir une estimation moyenne de la masse totale de particules $m_p = (18 \pm 2)$ mg. Pour les bulles dont la masse finale est proche de la masse critique, la masse totale initiale moyenne vaut $m_0 = (40 \pm 18)$ mg.

Remarque : la masse initiale des bulles est assez dispersée, notamment à cause de la viscosité de liquide qui est très variable selon $\omega_{g,0}$. L'objectif ici est de déterminer la position de la frontière entre les bulles éphémères et persistantes le plus précisément possible : on ne considère donc pas les masses initiales des bulles de très haute valeur de $\omega_{g,0}$ qui sont systématiquement plus élevées et conduisent toujours à des bulles persistantes.

À ce stade, il reste à estimer pour un état initial donné, c'est à dire un couple $(h, \omega_{g,0})$, si la masse de liquide finale va être inférieure ou non à la masse de liquide critique $m_{1,c} = m_c - m_p = (14 \pm 4)$ mg. On écrit donc à nouveau la masse de glycérol dans le film liquide quand la masse finale est égale à la masse critique : $m_g = \omega_{g,0} m_{1,0} = \omega_{g,eq}(h) m_{1,c}$. On a ainsi deux cas de figure :

$\frac{\omega_{g,0}}{\omega_{g,eq}(h)} m_{1,0} > m_{1,c}$: Dans ce cas la perte de masse est suffisamment faible pour permettre à la bulle de rester fermée, elle est persistante.

$\frac{\omega_{g,0}}{\omega_{g,eq}(h)} m_{1,0} < m_{1,c}$: Dans ce cas la perte de masse est trop importante pour permettre à la bulle de rester fermée, elle s'ouvre naturellement, celle-ci est éphémère.

On représente en trait plein **violet** sur la FIGURE 2.16 la courbe d'équation $h_c = h(m_{1,c}, \omega_{g,0})$ donnée par l'égalité $\omega_{g,0} m_{1,0} = m_{1,c} \omega_{g,eq}(h)$ et qui correspond à la séparation entre les deux régimes précédents. Les points au-dessus de cette courbe représentent des bulles persistantes et au-dessous à des bulles éphémères. On obtient ainsi pour une humidité h , la fraction massique initiale en glycérol critique $\omega_{g,0,c}$ au dessous de laquelle les bulles sont éphémères. La courbe d'équilibre (de la FIGURE 2.11) est représentée en pointillés **bleus**; elle permet de visualiser pour une humidité donnée la composition d'équilibre pour le liquide. On représente également en pointillés **violet** la « largeur » de la frontière interprétée par la dispersion de la masse initiale.

D'une manière générale, la correspondance entre les prédictions et les résultats expérimentaux est très satisfaisante, et ce d'autant plus que la dispersion de la masse initiale permet d'expliquer raisonnablement la largeur de la frontière entre les bulles éphémères et les bulles persistantes.

2.7 Conclusion et perspectives

2.7.1 Conclusion

Le protocole de fabrication que nous avons mis au point consiste à injecter, sous un radeau, une bulle que l'on vient ensuite pincer. Ce protocole, innovant et simple, permet de contrôler précisément le volume de gaz encapsulé dans une gamme relativement large. On n'a en revanche pas un contrôle précis sur la quantité de liquide piégée dans le film.

Une bulle de savon est fragilisée par les effets du drainage et de l'évaporation du film, ce qui entraîne son ouverture après quelques minutes. L'étude du vieillissement de nos bulles armurées a révélé que le drainage est interrompu

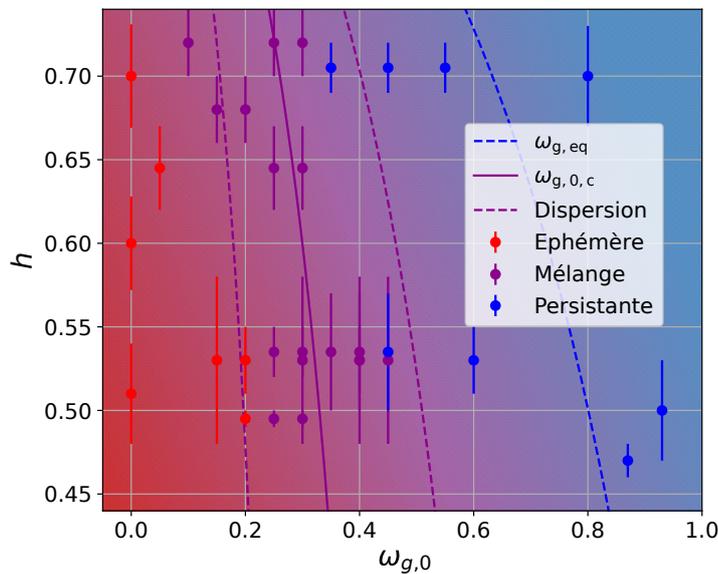


FIGURE 2.16 – Prédiction de la frontière entre bulles persistantes et éphémères en trait plein violet. Cette courbe est obtenue à partir de la masse initiale moyenne d'une bulle. La dispersion de la masse initiale de liquide explique l'élargissement de cette frontière, dont les bords sont représentés en pointillés violets. La courbe d'équilibre de la FIGURE 2.11 est représentée en pointillés bleus. Pour rappel, cette courbe donne la composition à l'équilibre pour une humidité donnée.

par les particules entre lesquelles se forment des ponts capillaires. Ceux-ci sont fragilisés par l'évaporation qui finit par entraîner l'ouverture de la bulle après quelques dizaines de minutes. Pour contrer l'évaporation on ajoute au liquide du glycérol, celui-ci absorbe l'eau contenue dans l'air. Si il est ajouté en trop petite quantité, l'absorption ne parvient pas à compenser l'évaporation et la bulle finit par s'ouvrir. S'il est ajouté en quantité suffisante, un équilibre entre absorption et évaporation est atteint et permet de stopper l'affinement du film. Les bulles sont alors stables pendant plus d'un an (465 jours pour la plus âgée). Un modèle simple permet à la fois de rendre compte des échanges d'eau qui expliquent cette longévité et aussi de prédire le caractère persistant ou éphémère de ces bulles à partir de leur composition et de leur environnement.

2.7.2 Perspectives

Ces bulles et le film composite dont elles sont faites sont capables à la fois de résister à l'évaporation et au drainage mais également aux sources de nucléation et, dans une certaine limite, aux vibrations et chocs. Son étude est susceptible de révéler encore de beaux résultats physiques (comportement de la pression interne, rôle du rayon de la bulle ou de la taille des particules, etc...). L'étude des échanges évaporation/absorption du film peut être largement approfondie : vérification sur une gamme large de la dépendance à l'humidité, estimation des facteurs géométriques, régime de l'écoulement ou encore rôle précis de la diffusion dans le film.



FIGURE 2.17 – Film liquide composé d'un mélange eau/glycérol, couvert de microparticules et suspendu à une cadre pyramidale de largeur 1 cm.

Ce film composite peut très bien être supporté par un cadre rigide comme c'est le cas pour un film de savon (voir FIGURE 2.17), celui-ci étant tout aussi stable qu'une bulle persistante. Il me semble possible, au-delà de toutes les applications évoquées dans l'introduction (voir 1.4.5.1), que ce film puisse constituer un excellent capteur d'humidité à coût réduit : comme on l'a vu, sa rupture peut être entraînée par une variation de l'humidité (voir FIGURE 2.16). Imaginons dans un contexte agroalimentaire par exemple, un système qui ne doit pas surtout pas dépasser une humidité seuil h_s , pour des raisons d'hygiène par exemple. En y plaçant un tel film dont la composition est ajustée de telle sorte que sa

rupture ait lieu pour $h > h_s$, on peut vérifier facilement que le seuil n'a pas été franchi en regardant si le film est intact. Il peut également servir de capteur « multiphysique » car son usage peut être étendu par exemple à la détection de vibrations ou de chocs grâce à ses propriétés mécaniques, ou encore au captage de bactéries.

Bibliographie du présent chapitre

- [19] J. MIGUET et al. « Stability of big surface bubbles : Impact of evaporation and bubble size ». In : *Soft Matter* 16.4 (2020), p. 1082-1090.
- [52] F. ZOUESHTIAGH, M. BAUDOIN et D. GUERRIN. « Capillary tube wetting induced by particles : Towards armoured bubbles tailoring ». In : *Soft Matter* 10.47 (2014), p. 9403-9412.
- [55] Y. TIMOUNAY, O. PITOIS et F. ROUYER. « Gas Marbles : Much Stronger than Liquid Marbles ». In : *Phys. Rev. Lett.* 118 (22 juin 2017), p. 228001.
- [60] M. ABKARIAN et al. « Gravity-induced encapsulation of liquids by destabilization of granular rafts ». In : *Nature communications* 4.1 (2013), p. 1-8.
- [61] E. JAMBON-PUILLET, C. JOSSE RAND et S. PROTIÈRE. « Drops Floating on Granular Rafts : A Tool for Liquid Transport and Delivery ». In : *Langmuir* 34.15 (2018), p. 4437-4444.
- [63] J. YANG, A. WANG et Q. ZHENG. « Ultra-long lifetime water bubbles stabilized by negative pressure generated between microparticles ». In : *Soft Matter* 13.44 (2017), p. 8202-8208.
- [79] Y. TIMOUNAY et al. « Low gas permeability of particulate films slows down the aging of gas marbles ». In : *Soft Matter* 13 (42 2017), p. 7717-7720.
- [100] Aymeric ROUX, Alexis DUCHESNE et Michael BAUDOIN. « Everlasting bubbles and liquid films resisting drainage, evaporation, and nuclei-induced bursting ». In : *Phys. Rev. Fluids* 7 (1 jan. 2022), p. L011601.
- [101] Koichi TAKAMURA, Herbert FISCHER et Norman R. MORROW. « Physical properties of aqueous glycerol solutions ». In : *Journal of Petroleum Science and Engineering* 98-99 (2012), p. 50-60.
- [102] *Glycérol*. 2022. URL : <https://fr.wikipedia.org/wiki/Glyc%C3%A9rol>.
- [103] Yanlong GU et François JÉRÔME. « Glycerol as a sustainable solvent for green chemistry ». In : *Green Chemistry* 12.7 (2010), p. 1127-1138.
- [104] G. D'ERRICO et al. « Diffusion coefficients for the binary system glycerol + water at 25 °C. a velocity correlation study ». In : *J. Chem. Eng. Data* 49.6 (2004), p. 1665-1670.
- [105] C. CHEN et al. « Hydrogen bonding analysis of glycerol aqueous solutions : A molecular dynamics simulation study ». In : *J Mol. Liq* 146 (2009), p. 23-28.

- [106] Glycerine Producers' ASSOCIATION. *Physical Properties of Glycerine and Its Solutions*. Glycerine Producers' Association, 1963.

Synthèse et vieillissement d'antibulles armurées

Résumé du chapitre La grande fragilité du film d'air d'une antibulle rend son temps de vie plus court que celui d'une bulle de savon et sa création plus délicate. Pour une antibulle, le film d'air s'écoule vers le haut sous l'effet de la gravité tout en se dissolvant dans le liquide. Ces deux phénomènes contribuent à son affinement global qui accroît sans cesse la susceptibilité du film de s'ouvrir à cause d'impuretés en suspensions, de vibrations ou encore par déstabilisation sous l'effet de l'interaction du liquide de part et d'autre du film. On propose dans ce chapitre un protocole simple pour la fabrication d'antibulles dont le film d'air est stabilisé par des particules. Leur caractère hydrophobe allonge considérablement le temps de vie des antibulles en empêchant le film d'air de s'amincir. Le volume de ce dernier peut être ajusté après la fabrication de l'antibulle, ce qui permet d'en contrôler la densité effective initiale. En encapsulant un mélange eau/glycérol dans ces antibulles on induit des échanges d'eau avec le liquide qui l'environne, entraînant son gonflement ou sa contraction. Le contrôle simultané de ces échanges et de la densité initiale de l'antibulle permet *(i)* de maîtriser les variations de sa densité effective, *(ii)* de contrôler son temps de vie et *(iii)* de choisir le scénario de son ouverture. Suivant ce dernier, le film d'air contenant les particules peut remonter ou non à la surface de la cuve dans laquelle est placée l'antibulle. De plus, son ouverture peut être provoquée en la mettant en

vibration. On peut ainsi envisager de nombreuses applications, orientées par exemple vers le transport et la livraison localisée d'une goutte dans un liquide où celle-ci est miscible.

Sommaire du présent chapitre

3.1 Position du problème	97
3.2 Protocole de fabrication des antibulles	98
3.2.1 Objectifs	98
3.2.2 Choix de la méthode	99
3.2.3 Choix des particules	99
3.2.4 Choix du liquide	100
3.2.5 Détails du protocole	101
3.2.6 Ajustement de la densité : le rôle de l'armure	104
3.2.7 Fiabilité du protocole : quelques conseils	105
3.2.8 Avantages et limites de la méthode	106
3.2.9 Description des expériences	106
3.2.10 Ce que l'on voit	107
3.3 Vieillissement et ouverture dans un liquide homogène	109
3.3.1 Vieillissement dans l'eau : le gonflement	109
3.3.2 Ouverture : le rôle de la quantité d'air	110
3.3.3 Temps de vie en fonction de la quantité d'air	113
3.3.4 Temps de vie : le rôle du mélange eau/glycérol	115
3.4 Modélisation du gonflement	117
3.4.1 Mesure de l'augmentation du volume	117
3.4.2 Modélisation des échanges d'eau	118
3.5 Vieillissement dans un gradient de densité	125
3.5.1 Gonflement et remontée	125
3.5.2 Contraction et descente	126
3.5.3 Interprétation	127
3.6 Conclusion et perspectives	128
3.6.1 Conclusion	128

3.1 Position du problème

Les antibulles sont dotées d'un fort potentiel dans de nombreux domaines : elles peuvent, entre autres, être utilisées comme un agent de contraste [107, 108] ou encore comme un vecteur pour transport de liquides [109]. Cependant, leur court temps de vie peut être un frein à ces applications. On a donc cherché à fabriquer des antibulles présentant une grande stabilité.

La fragilité des antibulles peut être surmontée en les stabilisant à l'aide de particules adsorbées à leurs deux interfaces liquide/air, comme l'ont montré Poortinga *et al* [54, 65]. Pour synthétiser ces antibulles armurées, les protocoles qui ont été mis au point jusqu'ici sont longs et requièrent de faire appel à une chimie complexe et polluante. Dans ce travail, nous avons mis au point un nouveau protocole simple et rapide de fabrication d'antibulles : nous immergeons une goutte armurée dans un bain liquide, celle-ci entraîne alors un film d'air qui l'entoure et reste stable grâce aux particules (voir FIGURE 3.1).

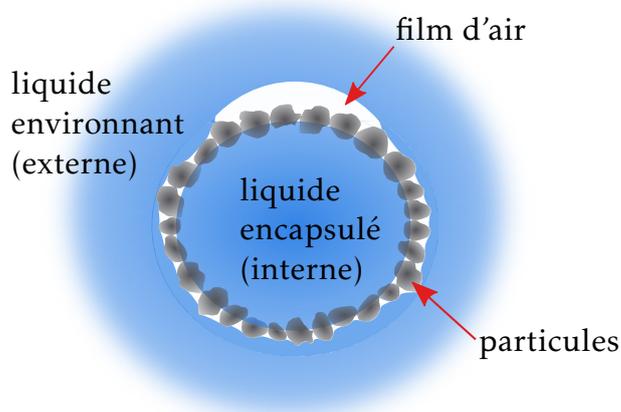


FIGURE 3.1 – L'antibulle est constituée d'une goutte armurée contenant le liquide dit « encapsulé » (ou interne). Il est séparé du liquide « environnant » (ou externe) par les particules et le film d'air qui les entourent. L'excès d'air du film s'amasse dans une petite capsule hémisphérique en haut du film, comme c'est le cas pour une antibulle classique.

Le volume de ce film peut être modifié après la fabrication. Ces antibulles peuvent alors avoir des temps de vie longs de plusieurs semaines. À son ouverture, le liquide encapsulé initialement dans l'antibulle est libéré et les particules restent piégées dans une capsule d'air. On peut observer alors, selon la quantité d'air, la remontée ou non d'une bulle d'air contenant les particules. En ajoutant du glycérol, dans la goutte armurée, nous pouvons provoquer des échanges d'eau entre l'intérieur et l'extérieur de l'antibulle, susceptibles notamment de la faire gonfler, ce qui entraîne son ouverture. Ce gonflement, que l'on rationalise par un modèle simple, nous permet de contrôler le temps de vie de l'antibulle.

On présente d'abord notre protocole qui permet la fabrication simple et contrôlée des antibulles. On détaille ensuite l'influence majeure de la quantité d'air dans le film et de la composition du liquide encapsulé sur le temps de vie et le scénario d'ouverture. On propose ensuite une mesure des échanges d'eau que l'on confronte à un modèle simple qui permet de les interpréter. On conclut avec les applications envisageables grâce au contrôle du vieillissement de ces antibulles.

3.2 Protocole de fabrication des antibulles

3.2.1 Objectifs

Nous avons cherché à mettre au point un protocole permettant de fabriquer des antibulles complètement couvertes de particules et très stables. On souhaite en particulier que ce protocole soit :

simple à réaliser : pas de chimie ou de dispositif microfluidique complexe.

fiable : utiliser ce protocole doit permettre une fabrication raisonnablement reproductible, avec un taux de succès élevé.

précis : le protocole doit permettre de contrôler un maximum de paramètres comme le volume de liquide encapsulé.

peu restrictif : la fabrication doit permettre la synthèse d'antibulle avec une gamme la plus large possible pour l'ensemble des paramètres contrôlables.

3.2.2 Choix de la méthode

On a vu dans le chapitre 1 que le temps de vie d'une antibulle est inférieur à une seconde en l'absence de surfactant ; il paraît donc difficile créer une antibulle à laquelle on viendrait ensuite ajouter des particules. On s'oriente donc vers l'immersion d'une goutte armurée dans un bain, qui en entraînant un film d'air permet d'obtenir une antibulle. La fabrication de la goutte armurée ne pose pas de problème expérimentalement (voir 1.4.3), en revanche son immersion est très délicate : tous les essais basés sur des impacts de gouttes¹ ont été infructueux. Ils entraînent en effet systématiquement une déformation de la goutte, ce qui découvre l'interface et provoque immédiatement le contact entre les liquides encapsulé et environnant en l'absence de surfactant. Il semble donc essentiel de trouver une méthode qui, dans ses différentes étapes, déforme la goutte le moins possible². Comment donc, immerger une goutte armurée dans un bain liquide sans la pousser avec un solide et sans la faire impacter ce bain ? La solution que nous proposons est donc « d'amener » le liquide autour de la goutte plutôt que de l'y immerger (détaillée en 3.2.5).

3.2.3 Choix des particules

On utilise pour ces expériences du sable aux grains non-sphériques et polydisperses, préalablement rendu hydrophobe par un traitement de surface spécifique de silanisation [110, 111] ; ce sable est couramment appelé « sable magique ». Contrairement au protocole du chapitre précédent, il est en effet préférable d'utiliser ici des particules hydrophobes $\theta > 90^\circ$. Ceci permet d'obtenir un film d'air épais et d'éviter le contact entre les deux phases liquides par mouillage des particules. Les propriétés sont répertoriées dans le TABLEAU 2.1.

Ce sont, à ce stade, les seules particules avec lesquelles nous avons réussi à créer des antibulles. En particulier, tous les essais avec les particules évoquées en 2.2.2 ont été infructueux. L'explication tient sans doute à la trop petite taille

1. Impacts de gouttes à travers des films liquides ou sur des bains, en couvrant ou non les diverses interfaces liquide/air en jeu.

2. Plutôt que de se limiter aux gouttes qui se déforment difficilement, ce qui serait trop restrictif.

Données physiques pour le sable magique	
Angle de contact statique avec l'eau	$\simeq(106 \pm 8)^\circ$ (d'après [112])
Densité	$2,58 \pm 0,05$
Taille	$(320 \pm 40) \mu\text{m}$

TABLEAU 3.1

des particules et à leur angle de contact trop faible, ce qui faciliterait le contact entre les deux phases liquides.

3.2.4 Choix du liquide

Liquide encapsulé On appelle le liquide utilisé pour fabriquer la goutte armurée liquide « encapsulé » ou « interne » (voir FIGURE 3.1). Afin d'obtenir une antibulle stable, il faut que celle-ci soit complètement couverte par les particules. En utilisant un mélange eau/glycérol, la couverture de la goutte est bien meilleure, on utilise donc systématiquement ce liquide. Ses propriétés ont été présentées dans le chapitre précédent (voir 2.2.2). La fraction massique initiale en glycérol, notée par la suite $\omega_{g,int}$, doit être comprise entre environ 0,5 et 1 pour réussir à couvrir totalement la goutte. Si $\omega_{g,int} \lesssim 0,5$, le mélange ne mouille pas suffisamment les particules pour qu'elles restent adsorbées à la surface de la goutte³. Cette condition ne constitue cependant pas une restriction car les propriétés que présentent nos antibulles, détaillées par la suite, reposent largement sur la présence du glycérol.

Il semble néanmoins tout à fait envisageable de fabriquer des antibulles armurées avec de l'eau à l'intérieur et à l'extérieur : il faut pour cela trouver des particules dont l'angle de contact avec l'eau permet à la fois de couvrir complètement une goutte tout en garantissant un film d'air assez épais pour que l'antibulle soit stable (voir FIGURE 3.1).

3. Cette valeur est le résultat de plusieurs tentatives de fabrication de gouttes armurées avec $\omega_{g,int} \gtrsim 0,5$.

Liquide environnant Le liquide autour de l'antibulle est dit « environnant » ou « externe ». Nous avons choisi de prendre aussi un mélange d'eau glycérol afin d'étudier les échanges d'eau par évaporation et absorption entre les liquides interne et externe, sa fraction massique en glycérol étant notée $\omega_{g,ext}$. Pour réussir à fabriquer une antibulle qui ne remonte pas immédiatement à la surface de la cuve, $\omega_{g,ext}$ doit être inférieur à $\omega_{g,int}$. En effet, dans le cas où on aurait $\omega_{g,ext} \gtrsim \omega_{g,int}$, la quantité d'air entourant l'antibulle serait trop faible pour lui permettre de couler.

Dans nos expériences, le liquide externe n'est pas nécessairement homogène. On place parfois l'antibulle dans un gradient de densité préparé avec des mélanges eau/glycérol de différentes concentrations (typiquement quatre). Afin que ce gradient soit le plus « lisse » possible, les liquides sont ajoutés dans la cuve du plus dense, le glycérol, au moins dense, l'eau. Pour s'assurer d'avoir un mélange suffisant entre toutes les solutions utilisées on laisse ensuite le mélange diffuser environ une heure. Finalement, on peut rajouter quelques gouttes d'eau à la surface du bain avec une pipette pasteur, pour s'assurer d'avoir une densité minimale en haut de la cuve ce qui permet de faire couler les antibulles les moins denses.

3.2.5 Détails du protocole

Le protocole requiert deux spatules, un verre de montre, une seringue et :

Une cuve : celle-ci recueille l'antibulle, elle est donc remplie avec le liquide dont la fraction massique en glycérol est $\omega_{g,ext}$. Il est préférable que son diamètre d'ouverture soit d'environ un centimètre et demi, avec des parois plutôt mouillantes. Cela permet de piéger la goutte armurée au centre du ménisque lors de son dépôt (détails dans la description du protocole).

Un pilulier : il a un diamètre interne d'environ un demi centimètre ce qui permet qu'il ne se vide pas quand on le retourne. Son diamètre externe doit lui permettre de s'emboîter dans l'entrée de la cuve. Il est rempli d'eau.

Le protocole, qui est résumé sur la FIGURE 3.3, est également schématisé en coupe sur la FIGURE 3.2. Il se déroule en quatre étapes :

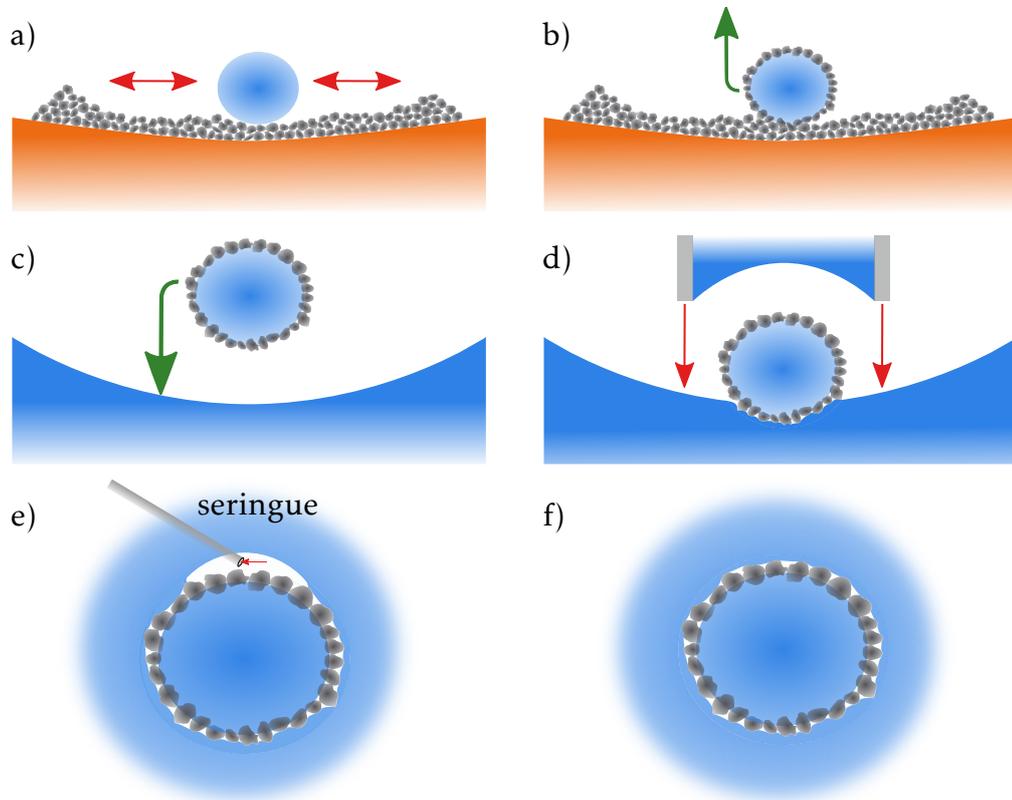


FIGURE 3.2 – a) Une goutte de composition contrôlée est déposée sur un lit de particules. Celui-ci est agité pour en couvrir la goutte. b) Quand la couverture est jugée satisfaisante, on peut enlever la goutte armurée ainsi fabriquée. c) On la dépose sur la cuve et celle-ci reste piégée au centre du ménisque. d) Le pilulier est approché par le dessus pour venir encapsuler la goutte en armure dans un petit volume d'air qui reste tout autour de la goutte. e) L'excès d'air qui n'est pas piégé autour des particules forme une calotte sphérique au-dessus de la goutte. Ce petit volume d'air peut être ajusté à l'aide d'une seringue pour modifier la densité de l'antibulle. f) Dans le cas où on retire une grande quantité d'air toutes les particules qui couvrent la goutte en armure sont au contact du liquide environnant.

Fabrication de la goutte armurée : On met une petite quantité de particules dans le verre montre⁴. On vient y déposer une goutte d'un volume choisi et de composition contrôlée. En agitant le verre de montre contenant les particules on en couvre progressivement la goutte. Dès que l'interface semble saturée et que l'agitation ne permet pas de couvrir la goutte davantage, on peut l'interrompre.

Préparation de la cuve et du pilulier : Les volumes de la cuve et du pilulier sont ajustés de telle sorte à présenter un ménisque incurvé vers le bas. Ceci permet de piéger la goutte au centre des deux récipients.

Dépôt et encapsulation : Grâce à ses propriétés non-mouillantes, on peut prélever la goutte armurée avec une spatule pour la déposer à la surface du liquide contenu dans la cuve. Le dépôt doit être fait très délicatement et aussi proche que possible de l'interface afin d'éviter de déformer la goutte. Elle reste alors piégée au bas du ménisque. Le pilulier peut être alors approché par le dessus jusqu'au contact entre les deux bains liquides : on encapsule ainsi la goutte dans un volume d'air qui prend la forme d'un film d'air réparti autour de celle-ci. On appelle *armure* le volume d'air et les particules qui y sont piégées.

Ajustement de la densité : On observe alors à ce stade deux scénarios possibles : soit la densité effective⁵ de l'antibulle est inférieure à celle de l'eau et elle remonte dans le pilulier, soit elle est supérieure et elle descend alors naturellement en bas de la cuve. Dans les deux cas, l'objet est suffisamment robuste pour permettre de venir modifier le volume du film d'air grâce à une seringue. Ce faisant, on modifie la densité effective de l'antibulle, ce qui permet de venir la placer systématiquement dans la cuve. Si elle remonte dans le pilulier, on incline celui-ci pour ajuster le volume d'air avec une seringue puis on le « reconnecte » avec la cuve pour laisser l'antibulle y descendre.

4. Je vous dirais bien une demie cuillère à café mais on n'est pas là pour faire un gâteau.

5. C'est à dire la densité du système air, particules et liquide encapsulé.

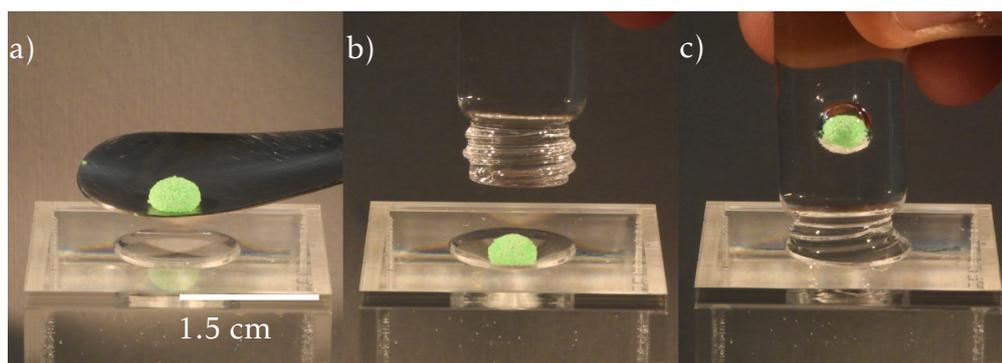


FIGURE 3.3 – Fabrication des antibulles armurées a) La goutte armurée est déposée avec une spatule en haut de la cuve. b) Elle reste piégée en bas du ménisque qui monte sur les bords du couvercle de la cuve, ce qui permet de venir l'encapsuler en approchant le pilulier par le dessus. c) La densité de l'antibulle que l'on a formée est inférieure à celle de l'eau, elle remonte donc dans le pilulier.

3.2.6 Ajustement de la densité : le rôle de l'armure

La présence des particules, plus denses que les liquides, dans le film d'air permet d'ajuster la densité effective d'une antibulle après sa formation en modifiant la quantité d'air dans le film. En effet les particules rendent le film très stable, ce qui permet de venir le percer avec l'aiguille d'une seringue sans entraîner la coalescence entre les deux liquides. On peut ainsi ajouter ou retirer de l'air au film (voir FIGURE 3.4). Après la fabrication de l'antibulle, on peut pomper un volume typiquement de l'ordre de $10\ \mu\text{L}$. Selon la quantité d'air que l'on prélève, il peut apparaître ou non une petite capsule hémisphérique contenant l'excès d'air du film (voir FIGURE 3.2 e) et f)).

D'autre part, la densité d'une antibulle classique est toujours strictement inférieure à celle du liquide encapsulé à cause du film d'air qui l'entoure. Pour une antibulle armurée, la présence des particules dans ce film permet à sa densité d'être supérieure à celle du liquide encapsulé. Il est donc possible de faire couler une antibulle dans une cuve remplie du même liquide que celui encapsulé.

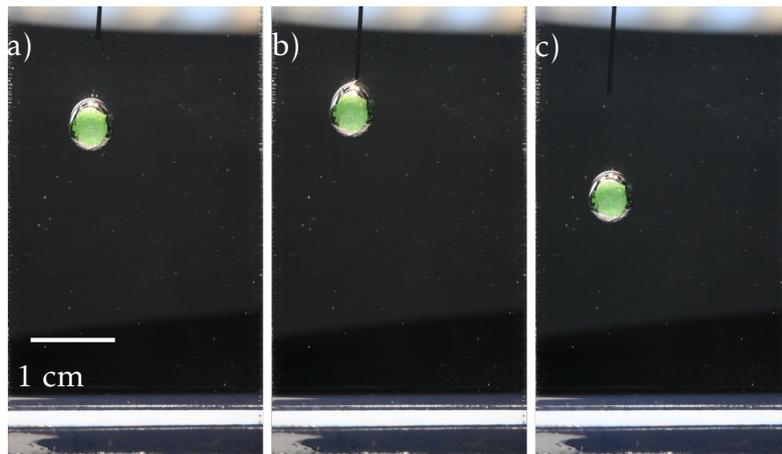


FIGURE 3.4 – a) L’antibulle est placée ici dans un gradient de densité réalisé avec du glycérol pour mieux visualiser le changement de sa densité effective. b) En approchant une seringue de la surface du film, on peut aspirer une petite quantité d’air. Ceci augmente immédiatement la densité de l’antibulle. c) Après avoir retiré doucement la seringue du film de l’antibulle, cette dernière descend légèrement dans le gradient de densité.

3.2.7 Fiabilité du protocole : quelques conseils

Pour arriver à créer une antibulle, chaque étape doit être menée avec soin et minutie : il existe de très nombreuses façons de rater son antibulle. Les trois étapes particulièrement critiques sont le dépôt sur le bain liquide, l’encapsulation et la manipulation de la seringue :

- Lors du dépôt, si la couverture de la goutte est incomplète, le liquide encapsulé risque fort d’entrer en contact avec le liquide environnant. Par ailleurs si la goutte n’est pas déposée délicatement, sa déformation à l’impact avec le bain risque de découvrir la goutte et de provoquer le contact entre les deux liquides.
- Lors de l’encapsulation, la vitesse d’approche du pilulier est un paramètre clé : si celle-ci est trop lente son liquide se vide dans la cuve sans encapsuler la goutte, tandis que si elle est trop rapide on se retrouve dans une situation similaire à un impact de goutte en armure sur un bain, qui conduit à un échec.
- Finalement, une dernière source assez commune d’échec provient de

la manipulation de la seringue qui, si elle n'est pas très consciencieuse, entraîne bien évidemment l'ouverture de l'antibulle. En particulier, quand on cherche à enlever une grande quantité d'air, il faut procéder lentement sous peine de faire imploser l'antibulle.

À titre indicatif, pour les expériences qui suivent le taux de réussite est de l'ordre de 50%.

3.2.8 Avantages et limites de la méthode

Le protocole présenté est rapide, fiable et requiert peu de matériel. Il permet d'encapsuler une quantité précise d'un liquide de composition contrôlée dans une antibulle robuste dont la densité est ajustable grâce aux particules. La méthode repose sur divers équilibres gravito-capillaires : par conséquent les antibulles synthétisées sont d'une taille comparable à la longueur capillaire. La limite supérieure de leur taille est fixée par le rayon du pilulier au-delà duquel on ne peut plus le retourner sans qu'il se vide (environ un demi centimètre). La limite inférieure est liée à la taille des particules : pour que la goutte soit couverte, sa taille doit être significativement plus grande que celle des particules. On est donc en mesure de fabriquer des antibulles dont le rayon est compris entre 1 et 4 mm. Il semble néanmoins envisageable de fabriquer de antibulles plus petites avec des particules de taille inférieure.

3.2.9 Description des expériences

Toutes les antibulles de ces expériences ont le même rayon de 2,3 mm.

Température Les expériences sont menées dans une salle à température contrôlée à $(20,5 \pm 0,5) ^\circ\text{C}$ avec la sonde A+life TH1818.

Cuves et visualisation Les cuves qui recueillent les antibulles sont des cuves parallélépipédiques ($3 \times 3 \times 6$ mm) en plexiglas. Leurs faces planes permettent de suivre l'évolution du rayon des antibulles au cours du temps. La forme des antibulles est suivie avec un appareil photo D850 Nikon sur lequel on monte un objectif Nikon de 35 mm ou bien Laowa de 25 mm. Pour ce chapitre, les films ont

également été pris avec le D850. Quand la seule grandeur mesurée est le temps de vie, les antibulles sont déposés dans des grands piluliers et non dans des cuves. Les lampes utilisées pour la visualisation sont placées à côté de l'objectif.

Remarques :

- Certaines images d'antibulles suivies dans le temps peuvent laisser penser que celles-ci se décolorent, c'est un artéfact dû à un changement d'éclairage.
- Le protocole de fabrication et la mise en place de la visualisation induisent une erreur de l'ordre d'une minute sur le temps de vie.

3.2.10 Ce que l'on voit

Avant de s'intéresser de plus près au vieillissement de ces antibulles, il me semble judicieux d'analyser comment l'image d'une antibulle est déformée par des effets optiques. En effet, un coup d'œil à la FIGURE 3.5 a) pourrait laisser croire qu'un large film d'air est également réparti autour de l'antibulle et que les particules ne sont pas en contact avec le liquide extérieur sous l'ensemble de sa surface. Si on regarde plus attentivement cependant, on peut voir que certaines particules sont effectivement en contact avec le liquide externe, notamment sur le bas du film. Cette image que l'on perçoit s'interprète grâce à la réflexion limite qui empêche de voir toute une partie de la goutte.

Un observateur regarde l'antibulle à une distance grande devant sa taille, on considère donc que les rayons lumineux qui lui parviennent sont parallèles. De tels rayons peuvent émerger de l'intérieur de l'antibulle uniquement si la loi de la réfraction de Snell-Descartes est vérifiée au passage de l'interface entre le film d'air et le liquide autour de l'antibulle. Pour un rayon issu des particules dans l'axe de l'observateur, cette condition peut être vérifiée. En revanche, quand on s'éloigne de cet axe, les rayons qui sont parallèles en sortie sont issus de rayons de plus en plus inclinés dans le film d'air, jusqu'à un angle, appelé angle de réflexion limite i_{r1} où la condition précédente ne peut plus être vérifiée. i_{r1} vérifie donc :

$$n_1 \sin i_{r1} = 1. \quad (3.1)$$

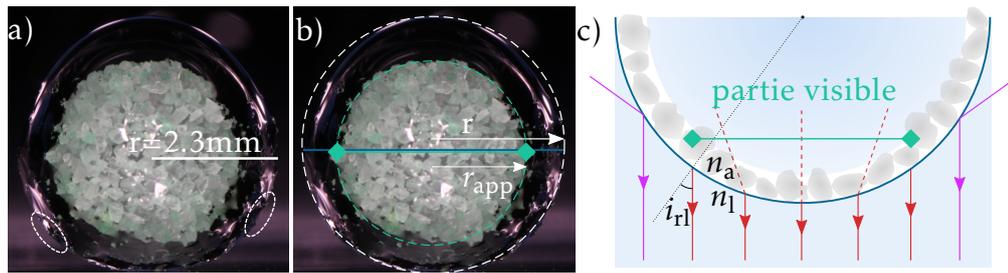


FIGURE 3.5 – a) Photo d'une antibulle, les zones en pointillés blancs ciblent la partie immergée de certaines particules b) Le contour réel de l'antibulle est délimité par les pointillés blancs et celui de la partie visible de la goutte par les pointillés **verts**. Le rayon apparent r_{app} de la goutte est inférieur rayon réel r de l'antibulle (les lignes continues **bleues** et **vertes** sont reportées en c)). c) Schéma de l'antibulle vue de dessus : les rayons lumineux issus des parties latérales sont soit réfractés en dehors du champ de vision de l'utilisateur soit totalement réfléchis. Les rayons qui parviennent à l'observateur et qui sont issus de l'intérieur de l'antibulle sont représentés en **rouge** tandis que ceux qui sont issus de réflexion à la surface de l'antibulle sont représentés en **violet**.

Cet angle donne le rayon apparent de la goutte derrière le film d'air (voir FIGURE 3.5 c)), on a donc également :

$$\sin i_{rl} = \frac{r_{app}}{r}. \quad (3.2)$$

Le rayon apparent de la goutte est donc d'autant plus petit par rapport à r que cet angle est grand. Il est intéressant de remarquer par ailleurs que ce résultat permet de mesurer l'indice optique du liquide environnant à partir du rapport du rayon apparent et du rayon réel de l'antibulle :

$$n_l = \frac{r}{r_{app}} > 1. \quad (3.3)$$

Les autres rayons lumineux qui parviennent à l'observateur sont issus de la réflexion de la lumière de la pièce, c'est ce qui permet de détecter le contour de l'antibulle.

3.3 Vieillessement et ouverture dans un liquide homogène

Afin de caractériser, dans un premier temps, le vieillissement et l'ouverture de nos antibulles en fonction de la quantité d'air dans le film et des compositions des liquides internes et externes, celles-ci sont déposées dans une cuve et suivies au cours du temps. Dans ce qui suit, elles encapsulent un mélange eau/glycérol ($\omega_{g,int}$) et sont placées dans un liquide homogène ($\omega_{g,ext}$).

3.3.1 Vieillessement dans l'eau : le gonflement

On souhaite étudier l'influence de la quantité d'air sur le vieillissement et l'ouverture des antibulles. Pour cela, on fixe dans un premier temps, la composition des liquides encapsulé et environnant. Afin que les antibulles puissent couler dans une gamme la plus large possible pour le volume d'air, on choisit un liquide encapsulé bien plus dense ($\omega_{g,int} > 0,5$) que le liquide environnant (ici de l'eau, $\omega_{g,ext} = 0$).

Lors du dépôt dans la cuve, l'antibulle descend jusqu'au fond puisque le liquide est homogène. Lors du contact avec le bas de la cuve, l'antibulle reste intacte grâce à la présence des particules : le bas de la cuve a parfois tendance à légèrement démouiller sous l'antibulle mais ce phénomène ne semble pas influencer son comportement.

L'intégrité de l'antibulle est globalement préservée pendant les premières minutes qui suivent son dépôt dans la cuve. On constate néanmoins que celle-ci *gonfle* avec le temps (i.e. son rayon augmente avec le temps, voir FIGURE 3.6).

Ce gonflement de l'antibulle semble être dû essentiellement à celui de la goutte et non du film d'air puisqu'il entraîne une mise à nu progressive de l'interface de la goutte armurée. Cette zone découverte prend la forme d'une craquelure centrée sur la partie haute de la bulle et qui grandit au cours du temps.

On interprète ce comportement par une absorption de l'eau environnant l'antibulle par le mélange eau/glycérol qu'elle contient. Cette absorption ne peut être compensée par l'évaporation dans cette situation car le liquide extérieur est

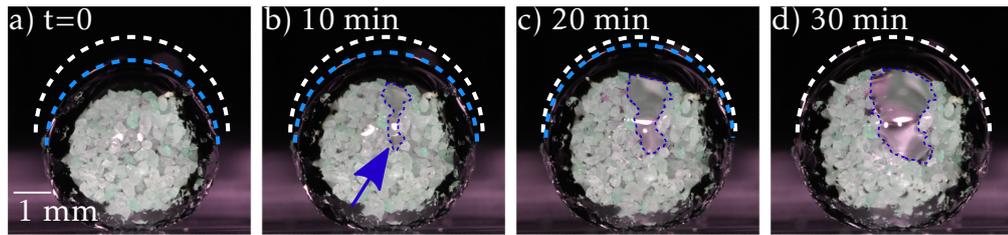


FIGURE 3.6 – a) L'antibulle atteint le fond de la cuve. b-d) Le gonflement est visualisé au moyen des pointillés bleu clair qui épousent la surface de l'antibulle. Les pointillés blancs correspondent à la forme de l'antibulle après 30 minutes. La conséquence directe du gonflement est la mise à nu partielle et progressive de la surface de la goutte. La partie découverte de la goutte est visualisée avec les pointillés bleu foncé.

uniquement constitué d'eau. L'extension de la craquelure finit par provoquer l'ouverture de l'antibulle quand la surface de la goutte entre en contact avec le liquide environnant. L'ouverture de la bulle peut alors suivre trois scénarios distincts, selon la quantité d'air qui est piégée dans le film ⁶.

3.3.2 Ouverture : le rôle de la quantité d'air

On classe les scénarios d'ouverture de l'antibulle selon la quantité d'air résiduelle dans le film après avoir ajusté la densité effective de l'antibulle.

3.3.2.1 Volume d'air minimal (Scénario 1)

Le premier scénario d'ouverture correspond au cas où l'on retire un maximum d'air de l'antibulle à la fin de sa fabrication, avant son dépôt dans la cuve. Ce volume d'air que l'on retire est de l'ordre d'une dizaine de μL . Le volume d'air résiduel du film est qualifié de minimal car essayer de retirer plus d'air entraîne l'implosion de l'antibulle.

Dans cette situation, lors de l'ouverture de l'antibulle, celle-ci s'ouvre largement bien qu'une partie significative de l'armure reste en place. L'essentiel du liquide contenu dans l'antibulle se déverse autour d'elle et la partie restante de l'armure demeure au fond de la cuve (voir FIGURE 3.7). Ce scénario d'ouverture

6. L'absence de fuites avant cette ouverture a été vérifiée dans une expérience dédiée, en plaçant un liquide coloré dans des antibulles.

n'est donc possible que lorsque l'armure a une densité effective qui est inférieure à celle du liquide environnant.

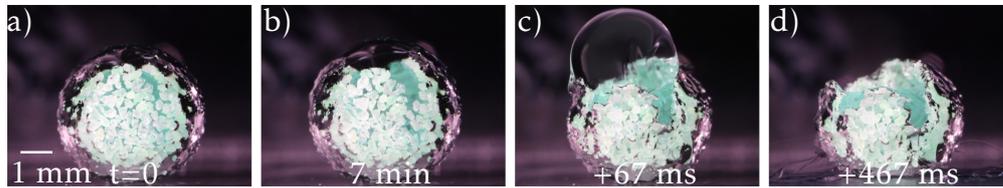


FIGURE 3.7 – a) Une antibulle à laquelle on a retiré le maximum d'air. Le liquide externe est de l'eau. b) Après 7 minutes, son gonflement a suffisamment découvert sa partie supérieure pour provoquer la coalescence entre les liquides interne et externe. c) L'antibulle s'ouvre largement et le liquide interne est libéré. d) La densité effective de l'armure est supérieure à celle du liquide environnant et elle reste par conséquent en place.

3.3.2.2 Volume d'air intermédiaire (Scénario 2)

Si on retire une quantité moindre d'air (quelques μL), l'ouverture de la bulle est bien plus violente (voir FIGURE 3.8). On observe dans ce cas une « éjection » du liquide encapsulé, qui tend à toujours descendre dans la cuve tandis que cette fois l'armure remonte rapidement. Lors de son arrivée en haut de la cuve, les particules retournent à la surface grâce à leur caractère hydrophobe et forment spontanément un radeau. Elle peuvent être ainsi récupérées facilement, ce qui est très intéressant du point de vue des applications qui seront discutées plus tard (en 3.6). Ce scénario se produit lorsque le volume d'air retiré rend la densité effective de l'armure plus faible que celle du liquide environnant.

3.3.2.3 Volume d'air maximal (Scénario 3)

Quand on se contente de retirer le minimum d'air, c'est à dire juste ce qu'il faut pour permettre à l'antibulle de couler, on se place dans un troisième scénario. Dans ce cas, l'antibulle remonte spontanément après quelques minutes, avant que le gonflement n'ait provoqué son ouverture. Quand l'antibulle atteint la surface, son film d'air se vide à l'extérieur du bain. Cet événement brusque découvre la bulle et entraîne son ouverture : les particules se répartissent à la

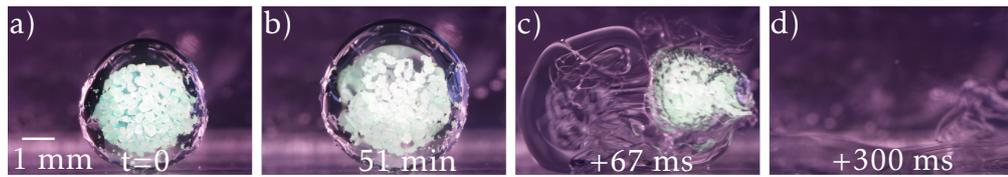


FIGURE 3.8 – a) Une antibulle à laquelle on a retiré une quantité modérée d'air. Le liquide externe est de l'eau. b) Après 51 minutes, son gonflement a découvert sa partie supérieure, ce qui provoque la coalescence entre le liquide interne et externe. c) L'antibulle s'ouvre violemment et le liquide interne est libéré. d) La densité effective de l'armure est supérieure à celle du liquide environnant et elle remonte par conséquent à la surface.

surface du liquide de la cuve tandis que le liquide encapsulé descend dans la cuve tout en s'y mélangeant (voir FIGURE 3.9).

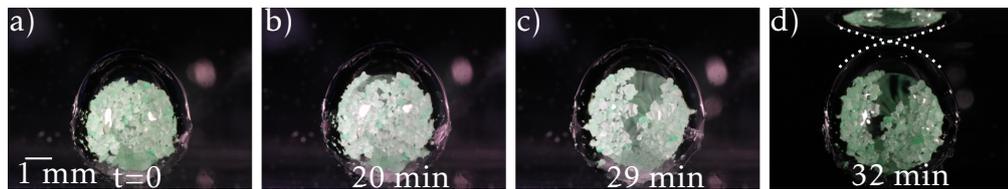


FIGURE 3.9 – a) Une antibulle à laquelle on a retiré une quantité d'air suffisante pour assurer sa descente dans la cuve. b) Après 20 minutes, son gonflement découvre sa partie supérieure sans dégât. c) La densité de l'antibulle est très proche de celle du liquide, son gonflement découvre la surface de la goutte toujours sans l'affecter. d) Après une remontée de quelques minutes, l'antibulle atteint la surface : les pointillés permettent de visualiser l'interface du haut de l'antibulle et son reflet sous la surface. La photo est prise quelques secondes avant l'ouverture du film d'air au contact de la surface du bain.

Dans cette situation, ce n'est donc pas le gonflement qui provoque l'ouverture de l'antibulle mais plutôt la variation de densité qu'il provoque. Ce dernier scénario est très instructif : il montre que le gonflement entraîne une diminution de la densité des antibulles. La densité initiale du liquide encapsulé étant supérieure à celle de l'eau, l'absorption d'eau fait effectivement chuter celle-ci. En admettant que le volume de l'armure est constant⁷, cette observation concorde donc avec un gonflement causé par l'absorption d'eau.

7. Ce point sera discuté en détail ensuite.

3.3.3 Temps de vie en fonction de la quantité d'air

Les trois scénarios d'ouverture que l'on vient d'introduire correspondent également à des temps de vie différents (temps écoulé entre le dépôt dans la cuve et l'ouverture). Pour savoir si la quantité d'air influence la longévité des antibulles, on réalise l'expérience suivante : on fabrique des antibulles armurées à partir du même mélange ($\omega_{g,int} = 0,94$) mais avec des volumes d'air différents ; on laisse vieillir ces antibulles dans une cuve d'eau ($\omega_{g,ext} = 0$). On répertorie finalement leur temps de vie et leur scénario d'ouverture.

La quantité d'air dans le film n'est pas une grandeur directement mesurable. Pour en quantifier l'influence le plus rigoureusement possible, on choisit de représenter le temps de vie en fonction du rapport d'aspect initial de l'antibulle (voir FIGURE 3.10). On définit le rapport d'aspect comme le rapport de la hauteur de l'antibulle sur sa largeur. En effet, comme pour une antibulle classique, l'excès d'air du film est piégé dans une petite capsule hémisphérique au sommet de celle-ci (voir par exemple sur la FIGURE 3.9 a)). Ainsi, plus la bulle contient d'air, plus cette capsule hémisphérique est grande et donc, plus ce rapport d'aspect est élevé⁸.

On constate que le premier scénario donne lieu à des temps de vie en moyenne plus brefs que dans le cas du deuxième scénario. Le troisième scénario, plus délicat à observer expérimentalement, aboutit à deux temps de vie différents. Bien que ces temps de vie soient très dispersés, on peut néanmoins en tirer des conclusions à partir des scénarios d'ouverture auxquels ils sont associés :

- Le gonflement de la goutte entraîne une augmentation de sa surface, ce qui a tendance à amincir le film d'air et dévoiler sa surface. Ceci entraîne un contact entre la surface nue de la goutte et le liquide environnant. Ce processus est d'autant plus rapide que le film d'air est initialement mince. Ceci explique que les temps de vie du premier scénario soient plus courts que ceux du deuxième. Dans le deuxième en effet, l'air contenu dans la capsule hémisphérique peut « s'étaler » et évite un contact rapide entre les deux liquides.

8. Pour les faibles quantités d'air, le rapport d'aspect est parfois inférieur à 1 car l'ajustement de la densité peut « écraser » un peu l'antibulle.

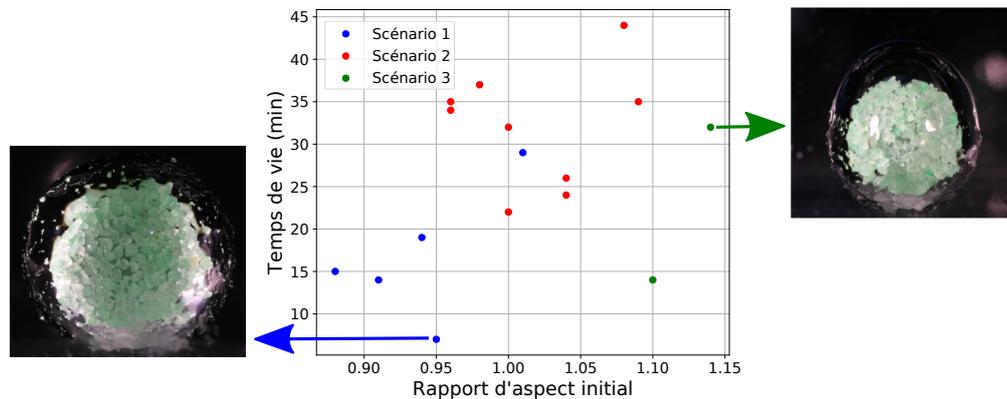


FIGURE 3.10 – Temps de vie d’une antibulle armurée en fonction de son rapport d’aspect initial. Plus celui-ci est grand, plus la bulle contient d’air. Les points bleus correspondent au scénario 1, où l’armure reste en place après l’ouverture de l’antibulle. Les points rouges correspondent au scénario 2, où l’armure remonte après l’ouverture de l’antibulle. Les points verts correspondent au scénario 3, où l’antibulle remonte et s’ouvre au contact de la surface.

- Une trop grande quantité d’air peut réduire le temps de vie des antibulles si celles-ci remontent sous l’effet de la diminution de la densité (troisième scénario).

Indépendamment du choix de leur représentation, la dispersion des temps de vie peut être notamment attribuée à la diversité des formes que peut prendre la craquelure qui apparaît à la surface de la goutte quand elle gonfle. On peut s’en faire une idée en comparant sa forme sur les FIGURES 3.6 d), 3.7 b), 3.8 b) et 3.9 c). Sa forme est susceptible d’influencer le temps de vie car l’épaisseur du film d’air n’est pas homogène autour de l’antibulle ; si la craquelure se propage dans des zones de fine épaisseur, cela peut réduire le temps de vie.

Remarque : ces premiers résultats sur le temps de vie des bulles justifient que l’étude de la dépendance du temps de vie en fonction de la composition des liquides encapsulé et environnant soit menée à quantité d’air fixée. Cela permettra de limiter la dispersion des temps de vie obtenus. Pour faire des mesures dans une gamme de compositions la plus large possible, on choisit donc le cas où la quantité d’air est minimale (scénario 1) : moins il y a d’air, plus la

densité de l'antibulle est élevée et peut couler dans des bains dont le liquide a une densité également élevée.

3.3.4 Temps de vie : le rôle du mélange eau/glycérol

Dans les expériences présentées jusqu'ici, le gonflement de l'antibulle entraîne son ouverture. On suppose que la cause de ce gonflement est l'absorption d'eau par le liquide encapsulé. On a vu dans le chapitre précédent (voir 2.4) que les échanges d'eau entre le mélange eau/glycérol et l'air sont gouvernés par la composition de ce mélange et l'humidité de l'air. Dans le cas d'une antibulle, vu la faible masse d'air en jeu, on suppose donc que ces échanges sont principalement régis par la composition des liquides interne et externe. On s'attend à des échanges intenses quand les compositions des liquides sont très différentes comme c'était le cas dans les expériences précédentes, et des échanges plus modérés quand les compositions sont proches. On introduit pour cette raison les deux notations suivantes : $\Omega_- = \omega_{g,int} - \omega_{g,ext}$ et $\Omega_+ = \omega_{g,int} + \omega_{g,ext}$.

On souhaite vérifier que le gonflement est dû à ces échanges d'eau et analyser comment il influence le temps de vie des antibulles. Pour cela on propose de mesurer les temps de vie d'antibulles en faisant varier la composition des liquides interne et externe. On a donné les contraintes expérimentales que ces compositions doivent vérifier pour permettre la fabrication d'antibulles stables (pour rappel : $0 \leq \omega_{g,ext} \lesssim \omega_{g,int}$ et $0,5 \lesssim \omega_{g,ext} \leq 1$, 3.2.4). Par conséquent, pour mesurer des temps de vies avec des compositions les plus diverses possibles, on fait varier à la fois la composition du liquide externe et celle du liquide interne. On représente sur la FIGURE 3.11 (échelle semi-logarithmique) les temps de vie mesurés en fonction de Ω_- , la différence de fraction massique en glycérol entre l'intérieur et l'extérieur de l'antibulle.

On constate que l'ajustement de la composition du mélange eau/glycérol permet d'obtenir des temps de vie sur 4 décades. On observe une augmentation très nette du temps de vie quand Ω_- diminue. Cela permet de tirer plusieurs conclusions :

- Le gonflement est dû à des échanges d'eau, ceux-ci semblent d'autant plus lents que les compositions sont proches. Il est donc possible de contrôler

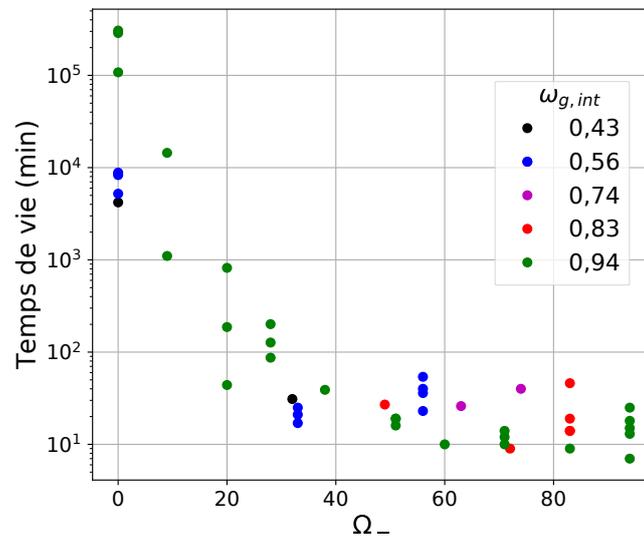


FIGURE 3.11 – Temps de vie d'une antibulle en armure en fonction de la différence de fraction massique en glycérol entre l'intérieur et l'extérieur de l'antibulle. Pour indication, le temps de vie le plus élevé est 85 jours.

le temps de vie des ces antibulles.

- Quand les liquides interne et externe ont la même composition, le temps de vie dépasse plusieurs jours (jusqu'à 85). Ceci met en évidence qu'aucun autre phénomène n'entraîne l'ouverture des antibulles armurées sur des durées comparables au temps de vie maximal d'antibulles classiques (quelques dizaines de minutes). En particulier, l'air de l'armure ne se dissout pas complètement dans le liquide alors que cet effet peut provoquer l'ouverture d'antibulles « classiques » en quelques secondes [40].

Une possibilité que l'on a envisagé pour expliquer les temps de vie dépassant plusieurs semaines est la suivante : l'air du film peut se dissoudre dans le liquide environnant dans un premier temps. La diminution du volume du film qui est induite incurve l'interface air/liquide entre les particules. Cette courbure entraîne une dépression dans le film qui s'oppose à la dissolution de l'air grâce à la pression de Laplace. Cet effet ne peut pas être observé avec des antibulles « classiques » pour lesquelles la courbure est de signe contraire.

3.4 Modélisation du gonflement

Le vieillissement de l'antibulle après sa formation a été caractérisé qualitativement dans un liquide homogène. Les échanges d'eau entraînent le gonflement de l'antibulle. On propose à présent une analyse quantitative de ces échanges par la mesure du gonflement que l'on rationalise à partir d'un modèle simple.

3.4.1 Mesure de l'augmentation du volume

Expérience On fabrique des antibulles qui encapsulent un liquide dont la fraction massique en glycérol est $\omega_{g,int}$. On les dépose dans des cuves remplies d'un liquide homogène dont la fraction massique en glycérol est $\omega_{g,ext} < \omega_{g,int}$. On observe donc systématiquement le gonflement des antibulles. Un maximum d'air leur est retiré après leur fabrication de telle sorte à se placer dans le premier scénario d'ouverture (où l'armure reste au fond de la cuve après l'ouverture de l'antibulle). On suit la forme de l'antibulle au cours de son vieillissement et on prend des mesures jusqu'à l'ouverture de celle-ci.

Mesure indirecte du volume En ajustant la forme de l'antibulle avec une ellipse⁹ à chaque pas de temps, fixé à une minute, on peut suivre l'augmentation de sa section S au cours du temps. En supposant que l'antibulle présente une symétrie de révolution, on obtient l'augmentation relative de son volume :

$$\frac{V - V_0}{V_0} = \frac{S^{3/2} - S_0^{3/2}}{S_0^{3/2}} \quad (3.4)$$

où S_0 est la section initiale de l'antibulle. V et V_0 correspondent respectivement à son volume et à son volume initial. L'erreur sur le volume de l'antibulle est de l'ordre de 5% ; elle est essentiellement due à la forme irrégulière de l'interface qui rend notamment son ajustement par une ellipse difficile. Sur la FIGURE 3.12, on représente l'augmentation relative de son volume en fonction du temps en précisant les différentes valeurs prises par Ω_- . Toutes les données expérimentales sont détaillées dans le TABLEAU 3.2.

9. On utilise le logiciel *ImageJ*.

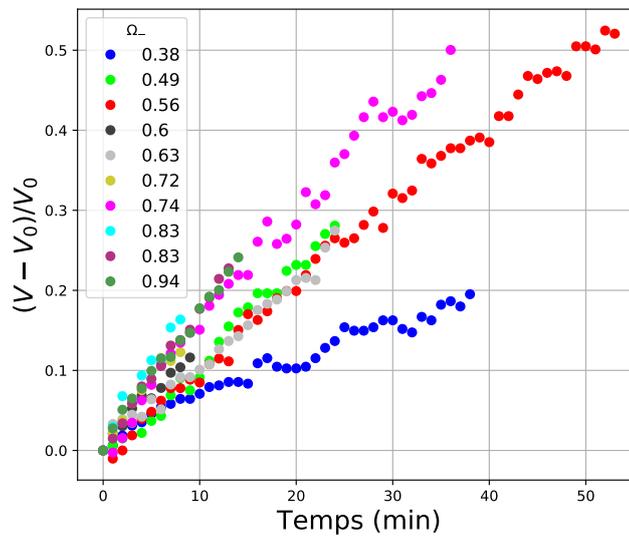


FIGURE 3.12 – Augmentation du volume relatif $(V - V_0)/V_0$ de l'antibulles, représentée en fonction du temps écoulé depuis la fabrication de la bulle jusque son ouverture, à la fin de la courbe.

Ces mesures montrent que l'accroissement du volume des antibulles est monotone, et peut dépasser 50% du volume initial. On constate en particulier que la vitesse du gonflement des antibulles dépend de la composition des liquides, au même titre que leur temps de vie (voir 3.3.4). L'augmentation du rayon est de l'ordre de $0,15 \mu\text{ms}^{-1}$.

3.4.2 Modélisation des échanges d'eau

3.4.2.1 Adaptation du premier modèle

Tous les résultats expérimentaux présentés jusqu'ici laissent penser que le gonflement et la contraction des antibulles sont dûs à des échanges d'eau de même nature que ceux qui ont été présentés dans le chapitre précédent (voir 2.5), à savoir l'évaporation et l'absorption. Le modèle utilisé pour expliquer ces échanges devrait donc *a priori* permettre de décrire raisonnablement le gonflement d'antibulle mesuré expérimentalement. Il faut donc déterminer quelles hypothèses et approximations sont pertinentes pour l'adapter à ce nouveau

Symbole	$\omega_{g,int}$	$\omega_{g,ext}$	Ω_-	Temps de vie (min)
●	0,94	0,56	0,38	38
●	0,83	0,34	0,49	24
●	0,56	0,00	0,56	53
●	0,94	0,34	0,56	9
●	0,74	0,11	0,63	24
●	0,83	0,11	0,72	8
●	0,74	0,00	0,74	36
●	0,94	0,11	0,83	8
●	0,83	0,00	0,83	13
●	0,94	0,00	0,94	14

TABLEAU 3.2 – Tableau résumant les valeurs de $\omega_{g,int}$, $\omega_{g,ext}$, Ω_- , le temps de vie des antibulles pour les données présentées sur les FIGURES 3.12 et 3.14.

système. À ce titre, le gonflement de l'antibulle pose quelques problèmes :

- Contrairement au cas d'une bulle armurée, la surface de la goutte armurée piégée dans l'antibulle augmente avec le temps et se découvre. Les constantes d'absorption et d'évaporation sont donc *a priori* dépendantes du temps désormais.
- Dans le cas du film mince d'une bulle armurée (quelques dizaines de micromètres), on a montré que la diffusion est suffisamment rapide pour supposer que le mélange dans le film demeure homogène. Dans le cas présent, la taille de la goutte (quelques millimètres) rend cette approximation déraisonnable, puisque le temps de diffusion dépasse cette fois deux semaines. La composition de la goutte ne peut pas être considérée homogène pendant son vieillissement (d'éventuels effets convectifs seront discutés ultérieurement). En considérant d'abord que l'on est en régime purement diffusif, le mélange se fait, en première approximation, sur une épaisseur $\lambda \simeq \sqrt{Dt}$, petite devant le rayon de la bulle.
- Ces deux problèmes rendent inutilisable le modèle sur la totalité du temps

de vie des antibulles. On va donc se restreindre à la modélisation du gonflement initial de celles-ci, quand la composition du liquide encapsulé n'a pas encore varié significativement.

Effets thermiques Compte-tenu des larges variations de volume dans ce problème impliquant des transitions de phases, on souhaite estimer l'importance des effets thermiques induits par l'absorption et l'évaporation. Les enthalpies d'évaporation et d'absorption pour des mélange eau/glycérol ne sont pas, à ma connaissance, des grandeurs tabulées. On peut en revanche trouver (voir [106]) les valeurs des températures de mélange pour les solutions d'eau/glycérol; celles-ci n'excèdent pas 5 °C. Le nombre de Prandtl est de l'ordre de 1 [113], on peut donc considérer que la température est homogène sur l'épaisseur λ , son amplitude suite à l'absorption ne dépasse donc pas 1 °C. Les effets thermiques sont donc *a priori* négligeables.

Modélisation du gonflement initial Modéliser uniquement le gonflement initial permet de supposer que la composition du liquide encapsulé et la surface de la goutte armurée varient suffisamment peu pour les considérer constantes. On choisit donc de se limiter aux huit premières minutes de vie des antibulles, de telle sorte que d'abord la croissance du volume n'excède pas 15%, ce qui reste une erreur acceptable, et ensuite que toutes les antibulles restent fermées.

3.4.2.2 Modélisation des échanges d'eau

On se place à une interface de l'antibulle, entre un liquide dont la fraction massique initiale en glycérol est ω_0 et l'air du film dont l'humidité relative est notée h (voir FIGURE 3.13). À cette interface, le flux d'absorption s'écrit $\Phi_a = \kappa_a h \omega$ (voir l'équation (2.3)) et le flux d'évaporation s'écrit $\Phi_e = \kappa_e (1 - h)(1 - \omega)$ (voir l'équation (2.4)), où κ_a et κ_e sont les taux d'absorption et d'évaporation des antibulles.

On souhaite obtenir l'expression du flux massique net d'absorption d'eau par le liquide encapsulé dans l'antibulle. On suppose pour cela que les constantes d'évaporation et d'absorption sont les mêmes pour les deux interfaces de l'antibulle. On écrit donc le flux massique entre le liquide environnant et le film, noté

Φ_{ext} , et le flux massique entre le liquide encapsulé et le film, noté Φ_{int} . Ceux-ci dépendent des fractions massiques en glycérol dans chacun des deux liquides, et de l'humidité dans le film que l'on suppose homogène :

$$\begin{cases} \Phi_{\text{ext}} = \kappa_a h \omega_{g,\text{ext}} - \kappa_e (1 - h) (1 - \omega_{g,\text{ext}}) < 0, & (3.5a) \\ \Phi_{\text{int}} = \kappa_a h \omega_{g,\text{int}} - \kappa_e (1 - h) (1 - \omega_{g,\text{int}}) > 0. & (3.5b) \end{cases}$$

Ces transferts sont représentés sur la FIGURE 3.13.

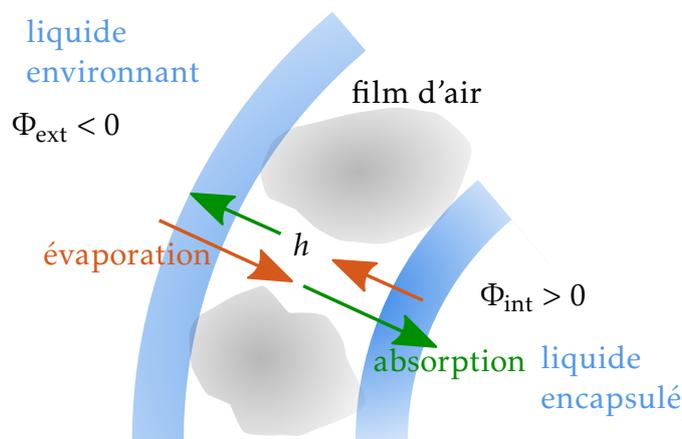


FIGURE 3.13 – Le glycérol est plus concentré dans l'antibulle qu'à l'extérieur, l'eau va donc de l'extérieur vers l'intérieur de l'antibulle ($\Phi_{\text{ext}} < 0$ et $\Phi_{\text{int}} > 0$). Les flux d'évaporation sont représentés par les flèches orange tandis que les flux d'absorption sont représentés par les flèches vertes. L'humidité dans le film d'air est h .

Afin de s'affranchir de l'humidité dans l'équation (3.5a) on suppose que le système est en régime permanent. Pour vérifier cette hypothèse on compare la masse d'eau en phase vapeur dans le film d'air à la masse d'eau typiquement absorbée par l'antibulle pendant le gonflement. Le film d'air a un volume que l'on estime¹⁰ à partir de la densité effective à une dizaine de μL , il contient donc environ $m_{a,0} = 0,2 \mu\text{g}$ d'eau. Concernant l'antibulle, son gonflement de 10% correspond à un gain de masse d'environ 5 mg. Cette hypothèse est raisonnable,

10. On rappelle que l'antibulle s'ouvre suivant le scénario 1 qui correspond à une quantité minimale d'air dans le film.

elle sera confirmée *a posteriori*. On considère donc que l'humidité dans le film est fixée pour l'échelle de temps considéré ici (8 minutes).

La conservation de la masse d'eau s'écrit donc $\Phi_{\text{ext}} + \Phi_{\text{int}} = 0$. On obtient alors la valeur de l'humidité dans le film en fonction de la composition des liquides :

$$h = \frac{\kappa_e (2 - \Omega_+)}{\kappa_a \Omega_+ + \kappa_e (2 - \Omega_+)}. \quad (3.6)$$

On rappelle que $\Omega_- = \omega_{g,\text{int}} - \omega_{g,\text{ext}}$ et $\Omega_+ = \omega_{g,\text{int}} + \omega_{g,\text{ext}}$. On peut exprimer à nouveau le flux total à l'interface de la goutte encapsulée, cette fois uniquement en fonction de la composition des deux liquides :

$$\Phi_{\text{int}} = \frac{\kappa_a \kappa_e \Omega_-}{\kappa_a \Omega_+ + \kappa_e (2 - \Omega_+)}. \quad (3.7)$$

Les paramètres κ_e et κ_a n'ont aucune raison d'être égaux aux taux d'évaporation et d'absorption k_e et k_a du chapitre précédent étant donné que la géométrie, les particules ou encore la nature de l'écoulement ne sont pas identiques. κ_a et κ_e sont donc inconnus. Néanmoins on a vu qu'il est possible d'accéder simplement à leur rapport que l'on note $\beta = \kappa_a / \kappa_e = 0,248$ (voir 2.5.3.1). On peut donc réécrire le flux précédent de la façon suivante :

$$\Phi_{\text{int}} = \frac{\beta \Omega_-}{\beta \Omega_+ + (2 - \Omega_+)} \kappa_e = f(\Omega_-, \Omega_+) \kappa_e, \quad (3.8)$$

où on a introduit la fonction f qui dépend uniquement de la composition initiale des deux liquides. κ_e est donc le dernier paramètre inconnu.

3.4.2.3 Gonflement initial

Grâce à l'expression du flux massique que l'on vient d'obtenir, on peut écrire la variation de masse m de la goutte :

$$\frac{dm}{dt} = \Phi_{\text{int}}. \quad (3.9)$$

Étant donné que le gonflement de la goutte est dû à l'absorption d'eau uniquement, l'équation vérifiée par le volume de la goutte s'écrit :

$$\frac{dV}{dt} = \frac{\Phi_{\text{int}}}{\rho_{\text{eau}}}, \quad (3.10)$$

On obtient finalement la solution aux temps courts (moins de 8 minutes) :

$$\frac{V - V_0}{V_0} = \frac{\Phi_{\text{int}} t}{V_0 \rho_{\text{eau}}} = \chi t. \quad (3.11)$$

On a introduit le taux d'inflation $\chi = \frac{\Phi_{\text{int}}}{V_0 \rho_{\text{eau}}}$. Le modèle prédit une croissance linéaire du volume aux temps courts, compte-tenu des hypothèses énumérées précédemment. On ajuste donc par des droites toutes les données expérimentales obtenues en 3.4.1 en se limitant aux temps courts. À chaque gonflement

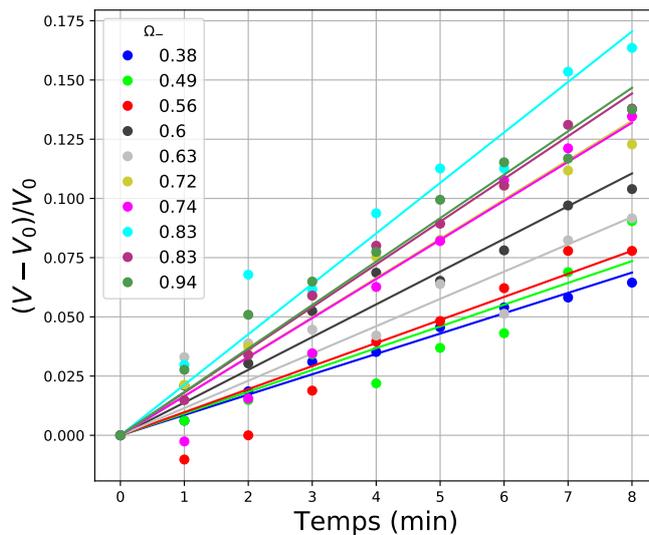


FIGURE 3.14 – Augmentation relative initiale du volume des antibulles armurées. Les points expérimentaux sont ajustés linéairement. Les données sont les mêmes que sur la FIGURE 3.12 le TABLEAU 3.2.

d'antibulle correspond une valeur expérimentale de χ_{exp} . Afin de valider notre modélisation, on vérifie comment ces valeurs dépendent des paramètres Ω_- et Ω_+ .

3.4.2.4 Vérification du modèle

Afin de confronter le modèle aux données expérimentales, on ajuste les valeurs de χ_{exp} en fonction de celles de $f(\Omega_-, \Omega_+)$. Le modèle prédit la relation de proportionnalité :

$$\chi_{\text{exp}} = \frac{f(\Omega_-, \Omega_+)}{V_0 \rho_{\text{eau}}} \kappa_e, \quad (3.12)$$

κ_e est laissé comme paramètre libre. L'ajustement linéaire est tracé sur la FIGURE 3.15. On obtient la valeur suivante pour la constante d'évaporation :

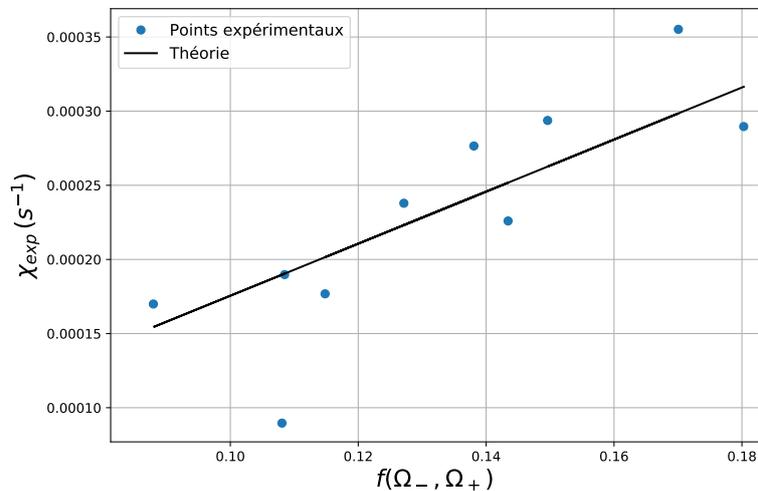


FIGURE 3.15 – Ajustement linéaire de la valeur du taux d'inflation en fonction de $f(\Omega_-, \Omega_+)$.

$\kappa_e = 8,8 \times 10^{-8} \text{ kgs}^{-1}$, celle-ci est environ quatre fois supérieure à la constante d'évaporation pour les bulles en armure du chapitre précédent. Ce facteur 4 est raisonnable puisqu'on suppose que les échanges d'eau sont de même nature. Il peut être interprété par le caractère bien plus hydrophobe des particules des antibulles par rapport à celui des bulles : dans le cas présent, la surface libre est plus grande puisque les particules n'en occupent qu'une faible portion. L'ajustement quant à lui est plutôt satisfaisant et permet de retrouver la tendance de χ à augmenter linéairement avec la valeur de f . Ce modèle simple permet donc de décrire raisonnablement les échanges d'eau au début du gonflement.

Régime permanent La détermination des constantes d'évaporation et d'absorption permet de revenir sur le temps caractéristique d'évolution de h au début du problème, la masse d'air m_a dans le film vérifie :

$$\frac{dm_a}{dt} = \kappa_e(1-h)(1-\omega_{g,\text{ext}}) - \kappa_a h \omega_{g,\text{ext}}, \quad (3.13)$$

sa masse initiale $m_{a,0}$ est de l'ordre de $0,2 \mu\text{g}$. h , $\omega_{g,\text{int}}$ et $\omega_{g,\text{ext}}$ sont de l'ordre de $1/2$, le temps caractéristique de son évolution est donc de l'ordre de $\tau \simeq \frac{m_{a,0}}{\kappa_e - \kappa_a} \simeq 3 \text{ s}$. On peut donc considérer le régime permanent établi.

Remarque : la modélisation de l'évaporation et de l'absorption que nous avons proposé repose sur des échanges diffusifs. Néanmoins, on ne peut pas exclure la mise en place d'un écoulement convectif au sein de la goutte; cet aspect est encore à l'étude.

3.5 Vieillissement dans un gradient de densité

Nous allons voir à présent que les transferts de masse mis en évidence permettent d'obtenir des comportements originaux pour ces antibulles lorsqu'elles évoluent dans des gradients de densité. En particulier, on peut observer dans ce cas le processus opposé du gonflement de l'antibulle, à savoir, sa contraction.

Des antibulles de composition contrôlée ($\omega_{g,\text{int}} = 0,94$) sont placées dans des gradients de densité. Leur vieillissement est suivi dans le temps. Suivant la quantité d'air qu'elles contiennent, on observe alors deux scénarios distincts : soit une remontée progressive de l'antibulle, conjointe à son gonflement, soit une descente conjointe à sa contraction.

3.5.1 Gonflement et remontée

Le premier comportement que l'on reporte est la remontée progressive de l'antibulle dans le gradient, avec une vitesse de l'ordre de 1 cm h^{-1} environ ¹¹.

11. On va néanmoins faire l'hypothèse que notre système est non-relativiste.

Cette remontée est systématiquement accompagnée du gonflement de l'antibulle (voir FIGURE 3.16).

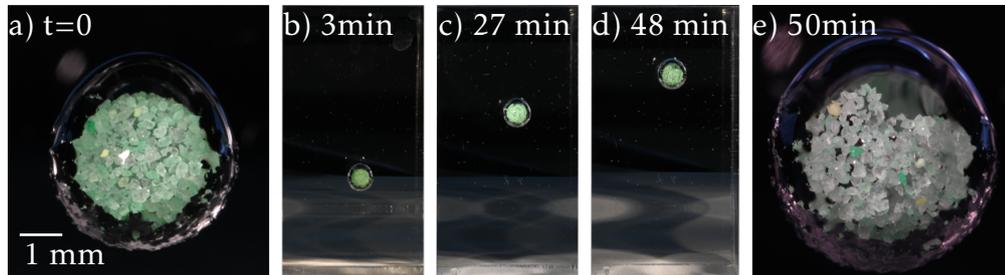


FIGURE 3.16 – a) Une antibulle est placée dans un gradient de densité. b-d) L'absorption d'eau par l'antibulle entraîne son gonflement et une diminution de sa densité qui la fait remonter dans le liquide. e) L'antibulle a largement gonflé pendant son ascension. Elle meurt suivant le scénario 2.

L'antibulle se trouve initialement dans un environnement dont la concentration en glycérol est plus faible que celle du liquide encapsulé. Par conséquent l'antibulle absorbe de l'eau et gonfle. Ce gonflement induit une diminution de densité effective qui entraîne la remontée de l'antibulle. Celle-ci se retrouve alors dans un environnement contenant encore moins de glycérol que précédemment et continue donc son absorption. Ce processus entraîne une poursuite de la remontée de l'antibulle, sous l'effet toujours de la diminution progressive de sa densité et ce jusqu'à son ouverture qui peut avoir lieu pendant la remontée (scénario 2) ou à la surface (scénario 3). Dans ce cas les temps de vie sont comparables à ceux présentés sur la FIGURE 3.10, c'est à dire de quelques dizaines de minutes.

3.5.2 Contraction et descente

Le second comportement que l'on observe est la descente progressive de l'antibulle dans le gradient jusqu'au fond de la cuve. Cette descente est systématiquement accompagnée de la contraction de l'antibulle (voir FIGURE 3.17).

L'antibulle se trouve initialement dans un environnement dont la concentration en glycérol est plus élevée que celle du liquide encapsulé. Par conséquent le liquide environnant absorbe de l'eau encapsulée dans l'antibulle qui voit son

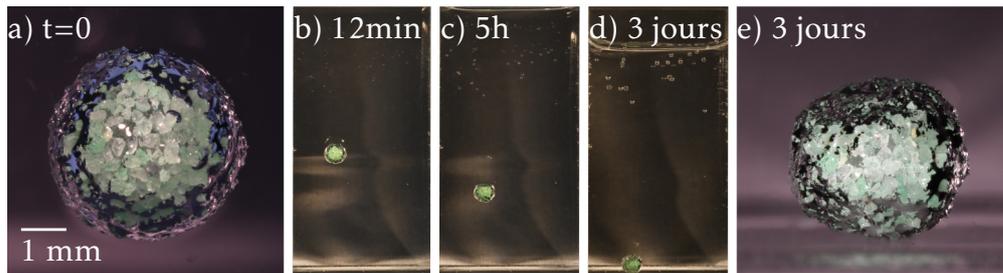


FIGURE 3.17 – a) Une antibulle est placée dans un gradient de densité. b-d) L'absorption d'eau par le liquide environnant entraîne une augmentation de la densité de l'antibulle qui la fait descendre dans le liquide. e) L'antibulle s'est contractée pendant sa descente.

volume diminuer. Cette contraction par perte d'eau induit une augmentation de densité, entraînant la descente de l'antibulle. Celle-ci se retrouve alors dans un liquide contenant encore plus de glycérol et le liquide environnant poursuit son absorption. Ce processus entraîne la poursuite de la descente de l'antibulle sous l'effet toujours de l'augmentation progressive de sa densité, et ce jusqu'au fond de la cuve. On obtient dans ce cas des temps de vie allant de 7 à 29 jours (étude menée sur 5 bulles)¹².

3.5.3 Interprétation

L'ajustement de la quantité initiale d'air permet de bifurquer vers l'un ou l'autre de ces scénarios :

- Si on laisse une quantité d'air suffisamment élevée dans le film pour que la densité de l'armure soit inférieure à celle du liquide encapsulé, l'antibulle se retrouve naturellement dans un environnement dont le liquide est moins dense que celui encapsulé, ce qui entraîne comme on l'a vu l'ascension de la bulle.
- À l'inverse, quand la densité de l'armure est inférieure à celle du liquide encapsulé, l'antibulle se retrouve entourée d'un liquide plus dense que celui qui est encapsulé, ce qui entraîne cette fois la descente de l'antibulle.

Ce dernier scénario reste néanmoins plus difficile à obtenir expérimentalement car il requiert un retrait d'air extrêmement important de l'antibulle ; on

12. Les causes du décès restent à ce jour inconnues.

est donc à la limite de son implosion lors de sa fabrication. En particulier, nous n'avons pas réussi à observer la contraction dans un liquide homogène.

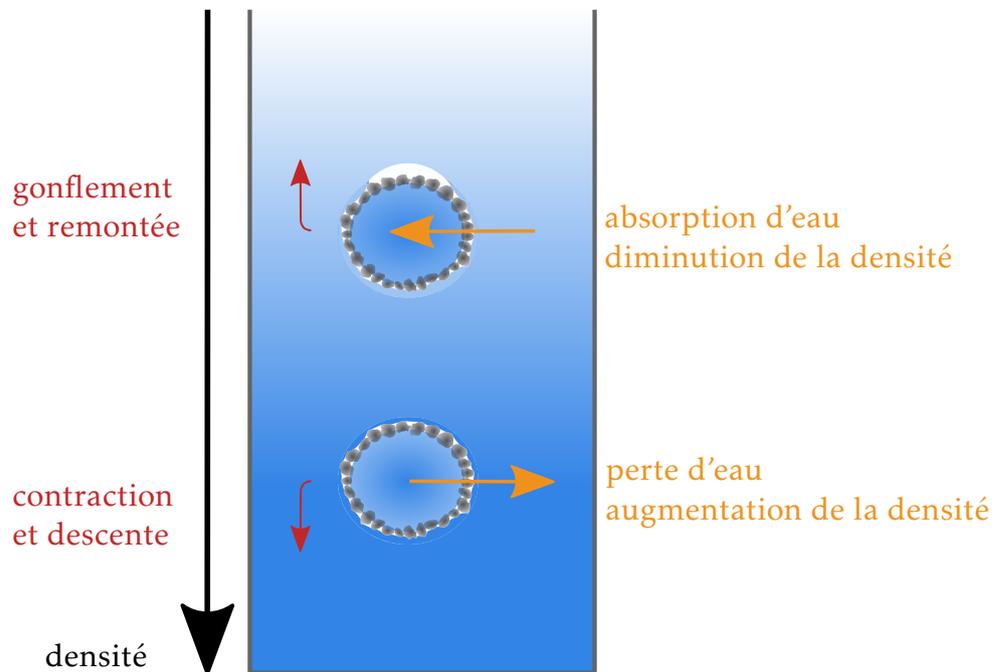


FIGURE 3.18 – Si la densité de l'armure est inférieure à celle du liquide encapsulé, l'antibulle gonfle et monte. Si la densité de l'armure est supérieure à celle du liquide encapsulé, l'antibulle se contracte et descend.

3.6 Conclusion et perspectives

3.6.1 Conclusion

Le protocole de fabrication d'une antibulle armurée proposé ici repose donc sur l'immersion d'une goutte armurée dans un bain liquide. On dépose cette goutte à la surface d'une cuve. On approche ensuite par le dessus un pilulier rempli d'eau qui vient encapsuler la goutte. Il est possible d'ajuster la densité de l'antibulle après sa création en pompant le film d'air avec une seringue. On peut ainsi obtenir des antibulles stables pendant plusieurs dizaines de jours (85 jours au maximum), ce qui est largement supérieur au temps de vie d'une antibulle classique.

La présence de glycérol dans l'antibulle permet de contrôler son gonflement par absorption de l'eau du liquide environnant. On a démontré que la cinétique initiale de ce gonflement est principalement gouvernée par la composition des liquides interne et externe.

Ce gonflement provoque finalement l'ouverture de l'antibulle en suivant un scénario parmi les suivants : (i) l'antibulle s'ouvre et l'armure reste au fond du liquide ou (ii) l'armure remonte après que l'antibulle ait largué le liquide qu'elle encapsule ou enfin (iii) le gonflement entraîne une diminution de densité suffisante pour que l'antibulle remonte à la surface au contact de laquelle elle s'ouvre. Une grande différence entre les compositions du liquide environnant et du liquide encapsulé donne lieu à des temps de vie de l'ordre de quelques minutes à quelques dizaines de minutes sous l'effet d'un gonflement rapide. En revanche quand ces deux liquides sont de même composition, l'antibulle présente une grande stabilité et son temps de vie peut aller jusqu'à plusieurs semaines.

3.6.2 Perspectives et applications

Cette étude laisse de nombreux sujets en suspens, comme l'influence de la taille des particules ou de l'antibulle, ou encore la forme de l'écoulement dans l'antibulle pendant le gonflement.

Cependant cet objet innovant laisse envisager de nombreuses applications intéressantes au vu qui pourraient tirer profit de ses étonnantes propriétés : densité ajustable, grande stabilité, temps de vie et scénarios d'ouverture contrôlables. On peut penser dans un premier temps à des applications liées au transport et à la livraison dans un liquide : ces antibulles permettent de déplacer un premier liquide dans un second et ce en évitant le mélange bien qu'ils soient miscibles, la livraison peut être faite *via* l'ouverture naturelle de l'antibulle contrôlable par ajustement de sa composition. Par ailleurs, il est tout à fait possible d'évacuer les déchets (i.e. l'armure) après l'ouverture de la bulle et la livraison du produit encapsulé en se plaçant dans le scénario d'ouverture où l'armure remonte à la surface (voir FIGURE 3.19). On pourrait même aller plus loin en récupérant les particules qui peuvent être réutilisées ensuite. Il est également tout à fait

envisageable de résoudre des problèmes de stockage de liquide puisqu'on a vu qu'il est possible d'obtenir des antibulles de très grande stabilité. Finalement, on peut utiliser ces antibulles comme capteurs ou micro-pompes : l'absorption naturelle de l'eau contenue dans l'environnement par l'antibulle permet de la prélever sans certains produits polluants qu'elle serait susceptible de contenir.

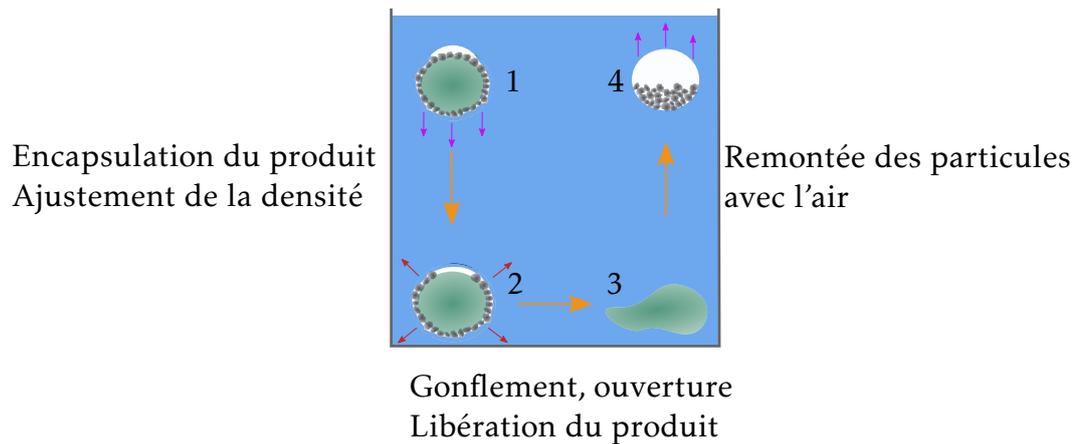


FIGURE 3.19 – Principe de la livraison localisée d'une goutte dans un liquide. Étape 1 : le produit ou le liquide à délivrer est encapsulé dans une antibulle contenant du glycérol. La quantité d'air est ajustée pour que l'ouverture corresponde au scénario 2. L'antibulle est déposée dans la cuve et descend au fond. Étape 2 : son gonflement entraîne son ouverture après un temps choisi selon la quantité de glycérol placée dans le liquide interne. Étape 3 : lors de l'ouverture, le liquide encapsulé est alors libéré au fond de la cuve. Étape 4 : l'air remonte avec les particules hydrophobes.

Finalement, on a vu que si l'ouverture de l'antibulle peut être indirecte, par l'ajout préalable de glycérol, il est également possible de l'ouvrir de manière plus directe, par vibrations. En fixant la cuve à un pot vibrant, on s'aperçoit que l'excitation dans une certaine gamme de fréquences permet de déclencher son ouverture en quelques secondes. Les antibulles sont des bons résonateurs acoustiques [107, 108], il semble donc que leur ouverture puisse également être contrôlée et ciblée à l'aide d'ondes acoustiques focalisées.

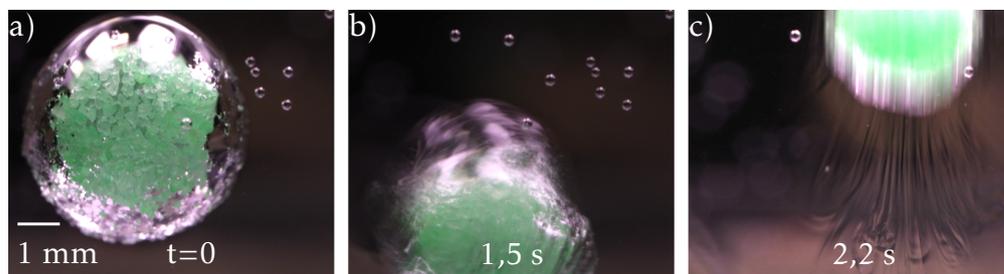


FIGURE 3.20 – a-b) Ouverture d'une antibulle par mise en vibration quand la cuve qui la contient est placée sur un pot vibrant. L'excitation correspond à une fréquence de 700 Hz et une amplitude de l'ordre de 100 μm . c) Le liquide est libéré à l'endroit de l'ouverture et l'armure remonte.

Bibliographie du présent chapitre

- [40] Benoit SCHEID, Jan ZAWALA et Stéphane DORBOLO. « Gas dissolution in antibubble dynamics ». In : *Soft Matter* 10.36 (2014), p. 7096-7102.
- [54] Justin E SILPE et al. « Generation of antibubbles from core-shell double emulsion templates produced by microfluidics ». In : *Langmuir* 29.28 (2013), p. 8782-8787.
- [65] Albert T POORTINGA. « Long-lived antibubbles : stable antibubbles through Pickering stabilization ». In : *Langmuir* 27.6 (2011), p. 2138-2141.
- [106] Glycerine Producers' ASSOCIATION. *Physical Properties of Glycerine and Its Solutions*. Glycerine Producers' Association, 1963.
- [107] Michiel POSTEMA et al. « Harmonic response from microscopic antibubbles ». In : *Applied Acoustics* 137 (2018), p. 148-150.
- [108] S KOTOPOULISA et al. « Acoustically active antibubbles ». In : *Dynamics* 2 (2015), p. 9.
- [109] Justin E. SILPE et David W. McGRAIL. « Magnetic antibubbles : Formation and control of magnetic macroemulsions for fluid transport applications ». In : *Journal of Applied Physics* 113.17 (2013), 17B304.
- [110] Ran PELEG et al. « The magic sand mystery ». In : *Science in School* 32 (2015).
- [111] David P ROBSON. « Magic sand ». In : *ChemMatters Chemistry, April* (1994), p. 8-9.
- [112] Yanlian LEI et al. « Engineering gate dielectric surface properties for enhanced polymer field-effect transistor performance ». In : *J. Mater. Chem. C* 3 (nov. 2015).
- [113] P.T. TSILINGIRIS. « Thermophysical and transport properties of humid air at temperature range between 0 and 100 °C ». In : *Energ. Convers. Manage.* 49.5 (2008), p. 1098-1110.

Deuxième partie

Pression de radiation acoustique auto-induite

Pression de radiation auto-induite par une bulle en translation

Résumé du chapitre Les bulles sont des résonateurs acoustiques remarquables. Le couplage entre une phase compressible et une phase dense, respectivement le gaz et le liquide, rend l'interaction entre une bulle et une onde acoustique très riche. Premièrement, en soumettant une bulle à une onde acoustique, il est possible de solliciter des modes de compression correspondant à une oscillation radiale de la bulle ainsi que des modes de déformation correspondant à une distorsion de sa surface. Quand ces modes sont excités, une bulle devient alors elle-même source d'ondes acoustiques. Deuxièmement, quand une bulle est mise en vibration par un champ acoustique, celui-ci exerce sur elle une force, dite de Bjerknes. Cette force, que l'on appelle dans un cas plus général pression de radiation est utilisée pour la manipulation microfluidique. Malgré les nombreux travaux dédiés à ce sujet, l'expression de la pression de radiation qu'exerce un champ acoustique sur une particule immergée n'a été calculée que dans le cas où cette dernière est immobile. On propose dans ce chapitre le calcul de la pression de radiation qu'exerce le champ créé par une bulle en translation sur elle-même. En considérant une excitation radiale de la bulle, on l'assimile à une source monopolaire. Celle-ci est en translation à une vitesse faible devant la vitesse du son, ce qui déforme son champ par effet Doppler. On démontre alors que cette asymétrie du champ émis peut induire une force de freinage

proportionnelle à la vitesse de la bulle.

Sommaire du présent chapitre

4.1 Bulles et ondes acoustiques	137
4.1.1 Équation de Rayleigh et fréquence de Minnaert . . .	137
4.1.2 Force de Bjerknes et pression de radiation	139
4.1.3 Modes de Rayleigh-Lamb et couplage entre oscillation et translation	141
4.2 Champ acoustique rayonné par un monopôle en transla- tion	143
4.2.1 Équation d'onde	143
4.2.2 Potentiel des vitesses	145
4.3 Pression de radiation en champ lointain	148
4.3.1 Expression générale	148
4.3.2 Expression au premier ordre	149
4.4 Translation lente de la source	151
4.4.1 Vitesse et champ de pression	151
4.4.2 Calcul de la pression de radiation	154
4.4.3 Ordres de grandeurs pour une bulle	158
4.5 Conclusion et perspectives	159

On a vu dans le chapitre précédent que l'interaction entre une antibulle et une onde acoustique permet de provoquer l'ouverture de l'antibulle (voir 3.6) ou de modifier la forme d'une bulle en armure [74]. D'une manière plus générale, l'interaction entre une onde acoustique et un objet immergé dans le liquide où elle se propage donne lieu à l'apparition de forces sur cet objet. On s'intéresse ici à l'interaction entre une bulle oscillante en translation et le champ acoustique qu'elle crée.

4.1 Bulles et ondes acoustiques

Une bulle de gaz dans un liquide constitue un résonateur remarquable grâce à l'excellent couplage mécanique entre le gaz, compressible et peu dense, et le liquide, peu compressible et dense. Il est donc possible de faire osciller radialement une bulle ; le gaz qu'elle contient est ainsi périodiquement comprimé puis détendu : on parle alors de mode de compression.

4.1.1 Équation de Rayleigh et fréquence de Minnaert

Pour déterminer la fréquence propre de ce mode de compression, on établit l'équation vérifiée par la rayon $R(t)$ de la bulle. On considère pour cela une bulle d'air sphérique, de rayon initial R_0 dans un liquide ayant au repos une masse volumique ρ_0 et une pression p_0 . L'écoulement autour de cette bulle est supposé radial, incompressible et irrotationnel. On note $\vec{v}_l = v_l(r, t)\vec{e}_r$ le champ de vitesse dans le liquide et $p_l = p_l(r, t)$ le champ de pression. r est la coordonnée radiale et t est le temps écoulé depuis l'instant initial.

L'écoulement étant supposé incompressible, l'équation de conservation de la masse peut donc s'écrire :

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{v}_l = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} (r^2 v_l) = 0. \quad (4.1)$$

Par conséquent, le champ de vitesse vérifie :

$$v_l(r, t) = \frac{c_1(t)}{r^2}, \quad (4.2)$$

où c_1 est une fonction du temps uniquement. À l'interface entre les deux fluides, la relation de passage s'obtient en écrivant la conservation de la masse et donne $v_l(R, t) = \dot{R}$, par conséquent on peut écrire :

$$v_l(r, t) = \frac{\dot{R}R^2}{r^2}. \quad (4.3)$$

L'écoulement est supposé irrotationnel, on peut donc définir le potentiel des

vitesses ϕ comme vérifiant $\vec{v}_l = \vec{\nabla}\phi$, il s'écrit donc :

$$\phi(r, t) = -\frac{\dot{R}R^2}{r}. \quad (4.4)$$

L'écoulement est supposé parfait et irrotationnel, on peut appliquer le principe de Bernoulli :

$$\frac{\partial\phi}{\partial t} + \frac{v_l^2}{2} + \frac{p_l}{\rho_0} = c_2(t) \implies -\frac{\ddot{R}R^2}{r} - 2\frac{\dot{R}^2R}{r} - \frac{\dot{R}R^4}{2r^4} + \frac{p_l(r, t)}{\rho_0} = c_2(t), \quad (4.5)$$

où c_2 est une fonction du temps uniquement. On obtient son expression en écrivant la relation précédente à l'interface :

$$c_2(t) = -\ddot{R}R - \frac{3}{2}\dot{R}^2R + \frac{p_l(R, t)}{\rho_0}. \quad (4.6)$$

Finalement, on obtient :

$$R\ddot{R}\left(1 - \frac{R}{r}\right) + \dot{R}^2\left(\frac{3}{2} - 2\frac{R}{r} + \frac{R^4}{2r^4}\right) = \frac{p_l(R, t) - p_l(r, t)}{\rho_0}. \quad (4.7)$$

En prenant la limite $r \gg R$, on obtient :

$$R\ddot{R} + \frac{3}{2}\dot{R}^2 = \frac{p_l(R, t) - p_0}{\rho_0}. \quad (4.8)$$

Il faut enfin déterminer l'expression du terme $p_l(r, t)$, celui-ci est directement lié à la pression dans la bulle *via* la surpression de Laplace :

$$p_l(R, t) = p_g(t) - \frac{2\gamma}{R}. \quad (4.9)$$

En première approximation, on considère que les cycles de compression/détente sont isentropiques, le volume du gaz dans la bulle vérifie donc la loi de Laplace :

$$p_g(t) = p_g(t=0) \left(\frac{R_0}{R}\right)^{3\gamma_{\text{air}}}, \quad (4.10)$$

où γ_{air} est le coefficient de Laplace de l'air à la température considérée. On

obtient donc finalement l'équation d'évolution du rayon :

$$\rho_0 \left(R\ddot{R} + \frac{3}{2}\dot{R}^2 \right) = p_g(t=0) \left(\frac{R_0}{R} \right)^{3\gamma_{\text{air}}} - p_0 - \frac{2\gamma}{R}. \quad (4.11)$$

Cette équation est appelée *équation de Rayleigh*¹ [115]. Pour une modélisation plus réaliste il est souhaitable de tenir compte de la dissipation visqueuse, des effets thermiques ou encore chimiques (dissolution du gaz).

Pour obtenir une estimation de la pulsation propre de la bulle, on linéarise l'équation précédente. On suppose donc que les variations du rayon sont petites devant sa valeur initiale, on note $R(t) = R(1 + \varepsilon(t))$ avec $\varepsilon \ll 1$. Au premier ordre :

$$\ddot{\varepsilon} + \left(\frac{3\gamma_{\text{air}}p_0}{\rho_0 R_0^2} - \frac{2\gamma}{\rho_0 R_0^3} \right) \varepsilon = 0. \quad (4.12)$$

On obtient ainsi une équation d'oscillateur harmonique, dont la pulsation propre est ω_M :

$$\omega_M = \sqrt{\frac{3\gamma_{\text{air}}p_0}{\rho_0 R_0^2} - \frac{2\gamma}{\rho_0 R_0^3}}. \quad (4.13)$$

Cette pulsation est appelée pulsation de Minnaert [116]. Le premier terme est un terme de compression tandis que le second est un terme de tension de surface.

Ainsi, en soumettant la bulle à un champ acoustique de pulsation ω_M , il est donc possible d'exciter cette bulle radialement. Celle-ci se comporte alors comme une source acoustique d'ondes sphériques si elle est immobile [117].

4.1.2 Force de Bjerknes et pression de radiation

L'interaction entre une bulle qui oscille radialement et un champ acoustique donne lieu à l'apparition d'une force \vec{F} exercée par le champ sur la bulle. Cette force a été mise en évidence par Bjerknes [118, 119]². Les bulles peuvent ainsi

1. On l'appelle équation de Rayleigh-Plesset quand les effets visqueux sont pris en compte[114].

2. Ces travaux sont reportés aussi dans [120, 121, 122]

être attirées au nœuds ou aux ventres d'une onde stationnaire selon que leur fréquence d'excitation est au-dessus ou au-dessous de leur fréquence de résonance [121].

On note \mathcal{S} la surface de la bulle, qui est donc une fonction du temps et \mathcal{V} son volume. La force moyenne qu'exerce le champ acoustique sur la bulle s'écrit :

$$\vec{F} = \left\langle \iint_{\mathcal{S}(t)} \bar{\sigma} \vec{n} dS \right\rangle, \quad (4.14)$$

où $\bar{\sigma}$ est le tenseur des contraintes et $\langle f(t) \rangle = \frac{1}{T} \int_t^{t+T} f(t) dt$ est la moyenne glissante sur une période du champ acoustique considéré. Au premier ordre il s'écrit $\bar{\sigma} = -p_1 \vec{I}$, avec p_1 le champ de pression acoustique, on obtient donc :

$$\vec{F} = \left\langle \iint_{\mathcal{S}(t)} -p_1 \vec{n} dS \right\rangle. \quad (4.15)$$

En appliquant le théorème de la divergence on obtient :

$$\vec{F} = \left\langle \iiint_{\mathcal{V}(t)} -\vec{\nabla} p_1 dV \right\rangle. \quad (4.16)$$

La longueur d'onde associée est pour une bulle millimétrique³ excitée proche de sa résonance :

$$\lambda = \frac{2\pi c}{\omega_M} \simeq 2\pi c R \sqrt{\frac{\rho_0}{3\gamma p_0}}, \quad (4.17)$$

où c est la vitesse du son dans le liquide considéré. Par exemple, pour une bulle d'eau dans l'air on a donc $\lambda/R \simeq 5 \times 10^2 \gg 1$. La bulle étant petite devant la longueur d'onde, on peut donc considérer au premier ordre que le gradient de pression est homogène autour d'elle. On peut donc sortir le gradient de l'intégrale volumique dans l'équation (4.16), on obtient ainsi l'expression suivante pour la *force de Bjerknes* :

$$\vec{F} = \langle -\vec{\nabla} p_1 \mathcal{V}(t) \rangle. \quad (4.18)$$

3. Dans ce cas le terme de tension de surface dans l'expression de ω_M est négligeable.

Si on se limite à une approximation linéaire dans l'équation (4.14), la moyenne temporelle de la force donne un résultat nul. Il faut prendre en compte les effets non-linéaires, induits ici par la combinaison de la variation du volume de la bulle et du gradient de pression pour obtenir une estimation de la force de Bjerknes.

Cette force est appelée plus généralement *pression de radiation* quand l'onde acoustique agit sur un objet immergé dans le fluide au sein duquel elle se propage. L'étude de cette force fait l'objet de très nombreux travaux de recherche depuis les travaux pionniers de Rayleigh [123, 124] et Langevin (dont le travail a été rapporté plus tard par Biquard [125, 126]) qui sont dédiés notamment à la détermination de l'expression théorique de la pression de radiation exercée par une onde acoustique sur une particule. Celle-ci peut prendre plusieurs formes selon la nature du champ (ondes planes ou focalisées) et les propriétés mécaniques de la particule (rigide ou élastique).

Dans le cas où la bulle est immobile, l'onde acoustique émise par son oscillation radiale n'exerce pas de force sur la bulle pour des raisons de symétrie. En revanche si la bulle se déplace, l'onde acoustique qu'elle émet est déformée par effet Doppler. Nous nous sommes donc demandé si ce champ acoustique exerce une pression de radiation sur la bulle elle-même quand elle se déplace.

4.1.3 Modes de Rayleigh-Lamb et couplage entre oscillation et translation

Il existe dans la littérature plusieurs travaux qui étudient le couplage entre la translation des bulles et leur oscillation. En plus des modes de compression, ces couplages font appel à d'autres modes, à savoir les modes de déformation (ou modes de surface) qui sont liés à une compétition entre inertie et tension de surface. En supposant que l'écoulement autour de la bulle est parfait, incompressible et irrotationnel, le potentiel des vitesses vérifie cette fois l'équation de Laplace $\Delta\phi = 0$, dont les solutions en coordonnées sphériques sont les harmoniques sphériques. La variation du rayon de la bulle peut être alors écrite comme une superposition de ces harmoniques sphériques, dont chaque mode

est associé à une pulsation ω_n :

$$\omega_n = \sqrt{(n-1)n(n+2)\frac{\gamma}{\rho_0 R^3}} \quad \text{avec } n \geq 2. \quad (4.19)$$

Ces modes sont appelés modes de Rayleigh-Lamb [127, 128].

Gaines [129] rapporte en 1932 que des bulles soumises à un champ acoustique intense peuvent avoir des mouvements erratiques. À partir des travaux de Saffman [130], Benjamin et Ellis [131] interprètent les observations de Gaines, en montrant que même dans un fluide parfait, l'autopropulsion d'une bulle peut être observée *via* le couplage non-linéaire entre deux modes de déformation successifs (i.e. d'ordres n et $(n+1)$). La translation de la bulle peut alors être prédite si la déformation des modes de surface est connue. Ce travail a été complété par Mei et Zhou [132] qui mettent en évidence l'excitation paramétrique des modes de déformation par les modes de compression d'une part, et Feng et Leal [133] qui considèrent d'autre part le couplage direct entre la translation, et les modes de déformation et de compression. Finalement, Doinikov [134] obtient une expression générale du couplage quels que soient les modes de surface, leur fréquence propre ou le type d'excitation (paramétrique par le biais des modes volumiques ou directe par des gradients de pression induits à la surface de la bulle). Par ailleurs, Watanabe et Kukita [135] et Doinikov [136] montrent que même si les oscillations de la bulle demeurent sphériques, des couplages complexes entre les oscillations radiales et la translation amènent à des mouvements aléatoires de la bulle quand elle est excitée par des ondes stationnaires de haute intensité. Par ailleurs, la prise en compte de l'oscillation lors de sa translation montre que la traînée d'une bulle oscillante est faiblement modifiée par rapport à une bulle de volume constant [137, 138].

Aucun des travaux précédents ne mentionne les effets de l'asymétrie de l'onde acoustique rayonnée par la source en translation sur la pression de radiation, à chaque fois les effets sont liés au champ incident. On propose ici de considérer une bulle qui oscille radialement et qui est en translation dans un fluide au repos à une vitesse constante u . On montre que l'asymétrie du champ acoustique due à l'effet Doppler induit une force de rayonnement qui s'oppose au mouvement de la source.

4.2 Champ acoustique rayonné par un monopôle en translation

Nous avons montré qu'à la résonance, la taille de la bulle est petite devant la longueur d'onde du rayonnement qu'elle émet ; on peut donc considérer dans ce problème qu'elle se comporte comme une source monopolaire ponctuelle. Afin de considérer les seuls effets du champ créé par la bulle, on suppose que son excitation n'est pas une source acoustique⁴.

On considère donc une source acoustique monopolaire en translation à vitesse constante dans un fluide homogène et immobile. Le régime stationnaire est établi. Afin de calculer la pression de radiation qu'exerce le champ sur la bulle, on détermine dans un premier temps la forme du champ acoustique que la bulle rayonne. Toutes les notations propres à ce problème sont regroupées dans l'ANNEXE D.

4.2.1 Équation d'onde

L'oscillation radiale de la bulle peut être modélisée par un terme source Q qui correspond à la variation de densité par unité de temps qu'elle provoque. Pour un fluide compressible l'équation de conservation de la masse s'écrit alors en présence de ce terme source :

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \vec{\nabla} \cdot (\rho \vec{v}) = Q(\vec{r}, t), \quad (4.20)$$

avec ρ la masse volumique du fluide et \vec{v} le champ de vitesse acoustique. En supposant que ce champ est exclusivement lié à l'excitation acoustique et non à la translation de la source, on peut écrire

$$\begin{cases} p = p_0 + p_1 & (4.21a) \\ \rho = \rho_0 + \rho_1 & (4.21b) \\ \vec{v} = \vec{v}_1 & (4.21c) \end{cases}$$

4. Expérimentalement on peut faire cela en plaçant la cuve qui contient la bulle sur un pot vibrant.

où p_1 , ρ_1 et \vec{v}_1 sont respectivement la pression, la masse volumique et la vitesse acoustique au premier ordre. On suppose de plus que les approximations de l'acoustique linéaire sont valables : l'écoulement est parfait, les transformations sont isentropiques et les champs acoustiques au premier ordre sont de faible amplitude ($\rho_1/\rho_0 \ll 1$, $p_1/p_0 \ll 1$ et $v_1/c \ll 1$). On linéarise par conséquent l'équation de la masse :

$$\frac{\partial \rho_1}{\partial t} + \rho_0 \vec{\nabla} \cdot \vec{v}_1 = Q(\vec{r}, t). \quad (4.22)$$

La conservation de la quantité de mouvement est donnée par l'équation d'Euler, qui s'écrit de la manière suivante en l'absence de forces volumiques :

$$\frac{\partial \rho \vec{v}}{\partial t} + \vec{\nabla} (\rho \vec{v} \otimes \vec{v}) = \vec{\nabla} \bar{\sigma}, \quad (4.23)$$

où $\bar{\sigma}$ est le tenseur des contraintes. Avec les approximations précédentes, la linéarisation de cette équation au premier ordre donne :

$$\rho_0 \frac{\partial \vec{v}_1}{\partial t} = -\vec{\nabla} p_1. \quad (4.24)$$

Une loi d'état du liquide permet d'obtenir les variations de pression quand la masse volumique varie lors d'une transformation isentropique :

$$\left(\frac{\partial p}{\partial \rho} \right)_s = c^2, \quad (4.25)$$

où c est la vitesse du son dans le fluide. La pression acoustique peut donc s'exprimer en fonction de la masse volumique acoustique : $p_1 = c^2 \rho_1$.

On cherche à présent à obtenir une équation vérifiée par la pression acoustique. On calcule pour cela la divergence de l'équation (4.24) :

$$\rho_0 \frac{\partial}{\partial t} (\vec{\nabla} \cdot \vec{v}_1) = -\Delta p_1. \quad (4.26)$$

Puis, en dérivant par rapport au temps l'équation (4.22) on obtient finalement :

$$\Delta p_1 - \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 p_1}{\partial t^2} = -\frac{\partial Q}{\partial t} \quad (4.27)$$

Cette équation est l'équation de propagation d'une onde acoustique créée par un terme source Q dans un fluide parfait. À présent, dans le cas particulier d'une source monopolaire en translation le long de l'axe (Ox) avec une vitesse $u = Mc$, on peut écrire $Q(\vec{r}, t) = q(t)\delta(x - Mct)\delta(y)\delta(z)$ avec q la source massique. Il faut noter que q est exclusivement fonction du temps étant donné que l'on considère une source monopolaire. L'équation d'onde prend donc la forme suivante :

$$\Delta p_1 - \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 p_1}{\partial t^2} = -\frac{d}{dt} [q(t)\delta(x - Mct)\delta(y)\delta(z)] \quad (4.28)$$

L'écoulement est irrotationnel, on peut donc introduire le potentiel des vitesses, qui est défini de la manière suivante $\vec{v}_1 = -\frac{1}{\rho_0} \vec{\nabla} \psi$ de telle sorte que $p_1 = \frac{\partial \psi}{\partial t}$ (voir l'équation (4.24)). On réécrit donc finalement l'équation d'onde vérifiée par le potentiel des vitesses :

$$\Delta \psi - \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \psi}{\partial t^2} = -q(t)\delta(x - Mct)\delta(y)\delta(z) \quad (4.29)$$

4.2.2 Potentiel des vitesses

Les solutions de l'équation (4.29) sont connues dans le cas où la vitesse u est nulle :

$$\psi(r, t) = \frac{q(t - r/c)}{4\pi r}, \quad (4.30)$$

avec r la distance à la source. On propose donc ici deux changements de variables successifs qui laissent invariant le membre de gauche de l'équation d'onde (4.29) et qui ramènent le membre de droite à un terme source dont la vitesse de translation est nulle. Ce calcul est résumé dans le livre de Morse et Ingard [117].

L'équation d'onde n'est pas invariante par *transformation de Galilée*, on réalise donc un changement de variable correspondant à une *transformation de Lorentz*, en remplaçant la célérité de la lumière par la vitesse du son dans le

fluide environnant la source :

$$\left\{ \begin{array}{l} x' = \gamma(x - Mct) \end{array} \right. \quad (4.31a)$$

$$\left\{ \begin{array}{l} y' = y \end{array} \right. \quad (4.31b)$$

$$\left\{ \begin{array}{l} z' = z \end{array} \right. \quad (4.31c)$$

$$\left\{ \begin{array}{l} ct' = \gamma(ct - Mx), \end{array} \right. \quad (4.31d)$$

où γ , défini par $\gamma^{-1} = \sqrt{1 - M^2}$, est le « facteur de Lorentz acoustique ». L'équation d'onde devient ⁵ :

$$\Delta' \psi - \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \psi}{\partial t'^2} = -q(\gamma(t' + Mx'/c)) \delta(x'/\gamma) \delta(y') \delta(z'). \quad (4.32)$$

Le membre de droite de l'équation précédente s'annule quand $x' \neq 0$ et ce quelque soit t' . Sachant que $\delta(x'/\gamma) = \gamma \delta(x')$, l'équation précédente se simplifie :

$$\Delta' \psi - \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \psi}{\partial t'^2} = -\gamma q(\gamma t') \delta(x') \delta(y') \delta(z'). \quad (4.33)$$

On introduit ensuite donc un second quadruplet de variables, qui est défini par :

$$\left\{ \begin{array}{l} x'' = \gamma x' \end{array} \right. \quad (4.34a)$$

$$\left\{ \begin{array}{l} y'' = \gamma y' \end{array} \right. \quad (4.34b)$$

$$\left\{ \begin{array}{l} z'' = \gamma z' \end{array} \right. \quad (4.34c)$$

$$\left\{ \begin{array}{l} ct'' = \gamma ct'. \end{array} \right. \quad (4.34d)$$

Avec ce changement de variables, l'équation d'onde devient alors ⁶ :

$$\Delta'' \psi - \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \psi}{\partial t''^2} = -\gamma^2 q(t'') \delta(x'') \delta(y'') \delta(z''). \quad (4.35)$$

Cette équation est l'équation d'onde pour une source monopolaire ponctuelle immobile, sa solution est :

$$\psi(r'', t'') = \gamma^2 \frac{q(t'' \mp r''/c)}{4\pi r''}. \quad (4.36)$$

5. On note Δ' l'opérateur Laplacien par rapport aux coordonnées (x', y', z') .

6. On note Δ'' l'opérateur Laplacien par rapport aux coordonnées (x'', y'', z'') .

On effectue à présent les transformations inverses pour obtenir le potentiel des vitesses en fonction des variables (x, y, z, ct) . L'inverse de la seconde transformation permet d'obtenir :

$$\psi(r', t') = \gamma^2 \frac{q(\gamma(t' \mp r'/c))}{4\pi\gamma r'} \quad (4.37)$$

Avec la première transformation on peut écrire :

$$\frac{\gamma}{c}(ct' \mp r') = \frac{\gamma}{c} \left[\gamma(ct - Mx) \mp \sqrt{[\gamma(x - Mct)]^2 + y^2 + z^2} \right], \quad (4.38)$$

que l'on réécrit :

$$\frac{\gamma}{c}(ct' \mp r') = t - \frac{M(x - Mct) \pm \sqrt{(x - Mct)^2 + (y^2 + z^2)(1 - M^2)}}{c(1 - M^2)}. \quad (4.39)$$

On introduit alors les notations suivantes :

$$R_{\pm} = \frac{M(x - Mct) \pm R_1}{1 - M^2}, \quad (4.40)$$

avec

$$R_1 = \sqrt{(x - Mct)^2 + (y^2 + z^2)(1 - M^2)}. \quad (4.41)$$

R_{\pm} correspond à la distance entre le point d'émission et le point d'observation. Puisque l'on se place dans la cas subsonique ($M < 1$), seul le signe + dans l'expression de R_{\pm} rend cette quantité positive et a un sens physique. On a donc :

$$\psi(r, t) = \frac{q(t - R_2/c)}{4\pi R_1}, \quad (4.42)$$

avec

$$R_2 = \frac{M(x - Mct) + R_1}{1 - M^2}. \quad (4.43)$$

4.3 Pression de radiation en champ lointain

4.3.1 Expression générale

On cherche à déterminer l'expression de la force exercée sur la source à partir du champ acoustique dont on vient de déterminer l'expression. Le calcul direct est délicat car (i) on ne connaît pas l'expression du tenseur des contraintes sur la source et (ii) sa surface dépend du temps. On propose une méthode alternative pour déterminer indirectement son expression qui permet de se restreindre à des expressions de la pression et de la vitesse en champ lointain (voir [139]).

La pression de radiation moyenne exercée sur la source par le fluide environnant est par définition :

$$\langle \vec{F}_{\text{rad}} \rangle = \left\langle \iint_{\mathcal{S}} \bar{\sigma} \vec{n} dS \right\rangle \quad (4.44)$$

où $\langle f \rangle = \int_t^{t+T} f(t) dt / T$ est la moyenne temporelle glissante sur une période de l'onde émise. Afin de calculer cette intégrale, on introduit une surface \mathcal{S}_∞ , qui est celle d'une sphère de rayon r_∞ centrée sur la source et se déplaçant donc à la vitesse \vec{u} dans \mathcal{R} . Le volume compris entre \mathcal{S} et \mathcal{S}_∞ est \mathcal{V} .

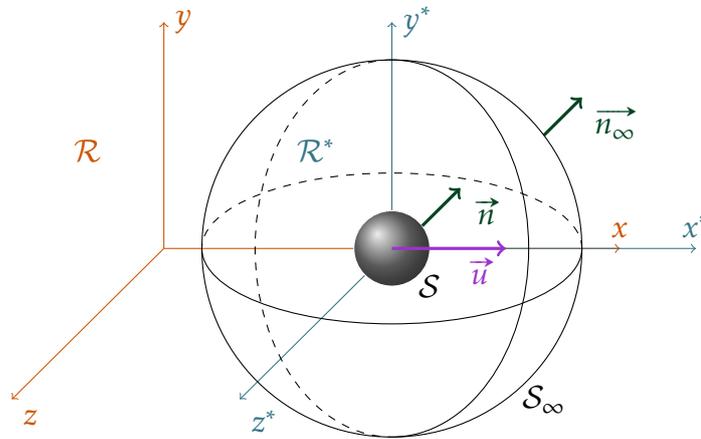


FIGURE 4.1 – \mathcal{S} représente la surface de la source, qui est fonction du temps. La surface \mathcal{S}_∞ est centrée sur la source et se déplace avec elle à la vitesse de la source dans \mathcal{R} . \mathcal{R}^* est le référentiel propre de la source.

Tout d'abord, on intègre sur \mathcal{V} l'équation non-linéarisée de conservation de

la quantité de mouvement, en l'absence de forces volumiques :

$$\iiint_{\mathcal{V}} \left[\frac{\partial \rho \vec{v}}{\partial t} + \vec{\nabla} (\rho \vec{v} \otimes \vec{v} - \bar{\sigma}) \right] dV = \vec{0}. \quad (4.45)$$

En utilisant le théorème de la divergence, on obtient :

$$\iiint_{\mathcal{V}} \frac{\partial \rho \vec{v}}{\partial t} dV - \iint_{\mathcal{S}} (\rho \vec{v} \otimes \vec{v} - \bar{\sigma}) \vec{n} dS + \iint_{\mathcal{S}_{\infty}} (\rho \vec{v} \otimes \vec{v} - \bar{\sigma}) \vec{n}_{\infty} dS = \vec{0}. \quad (4.46)$$

Par ailleurs, on applique le théorème de transport de Reynolds à la densité de quantité de mouvement $\rho \vec{v}$. En considérant que la vitesse de la surface \mathcal{S} est exactement égale à \vec{v} (conditions aux limites dans un fluide parfait), la vitesse de \mathcal{S}_{∞} est \vec{u} par définition :

$$\frac{d}{dt} \iiint_{\mathcal{V}} \rho \vec{v} dV = \iiint_{\mathcal{V}} \frac{\partial \rho \vec{v}}{\partial t} dV - \iint_{\mathcal{S}} (\vec{v} \cdot \vec{n}) \rho \vec{v} dS + \iint_{\mathcal{S}_{\infty}} (\vec{u} \cdot \vec{n}_{\infty}) \rho \vec{v} dS. \quad (4.47)$$

En régime permanent :

$$\left\langle \frac{d}{dt} \iiint_{\mathcal{V}} \rho \vec{v} dV \right\rangle = \vec{0}. \quad (4.48)$$

On obtient, en prenant la moyenne temporelle des équations (4.46) et (4.47) :

$$\langle \vec{F}_{\text{rad}} \rangle = \left\langle \iint_{\mathcal{S}_{\infty}} (\bar{\sigma} - \rho \vec{v} \otimes \vec{v}) \vec{n}_{\infty} dS \right\rangle + \left\langle \iint_{\mathcal{S}_{\infty}} (\vec{u} \cdot \vec{n}_{\infty}) \rho \vec{v} dS \right\rangle. \quad (4.49)$$

4.3.2 Expression au premier ordre

Pour calculer la valeur de l'intégrale précédente il nous faut à présent déterminer l'expression du tenseur des contraintes. Son expression au premier ordre est $-p_1 \bar{\bar{I}}$ dont la moyenne temporelle est nulle. On a donc besoin d'aller à l'ordre supérieur $-p_2 \bar{\bar{I}}$ en prenant ainsi en compte les effets non-linéaires. On développe

l'expression des champs acoustiques à l'ordre supérieur :

$$\begin{cases} p = p_0 + p_1 + p_2 & (4.50a) \\ \rho = \rho_0 + \rho_1 + \rho_2 & (4.50b) \\ \vec{v} = \vec{v}_1 + \vec{v}_2, & (4.50c) \end{cases}$$

avec $(\rho_2/\rho_1 \ll 1, p_2/p_1 \ll 1$ et $v_2/v_1 \ll 1)$. En utilisant la conservation de la quantité de mouvement au premier ordre (4.24), on peut écrire :

$$\rho_0 \frac{\partial \vec{v}_2}{\partial t} + \rho_1 \frac{\partial \vec{v}_1}{\partial t} + \rho_0 (\vec{\nabla} \vec{v}_1) \vec{v}_1 = -\vec{\nabla} p_2. \quad (4.51)$$

Avec la conservation de la quantité de mouvement au premier ordre (4.24) et l'équation d'état du fluide (4.25) :

$$\rho_1 \frac{\partial \vec{v}_1}{\partial t} = -\frac{p_1}{\rho_0 c^2} \vec{\nabla} p_1. \quad (4.52)$$

En supposant que l'écoulement au premier ordre est irrotationnel :

$$\rho_0 (\vec{\nabla} \vec{v}_1) \vec{v}_1 = \frac{\rho_0}{2} \vec{\nabla} \vec{v}_1^2. \quad (4.53)$$

En prenant la moyenne temporelle, sachant que $\langle \frac{\partial \vec{v}_2}{\partial t} \rangle = \vec{0}$ en régime permanent, il reste finalement :

$$\langle -\vec{\nabla} p_2 \rangle = \left\langle -\frac{p_1}{\rho_0 c^2} \vec{\nabla} p_1 + \frac{\rho_0}{2} \vec{\nabla} \vec{v}_1^2 \right\rangle. \quad (4.54)$$

On obtient ainsi l'expression du tenseur des contraintes à l'ordre deux :

$$\bar{\sigma}_2 = \left(\rho_0 \frac{v_1^2}{2} - \frac{1}{\rho_0 c^2} \frac{p_1^2}{2} \right) \bar{I}. \quad (4.55)$$

Les termes restants sont :

$$\langle \rho \vec{v} \otimes \vec{v} \rangle = \langle \rho_0 \vec{v}_1 \otimes \vec{v}_1 \rangle \quad \text{et} \quad \langle \rho \vec{v} \rangle = \langle \rho_1 \vec{v}_1 \rangle. \quad (4.56)$$

On obtient donc :

$$\langle \vec{F}_{\text{rad}} \rangle = \left\langle \iint_{S_\infty} \left[\left(\rho_0 \frac{v_1^2}{2} - \frac{1}{\rho_0 c^2} \frac{p_1^2}{2} \right) \vec{I} - \rho_0 \vec{v}_1 \otimes \vec{v}_1 \right] \vec{n} dS \right\rangle + \left\langle \iint_{S_\infty} (\vec{u} \cdot \vec{n}_\infty) \rho_1 \vec{v}_1 dS \right\rangle. \quad (4.57)$$

4.4 Translation lente de la source

4.4.1 Vitesse et champ de pression

Nous avons déterminé précédemment le champ acoustique créé par la source en translation et l'expression de la force qu'exerce un champ acoustique sur cette source, on calcule finalement la pression de radiation exercée par le champ sur la source en fonction de q et M .

On obtient la pression acoustique à partir du potentiel des vitesses (4.42) :

$$p_1 = \frac{\partial \psi}{\partial t} = \frac{(1 - \frac{1}{c} \frac{\partial R_2}{\partial t}) q'(t - R_2/c)}{4\pi R_1} - \frac{q(t - R_2/c) \frac{\partial R_1}{\partial t}}{4\pi R_1^2}. \quad (4.58)$$

De même, les composantes de la vitesse v_{1i} s'écrivent :

$$v_{1i} = -\frac{1}{\rho_0} \frac{\partial \psi}{\partial x_i} = -\frac{1}{\rho_0} \left(\frac{-\frac{1}{c} \frac{\partial R_2}{\partial x_i} q'(t - R_2/c)}{4\pi R_1} - \frac{q(t - R_2/c) \frac{\partial R_1}{\partial x_i}}{4\pi R_1^2} \right). \quad (4.59)$$

Ici R_1 et R_2 sont des fonctions du temps et de l'espace. On réalise donc un changement de variable correspondant à une transformation de Galilée depuis \mathcal{R} vers \mathcal{R}^* :

$$\left\{ \begin{array}{l} x^* = x - Mct \end{array} \right. \quad (4.60a)$$

$$\left\{ \begin{array}{l} y^* = y \end{array} \right. \quad (4.60b)$$

$$\left\{ \begin{array}{l} z^* = z \end{array} \right. \quad (4.60c)$$

$$\left\{ \begin{array}{l} t^* = t. \end{array} \right. \quad (4.60d)$$

R_1 et R_2 deviennent :

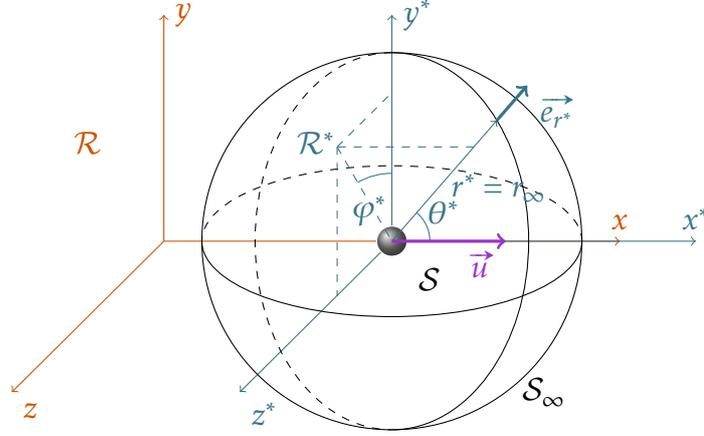


FIGURE 4.2 – On réalise un changement de variable correspondant à une transformation de Galilée depuis \mathcal{R} vers \mathcal{R}^* et on se place ensuite en coordonnées sphériques $(r^*, \theta^*, \varphi^*)$.

$$R_1 = \sqrt{x^{*2} + (y^{*2} + z^{*2})(1 - M^2)} \quad \text{et} \quad R_2 = \frac{Mx^* + R_1}{1 - M^2}. \quad (4.61)$$

La matrice Jacobienne J^* de cette transformation est :

$$J^* = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & -Mc \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad \text{avec} \quad \det J^* = 1. \quad (4.62)$$

On utilise les coordonnées sphériques pour calculer l'intégrale :

$$\begin{cases} x^* = r^* \cos \theta^* & (4.63a) \end{cases}$$

$$\begin{cases} y^* = r^* \sin \theta^* \cos \varphi^* & (4.63b) \end{cases}$$

$$\begin{cases} z^* = r^* \sin \theta^* \sin \varphi^*. & (4.63c) \end{cases}$$

Afin de calculer la pression de radiation, on suppose dans ce qui suit que $M \ll 1$ (i.e. la source se déplace à une vitesse faible devant la vitesse du son). Ceci nous permet d'obtenir une forme plus simple pour le champ de pression et de vitesse.

On détermine d'abord les expressions de R_1 et R_2 au premier ordre en M :

$$R_1 = \sqrt{r^{*2} - M^2(y^{*2} + z^{*2})} = \sqrt{r^{*2} - M^2 r^{*2} \sin^2 \theta^*} \simeq r^* \left(1 - \frac{M^2}{2} \sin^2 \theta^* \right) \simeq r^* + \mathcal{O}(M), \quad (4.64)$$

et

$$R_2 \simeq \frac{Mx^* + r^* \left(1 - \frac{M^2}{2} \sin^2 \theta^* \right)}{1 - M^2} \simeq r^* + Mx^*. \quad (4.65)$$

Pour obtenir le champ de vitesse et de pression au premier ordre en M , on calcule la dérivée temporelle de R_1 et R_2 , sachant que $\frac{\partial y^*}{\partial t} = 0$ et $\frac{\partial z^*}{\partial t} = 0$:

$$\frac{\partial R_2}{\partial t} = \frac{\partial x^*}{\partial t} \frac{\partial R_2}{\partial x^*} + \frac{\partial t^*}{\partial t} \frac{\partial R_2}{\partial t^*} = -Mc \left(\frac{\partial r^*}{\partial x^*} + M \right), \quad (4.66)$$

avec :

$$\frac{\partial r^*}{\partial x^*} = \frac{x^*}{r^*}. \quad (4.67)$$

On obtient :

$$\frac{\partial R_2}{\partial t} = -Mc \left(\frac{x^*}{r^*} + M \right) = -Mc (\cos \theta^* + M), \quad (4.68)$$

et ensuite :

$$\frac{\partial R_1}{\partial t} = \frac{\partial x^*}{\partial t} \frac{\partial R_1}{\partial x^*} + \frac{\partial t^*}{\partial t} \frac{\partial R_1}{\partial t^*} = -Mc \frac{x^*}{r^*} = -Mc \cos \theta^*. \quad (4.69)$$

Finalement, la pression acoustique est :

$$p_1 = \frac{[1 + M(\cos \theta^* + M)] q'(t - R_2/c)}{4\pi r^*} + \frac{Mc \cos \theta^* q(t - R_2/c)}{4\pi r^{*2}}. \quad (4.70)$$

On choisit une sphère \mathcal{S}_∞ dont le rayon r_∞ est grand devant toutes les autres tailles caractéristiques du problème. On écrit donc la pression acoustique en approximation de champ lointain. Au premier ordre en M il reste enfin :

$$p_1 = \frac{1 + M \cos \theta^*}{4\pi r^*} q'(t - R_2/c). \quad (4.71)$$

De la même façon, pour calculer le champ de vitesse on calcule les différentes

dérivées spatiales de R_1 et R_2 , d'abord :

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{\partial R_2}{\partial x} = \frac{\partial x^*}{\partial x} \frac{\partial R_2}{\partial x^*} = \cos \theta^* + M \\ \frac{\partial R_2}{\partial y} = \frac{\partial y^*}{\partial y} \frac{\partial R_2}{\partial y^*} = \sin \theta^* \cos \varphi^* \\ \frac{\partial R_2}{\partial z} = \frac{\partial z^*}{\partial z} \frac{\partial R_2}{\partial z^*} = \sin \theta^* \sin \varphi^*, \end{array} \right. \quad (4.72a)$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{\partial R_2}{\partial x} = \frac{\partial x^*}{\partial x} \frac{\partial R_2}{\partial x^*} = \cos \theta^* + M \\ \frac{\partial R_2}{\partial y} = \frac{\partial y^*}{\partial y} \frac{\partial R_2}{\partial y^*} = \sin \theta^* \cos \varphi^* \end{array} \right. \quad (4.72b)$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{\partial R_2}{\partial y} = \frac{\partial y^*}{\partial y} \frac{\partial R_2}{\partial y^*} = \sin \theta^* \cos \varphi^* \\ \frac{\partial R_2}{\partial z} = \frac{\partial z^*}{\partial z} \frac{\partial R_2}{\partial z^*} = \sin \theta^* \sin \varphi^*, \end{array} \right. \quad (4.72c)$$

et

$$\frac{\partial R_1}{\partial x_i} = \frac{x_i^*}{r^*}. \quad (4.73)$$

On obtient :

$$\left\{ \begin{array}{l} v_{1x^*} = \frac{1}{\rho_0 c} \left(\frac{(\cos \theta^* + M) q'(t - R_2/c)}{4\pi r^*} + c \frac{q(t - R_2/c)}{4\pi r^{*2}} \frac{x^*}{r^*} \right) \\ v_{1y^*} = \frac{1}{\rho_0 c} \left(\frac{\sin \theta^* \cos \varphi^* q'(t - R_2/c)}{4\pi r^*} + c \frac{q(t - R_2/c)}{4\pi r^{*2}} \frac{y^*}{r^*} \right) \\ v_{1z^*} = \frac{1}{\rho_0 c} \left(\frac{\sin \theta^* \sin \varphi^* q'(t - R_2/c)}{4\pi r^*} + c \frac{q(t - R_2/c)}{4\pi r^{*2}} \frac{z^*}{r^*} \right). \end{array} \right. \quad (4.74a)$$

$$\left\{ \begin{array}{l} v_{1x^*} = \frac{1}{\rho_0 c} \left(\frac{(\cos \theta^* + M) q'(t - R_2/c)}{4\pi r^*} + c \frac{q(t - R_2/c)}{4\pi r^{*2}} \frac{x^*}{r^*} \right) \\ v_{1y^*} = \frac{1}{\rho_0 c} \left(\frac{\sin \theta^* \cos \varphi^* q'(t - R_2/c)}{4\pi r^*} + c \frac{q(t - R_2/c)}{4\pi r^{*2}} \frac{y^*}{r^*} \right) \end{array} \right. \quad (4.74b)$$

$$\left\{ \begin{array}{l} v_{1x^*} = \frac{1}{\rho_0 c} \left(\frac{(\cos \theta^* + M) q'(t - R_2/c)}{4\pi r^*} + c \frac{q(t - R_2/c)}{4\pi r^{*2}} \frac{x^*}{r^*} \right) \\ v_{1z^*} = \frac{1}{\rho_0 c} \left(\frac{\sin \theta^* \sin \varphi^* q'(t - R_2/c)}{4\pi r^*} + c \frac{q(t - R_2/c)}{4\pi r^{*2}} \frac{z^*}{r^*} \right). \end{array} \right. \quad (4.74c)$$

On écrit finalement les composantes du champ de vitesse en champ lointain :

$$\left\{ \begin{array}{l} v_{1x^*} = \frac{1}{\rho_0 c} \frac{q'(t - R_2/c)}{4\pi r^*} (\cos \theta^* + M) \\ v_{1y^*} = \frac{1}{\rho_0 c} \frac{q'(t - R_2/c)}{4\pi r^*} \sin \theta^* \cos \varphi^* \\ v_{1z^*} = \frac{1}{\rho_0 c} \frac{q'(t - R_2/c)}{4\pi r^*} \sin \theta^* \sin \varphi^*. \end{array} \right. \quad (4.75a)$$

$$\left\{ \begin{array}{l} v_{1x^*} = \frac{1}{\rho_0 c} \frac{q'(t - R_2/c)}{4\pi r^*} (\cos \theta^* + M) \\ v_{1y^*} = \frac{1}{\rho_0 c} \frac{q'(t - R_2/c)}{4\pi r^*} \sin \theta^* \cos \varphi^* \end{array} \right. \quad (4.75b)$$

$$\left\{ \begin{array}{l} v_{1x^*} = \frac{1}{\rho_0 c} \frac{q'(t - R_2/c)}{4\pi r^*} (\cos \theta^* + M) \\ v_{1z^*} = \frac{1}{\rho_0 c} \frac{q'(t - R_2/c)}{4\pi r^*} \sin \theta^* \sin \varphi^*. \end{array} \right. \quad (4.75c)$$

4.4.2 Calcul de la pression de radiation

Il nous reste enfin à calculer l'intégrale de l'équation (4.57) dans \mathcal{R}^* , le changement de variables implique la transformation suivante :

$$\iint_{S_\infty} f(r, \theta, \varphi) dS = \iint_{S_\infty^*} f^*(r^*, \theta^*, \varphi^*) \det J^* dS^*, \quad (4.76)$$

avec $\det J^* = 1$. L'équation de la surface \mathcal{S}_∞ est $r^* = r_\infty$, un élément infinitésimal de sa surface est $dS^* = r_\infty^2 \sin \theta^* d\theta^* d\varphi^*$. θ^* varie de 0 à π et φ^* de 0 à 2π . Le vecteur normal à la surface \mathcal{S}_∞ s'écrit $\vec{n}_\infty = \vec{e}_{r^*}$. On calcule séparément chaque terme.

Terme d'énergie potentielle

$$\begin{aligned} \left\langle \iint_{\mathcal{S}_\infty} \frac{1}{\rho_0 c^2} \frac{p_1^2}{2} \vec{n} dS^* \right\rangle = \\ \left\langle \frac{1}{2\rho_0 c^2} \int_{\varphi^*=0}^{2\pi} \int_{\theta^*=0}^{\pi} \left(\frac{1 + M \cos \theta^*}{4\pi r_\infty} q'(t - R_2/c) \right)^2 \vec{e}_{r^*} r_\infty^2 \sin \theta^* d\theta^* d\varphi^* \right\rangle \quad (4.77) \end{aligned}$$

L'intégration sur φ^* le long de y^* et z^* est nulle, il reste uniquement le terme suivant x^* :

$$\begin{aligned} \left\langle \iint_{\mathcal{S}_\infty} \frac{1}{\rho_0 c^2} \frac{p_1^2}{2} \vec{n} dS^* \right\rangle = \\ \left\langle \frac{2\pi}{2\rho_0 c^2} \int_0^\pi \left(\frac{1 + M \cos \theta^*}{4\pi} q'(t - R_2/c) \right)^2 \cos \theta^* \vec{e}_{x^*} \sin \theta^* d\theta^* \right\rangle. \quad (4.78) \end{aligned}$$

On inverse les intégrales spatiale et temporelle, comme q est périodique :

$$\left\langle \iint_{\mathcal{S}_\infty} \frac{1}{\rho_0 c^2} \frac{p_1^2}{2} \vec{n} dS^* \right\rangle = \frac{\langle q'^2 \rangle}{16\pi \rho_0 c^2} \int_0^\pi (1 + M \cos \theta^*)^2 \cos \theta^* \sin \theta^* d\theta^* \vec{e}_{x^*}. \quad (4.79)$$

La dernière intégrale est égale à $4M/3$, on obtient donc :

$$\left\langle \iint_{\mathcal{S}_\infty} \frac{1}{\rho_0 c^2} \frac{p_1^2}{2} \vec{n} dS^* \right\rangle = \frac{\langle q'^2 \rangle}{12\pi \rho_0 c^2} M \vec{e}_{x^*}. \quad (4.80)$$

Terme d'énergie cinétique

$$\begin{aligned}
\langle \iint_{S_\infty} \rho_0 \frac{v_1^2}{2} \vec{n} dS^* \rangle &= \\
\langle \frac{1}{2\rho_0 c^2} \int_{\varphi^*=0}^{2\pi} \int_{\theta^*=0}^{\pi} \left(\frac{q'(t-R_2/c)}{4\pi r_\infty} \right)^2 ((\cos \theta^* + M)^2 + \sin^2 \theta^*) \vec{e}_{r^*} r_\infty^2 \sin \theta^* d\theta^* d\varphi^* \rangle. &
\end{aligned} \tag{4.81}$$

Pour les mêmes raisons de symétrie :

$$\begin{aligned}
\langle \iint_{S_\infty} \rho_0 \frac{v_1^2}{2} \vec{n} dS^* \rangle &= \\
\frac{\langle q'^2 \rangle}{16\pi\rho_0 c^2} \int_0^\pi ((\cos \theta^* + M)^2 + \sin^2 \theta^*) \cos \theta^* \sin \theta^* d\theta^* \vec{e}_{x^*}. &
\end{aligned} \tag{4.82}$$

La dernière intégrale est égale à $4M/3$, on obtient alors :

$$\langle \iint_{S_\infty} \rho_0 \frac{v_1^2}{2} \vec{n} dS^* \rangle = \frac{\langle q'^2 \rangle}{12\pi\rho_0 c^2} M \vec{e}_{x^*}. \tag{4.83}$$

Terme convectif Pour calculer $\vec{v}_1 \otimes \vec{v}_1 \vec{n}$, étant donné que le problème est invariant par une rotation d'angle φ^* on ne calcule que la composante suivant x^* :

$$(v_{1x^*}^2 \cos \theta^* + v_{1x^*} v_{1y^*} \sin \theta^* \cos \varphi^* + v_{1x^*} v_{1z^*} \sin \theta^* \sin \varphi^*) \vec{e}_{x^*}. \tag{4.84}$$

On obtient alors :

$$\begin{aligned}
\langle \iint_{S_\infty} [\rho_0 \vec{v}_1 \otimes \vec{v}_1] \vec{n} dS^* \rangle &= \\
\frac{1}{\rho_0 c^2} \langle q'^2 \rangle \int_{\varphi^*=0}^{2\pi} \int_{\theta^*=0}^{\pi} \left(\frac{1}{4\pi r_\infty} (\cos \theta^* + M) \right)^2 r_\infty^2 \cos \theta^* \sin \theta^* d\theta^* d\varphi^* \vec{e}_{x^*} & \\
+ \frac{1}{\rho_0 c^2} \langle q'^2 \rangle \int_{\varphi^*=0}^{2\pi} \int_{\theta^*=0}^{\pi} \left(\frac{1}{4\pi r_\infty} \right)^2 (\cos \theta^* + M) r_\infty^2 \sin^2 \theta^* \sin \theta^* d\theta^* d\varphi^* \vec{e}_{x^*}, &
\end{aligned} \tag{4.85}$$

puis :

$$\begin{aligned} \langle \iint_{S_\infty} [\rho_0 \vec{v}_1 \otimes \vec{v}_1] \vec{n} dS^* \rangle &= \frac{1}{8\pi\rho_0 c^2} \langle q'^2 \rangle \int_0^\pi (\cos \theta^* + M)^2 \cos \theta^* \sin \theta^* d\theta^* \vec{e}_{x^*} \\ &+ \frac{1}{8\pi\rho_0 c^2} \langle q'^2 \rangle \int_0^\pi (\cos \theta^* + M) \sin^2 \theta^* \sin \theta^* d\theta^* \vec{e}_{x^*}. \end{aligned} \quad (4.86)$$

Ces deux intégrales valent chacune $4M/3$:

$$\langle \iint_{S_\infty} [\rho_0 \vec{v}_1 \otimes \vec{v}_1] \vec{n} dS^* \rangle = \frac{1}{3\pi\rho_0 c^2} \langle q'^2 \rangle M \vec{e}_{x^*}. \quad (4.87)$$

Terme de translation de la source Le second terme dû au déplacement de la source S_∞ est :

$$\begin{aligned} \langle \iint_{S_\infty} (\vec{u} \cdot \vec{n}_\infty) \rho_1 \vec{v}_1 dS^* \rangle &= \\ \frac{M}{\rho_0 c^2} \langle \iint_{S_\infty} \left(\frac{q'(t - R_2/c)}{4\pi r_\infty} \right)^2 (1 + M \cos \theta^*) (\cos \theta^* + M) \cos \theta^* r_\infty^2 \sin \theta^* d\theta^* d\varphi^* \rangle \vec{e}_{x^*}, \end{aligned} \quad (4.88)$$

comme précédemment :

$$\begin{aligned} \langle \iint_{S_\infty} (\vec{u} \cdot \vec{n}_\infty) \rho_1 \vec{v}_1 dS^* \rangle &= \\ \frac{M \langle q'^2 \rangle}{8\pi\rho_0 c^2} \int_0^\pi (1 + M \cos \theta^*) (\cos \theta^* + M) \cos \theta^* \sin \theta^* d\theta^* \vec{e}_{x^*}. \end{aligned} \quad (4.89)$$

Au premier ordre, la dernière intégrale est égale à $2/3$, de telle sorte qu'il ne reste à la fin que :

$$\langle \iint_{S_\infty} (\vec{u} \cdot \vec{n}_\infty) \rho_1 \vec{v}_1 dS^* \rangle = \frac{M \langle q'^2 \rangle}{12\pi\rho_0 c^2}. \quad (4.90)$$

Force de rayonnement Finalement l'expression de la moyenne temporelle de la source est la suivante :

$$\langle \vec{F}_{\text{rad}} \rangle = -\frac{\langle q'^2 \rangle M}{4\pi\rho_0 c^2} \vec{e}_{x^*}. \quad (4.91)$$

On remarque que $\langle \vec{F}_{\text{rad}} \rangle \cdot \vec{u} < 0$, ce qui signifie que la force freine la bulle.

4.4.3 Ordres de grandeurs pour une bulle

Afin de déterminer si cette force de freinage est mesurable et significative, on compare son amplitude à celle de la force de traînée visqueuse. D'une part la norme de la pression de radiation vaut :

$$|\langle \vec{F}_{\text{rad}} \rangle| = \frac{u}{4\pi\rho_0 c^3} \langle q'^2 \rangle. \quad (4.92)$$

D'autre part, celle de la force de traînée visqueuse vaut :

$$|\vec{F}_C| = C\pi\eta Ru, \quad (4.93)$$

avec η la viscosité du liquide et C un coefficient de traînée qui dépend de la nature de l'écoulement. À petit nombre de Reynolds, on a $C = 4$ pour un liquide pur et $C = 6$ pour un liquide pollué [140], à haut nombre de Reynolds, quand la bulle n'est pas déformée $C = 12$ [137]. Pour comparer ces forces, on estime le flux de masse q qui correspond au produit de la surface moyenne de la bulle par $4\pi R^2$, de sa masse volumique ρ_0 , de l'amplitude des oscillations αR (on suppose $\alpha \simeq 0.5$ ce qui est accessible à la résonance) et de la pulsation. On a donc :

$$q \simeq 4\pi R^2 \rho_0 \alpha R \frac{1}{R} \sqrt{\frac{3\gamma p_0}{\rho_0}}, \quad (4.94)$$

avec γ le rapport des capacités calorifiques du gaz considéré, on obtient ensuite :

$$q' \simeq q\omega \simeq 12\pi\gamma p_0 \alpha R, \quad (4.95)$$

puis :

$$\langle q'^2 \rangle \simeq 72\pi^2 \gamma^2 p_0^2 \alpha^2 R^2. \quad (4.96)$$

Le rapport des forces vaut finalement :

$$\frac{|\langle \vec{F}_{\text{rad}} \rangle|}{|\vec{F}_C|} = \frac{\langle q'^2 \rangle}{4C\pi^2\eta\rho_0 Rc^3} = \frac{18\gamma^2 p_0^2 \alpha^2 R}{C\eta\rho_0 c^3}. \quad (4.97)$$

On estime ce rapport en fonction du rayon de la bulle pour deux fluides différents :

Eau $\rho_0 = 1 \times 10^3 \text{ kg m}^{-3}$, $\eta = 1 \times 10^{-3} \text{ Pa s}$, $c = 1,5 \times 10^3 \text{ m s}^{-1}$, $\gamma \sim 1,4$, $p_0 = 1 \times 10^5 \text{ Pa}$,
avec $\alpha \sim 0,5$ on a :

$$\frac{9 \times 1,4^2 \times 10^{10} \times 0,5^2}{2 \times 10^{-3} \times 10^3 \times 1,5^3 \times 10^9} R \simeq 7R.$$

Azote liquide ($T \simeq 77 \text{ K}$) $\rho_0 = 8 \times 10^2 \text{ kg m}^{-3}$, $\eta = 2 \times 10^{-4} \text{ Pa s}$, $c = 8 \times 10^2 \text{ m s}^{-1}$,
 $\gamma \sim 1$, $p_0 = 1 \times 10^5 \text{ Pa}$, avec $\alpha \sim 0,5$ on a :

$$\frac{9 \times 1^2 \times 10^{10} \times 0,5^2}{2 \times 2 \times 10^{-4} \times 8 \times 10^2 \times 8^3 \times 10^6} R \simeq 140R.$$

L'effet du freinage par la pression de radiation est donc petit devant celui de la trainée visqueuse pour une bulle millimétrique dans l'eau mais devient significatif dans l'azote liquide dont la viscosité est plus faible.

4.5 Conclusion et perspectives

On a montré qu'une bulle en translation et dont on excite un mode monopolaire crée un champ acoustique asymétrique. Celui-ci exerce en retour sur la bulle une force de freinage proportionnelle à sa vitesse de translation et au carré de l'amplitude de son oscillation. Cette force reste néanmoins de faible intensité dans l'eau, ce qui rend délicat de mettre en évidence expérimentalement son existence. Elle devient en revanche significative dans l'azote liquide.

Ce premier calcul de la pression de radiation auto-induite par le mode monopolaire d'une bulle est prometteur. Nous avons de nombreuses pistes pour poursuivre ce travail : l'étude de modes d'ordres supérieurs ou d'une source différente d'une bulle pourraient permettre d'accéder à des forces de plus grande

amplitude et/ou de propulsion en ne restreignant pas exclusivement au régime des grandes longueurs d'onde.

Bibliographie du présent chapitre

- [74] G PRABHUDESAI et al. « Nonspherical armoured bubble vibration ». In : *Soft matter* 13.21 (2017), p. 3879-3884.
- [114] Milton S PLESSET. « The dynamics of cavitation bubbles ». In : (1949).
- [115] Lord RAYLEIGH. « VIII. On the pressure developed in a liquid during the collapse of a spherical cavity ». In : *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science* 34.200 (1917), p. 94-98.
- [116] M. Minnaert Sc.D. « XVI. On musical air-bubbles and the sounds of running water ». In : *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science* 16.104 (1933), p. 235-248.
- [117] Philip M. MORSE et K. Uno INGARD. *Theoretical Acoustics*. Princeton University Press, 1986.
- [118] Vilhelm BJERKNES. *Fields of force : supplementary lectures, applications to meteorology; a course of lectures in mathematical physics delivered December 1 to 23, 1905*. 1. Columbia University Press, 1906.
- [119] V.F. BJERKNES. *Fields of force*. New York : Columbia University Press, 1906.
- [120] F.G. BLAKE. « Bjerknes forces in stationary sound fields ». In : *J. Acoust. Soc. Am.* 21.5 (1949), p. 551.
- [121] A. ELLER. « Force on a Bubble in a Standing Acoustic Wave ». In : *J. Acoust. Soc. Am.* 43 (1968), p. 170-171.
- [122] L.A. CRUM. « Bjerknes forces on bubbles in a stationary sound field ». In : *J. Acoust. Soc. Am.* 57 (1975), p. 1363.
- [123] L. RAYLEIGH. « On the pressure of vibration ». In : *Philos. Mag.* 3 (1902), p. 338-346.
- [124] L. RAYLEIGH. « On the momentum and pressure of gaseous vibrations, and on the connection with the virial theorem ». In : *Philos. Mag.* 10 (1905), p. 366-374.
- [125] P. BIQUARD. « Les ondes ultra-sonores ». In : *Rev. D'Acous.* 1 (1932), p. 93-109.
- [126] P. BIQUARD. « Les ondes ultra-sonores II ». In : *Rev. D'Acous.* 1 (1932), p. 315-355.
- [127] Lord RAYLEIGH et al. « On the capillary phenomena of jets ». In : *Proc. R. Soc. London* 29.196-199 (1879), p. 71-97.

- [128] H LAMB. « Hydrodynamics. -Cambridge University Press, 1932 ». In : *Burnham, DC and Hallock, JN : Chicago Monostatic Acoustic Vortex Sensing System 4* (1945), p. 395-411.
- [129] Newton GAINES. « A magnetostriction oscillator producing intense audible sound and some effects obtained ». In : *Physics* 3.5 (1932), p. 209-229.
- [130] P.G. SAFFMAN. « The self-propulsion of a deformable body in a perfect fluid ». In : *J. Fluid Mech.* 28 (1967), p. 385-389.
- [131] T.B. BENJAMIN et A.T. ELLIS. « Self-propulsion of asymmetrically vibrating bubbles ». In : *J. Fluid Mech.* 212 (1990), p. 65-80.
- [132] C.C. MEI et X. ZHOU. « Parametric resonance of a spherical bubble ». In : *J. Fluid Mech.* 229 (1991), p. 29-50.
- [133] Z.C. FENG et L.G. LEAL. « Translational instability of a bubble undergoing shape oscillations ». In : *Phys. Fluids* 7 (1995), p. 1325-1336.
- [134] A.A. DOINIKOV. « Translation motion of a bubble undergoing shape oscillations ». In : *J. Fluid Mech.* 501 (2004), p. 1-24.
- [135] T. WATANABE et Y. KUKITA. « Translation and radial motions of a bubble in an acoustic standing wave field ». In : *Phys. Fluids A* 5 (1993), p. 2682-2688.
- [136] A.A. DOINIKOV. « Translation motion of a spherical bubble in an acoustic standing wave of high intensity ». In : *Phys. Fluids* 14 (2002), p. 1420-1425.
- [137] DW MOORE. « The boundary layer on a spherical gas bubble ». In : *Journal of Fluid Mechanics* 16.2 (1963), p. 161-176.
- [138] J. MAGNAUDET et D. LEGENDRE. « The viscous drag force on a spherical bubble with a time-dependant radius ». In : *Phys. Fluids* 10 (1998), p. 550-554.
- [139] Michael BAUDOIN et J-L THOMAS. « Acoustic tweezers for particle and fluid micromanipulation ». In : *Annu. Rev. Fluid Mech.* 52 (2020), p. 205-234.
- [140] S. KIM et S. KARILLA. *Microhydrodynamics*. Mineola : Dover Publications, 2005.

Conclusion générale

Dans ce manuscrit, nous avons cherché à fabriquer et étudier le vieillissement de bulles et antibulles armurées. On a présenté dans le premier chapitre comment les propriétés d'une bulle de savon et d'une antibulle sont modifiées par la présence de microparticules adsorbées aux interfaces liquide/gaz. Dans le chapitre 2 on a étudié et contrôlé le vieillissement de bulles armurées. On a montré dans le chapitre 3 que l'on pouvait concevoir des antibulles armurées et contrôler à la fois leur temps de vie et leur ouverture. Dans le chapitre 4 on a calculé la pression de radiation auto-induite par une bulle en translation excitée radialement.

Bulles armurées

Afin d'étudier le vieillissement des bulles armurées on a mis au point un protocole pour fabriquer des bulles armurées de manière simple, rapide et reproductible. On injecte une bulle sous un radeau de particules partiellement mouillantes déposées à la surface d'un mélange eau/glycérol. La bulle qui reste ainsi piégée est ensuite pincée et peut être déposée sur un substrat. Son vieillissement en fonction de sa composition donnée par $\omega_{g,0}$, la fraction massique initiale en glycérol et de l'humidité h est résumé de manière schématique sur la FIGURE 4.3.

Pour une bulle en armure, le drainage est stoppé par les particules entre lesquelles se forment des ponts capillaires tandis que l'évaporation est limitée par le glycérol qui absorbe l'eau présente dans l'air. Ces échanges d'eau sont à l'origine de la variation de masse du film liquide et rationalisé par une équation d'évaporation/absorption :

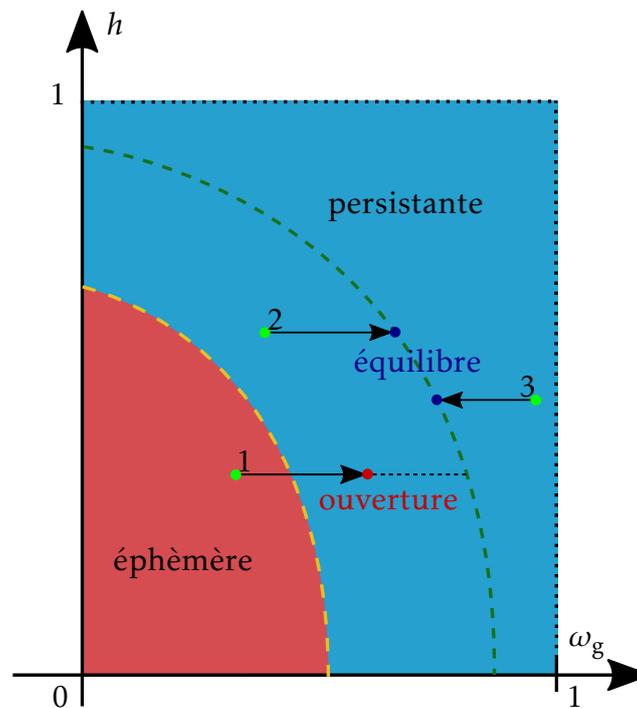


FIGURE 4.3 – Schéma qualitatif du vieillissement d'une bulle armurée en fonction de $\omega_{g,0}$ et h . Une bulle dont l'état initial (point vert) est dans la zone rouge (point 1) contient peu de glycérol, l'évaporation de l'eau entraîne l'augmentation de ω_g symbolisée par la flèche noire. Son ouverture intervient avant que le liquide du film ait atteint l'équilibre évaporation/absorption, la bulle est éphémère. Si l'état initial est dans la zone bleue alors l'équilibre est atteint sur la courbe verte avant que la bulle ne s'ouvre, soit en évaporant de l'eau (point 2), soit en absorbant de l'eau (point 3). La courbe orange qui correspond à la séparation entre les deux zones est prédite par notre modèle d'évaporation absorption.

$$\underbrace{\frac{dm_1}{dt}}_{\text{variation de masse du film}} = \underbrace{k_a \omega_g h}_{\text{absorption}} - \underbrace{k_e (1 - \omega_g)(1 - h)}_{\text{évaporation}}. \quad (4.98)$$

Suivant la concentration initiale en glycérol et l'humidité ambiante, l'évaporation et l'absorption font varier ω_g jusqu'à ce que l'équilibre soit atteint. Si celui-ci est atteint sans amincir le film au point de provoquer l'ouverture de la bulle, alors celle-ci est persistante et sa durée de vie peut aller jusqu'à 465 jours. Dans le cas contraire, la bulle s'ouvre après quelques dizaines de minutes.

Ce film liquide composite permet d'envisager la conception à coût réduit de capteurs multi-physiques, permettant notamment une mesure d'humidité.

Perspectives Ces résultats appellent à être complétés par d'autres études visant entre autres à :

- comprendre comment varie la pression interne pendant le vieillissement.
- caractériser les propriétés dynamiques des bulles (élasticité, traînée, ...).
- explorer plus en détail le rôle des particules sur le vieillissement (taille, forme, angle de contact, ...).
- approfondir la modélisation des échanges d'eau à partir de mesures plus précises.
- trouver les causes de l'ouverture des bulles après 465 jours.
- établir les propriétés biologiques du film.

Antibulles armurées

En immergeant une goutte armurée d'un mélange eau/glycérol dans un liquide, celle-ci entraîne un film d'air autour d'elle. On fabrique ainsi une antibulle armurée. L'ajustement de la composition de cette goutte et du volume d'air qui l'entoure permet de contrôler le temps de vie de l'antibulle et le scénario de son ouverture. Ces résultats sont également résumés de manière schématique sur la FIGURE 4.4.

Réduire le volume du film d'air dans l'antibulle pour s'assurer qu'elle coule

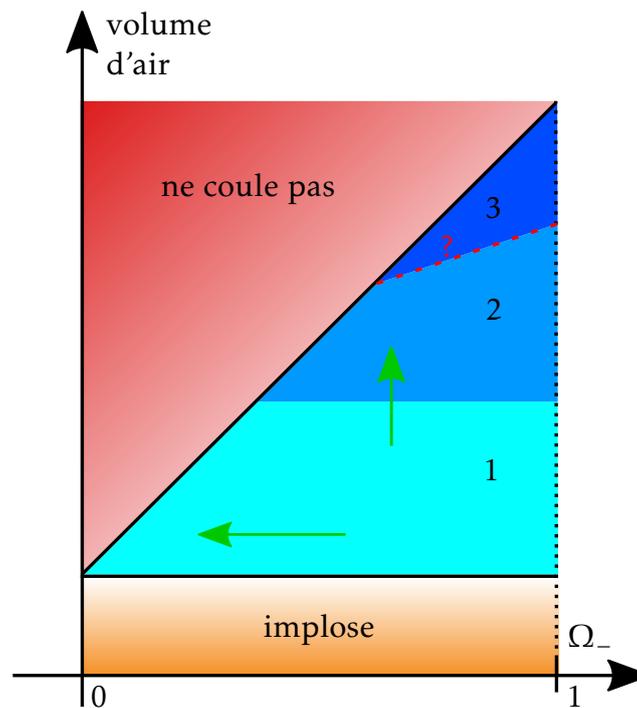


FIGURE 4.4 – Schéma qualitatif de la fabrication, du temps de vie et de la mort des antibulles armurées en fonction de la quantité d'air et de Ω_- . Plus Ω_- est grand, moins il faut retirer d'air pour pouvoir la faire couler (zone rouge). À l'inverse, si on essaie d'en retirer trop, l'antibulle implose (zone orange). La quantité d'air détermine également le scénario d'ouverture 1 et 2, la forme de la frontière entre les scénarios 2 et 3 n'est pas établie. L'évolution du temps de vie est représentée avec les flèches vertes, il augmente quand Ω_- diminue et du scénario 1 au 2.

permet, lors de son ouverture, que l'air remonte en emportant les particules hydrophobes. Si on enlève cette fois un volume d'air de telle façon à être juste au-dessus du seuil au-dessous duquel on ferait imploser l'antibulle, l'armure reste au fond de la cuve lors de l'ouverture.

Ajouter du glycérol au liquide encapsulé provoque son gonflement par absorption d'eau. Plus la différence de concentration en glycérol des liquides interne et externe est élevée plus le gonflement est rapide. On obtient alors des temps de vie de quelques minutes à plusieurs dizaines d'heures. On rationalise ces échanges d'eau à l'aide du modèle précédent que l'on adapte à ce système. Dans le cas où les compositions internes et externes sont identiques, les antibulles peuvent rester stables jusqu'à 85 jours.

Ces antibulles robustes laissent envisager de nombreuses applications liées par exemple à la livraison localisée d'un liquide dans un autre avec évacuation des déchets.

Perspectives Ces résultats sont prometteurs ; autres les applications évoquées, certaines questions physiques restent en suspens, parmi lesquelles :

- l'influence des propriétés des particules (taille, forme, angle de contact...).
- les mécanismes de limitation de la dissolution du film d'air.
- la forme des écoulements autour de l'antibulle pendant son gonflement.
- un approfondissement du modèle d'échange d'eau.
- l'étude de la dynamique d'une antibulle en translation ou en vibration.
- les causes de l'ouverture des antibulles intactes plusieurs mois.

Pression de radiation acoustique auto-induite

Une bulle qui oscille radialement émet des ondes acoustique sphériques. Quand celle-ci est en translation, ce champ est asymétrisé par effet Doppler. Il rétroagit alors sur la bulle en induisant une pression de radiation. Quand la vitesse de translation de la bulle est petite devant celle du son alors cette force a l'expression suivante :

$$\langle \vec{F}_{\text{rad}} \rangle = -\frac{\langle q'^2 \rangle M}{12\pi\rho_0 c^2} \vec{e}_{x^*}. \quad (4.99)$$

Cette pression de radiation, proportionnelle à la vitesse de la source freine donc la bulle. Son amplitude est faible devant celle de la trainée visqueuse exercée par le fluide sur la bulle.

Perspectives Ce premier résultat est encourageant ; l'exploration de modes d'ordre supérieur, de régimes de courtes longueurs d'onde ou d'autres sources acoustiques est une piste prometteuse pour trouver des configurations où la force est propulsive ; ce qui permettrait d'avoir une bulle surfant sur son propre champ.

Les apports de cette thèse appellent à la formulation de nombreuses nouvelles questions ; ces dernières sont (j'en suis sûr) la promesse d'expériences fructueuses amenant à beaux résultats physiques.

Bibliographie

- [1] J.H. WEIJS et al. « Origin of line tension for a Lennard-Jones nanodroplet ». In : *Physics of Fluids* 23.2 (2011).
- [2] A. MARCHAND et al. « Why is surface tension a force parallel to the interface? » In : *American Journal of Physics* 79.10 (2011), p. 999-1008.
- [3] Henrik BRUUS. *Theoretical microfluidics*. T. 18. Oxford university press, 2007.
- [4] Pierre Simon marquis de LAPLACE. *Traité de mécanique céleste-Supplément : Théorie de l'action capillaire*. T. X. Crapelet, 1806.
- [5] P.G. de GENNES, F. BROCHARD-WYART et D. QUÉRÉ. *Gouttes, bulles, perles et ondes*. Belin, 2005.
- [6] W.N. Bond M.A. D.Sc. F.INST.P. et Dorothy A. Newton B.Sc. « LXXXII. Bubbles, drops, and Stokes' law. (Paper 2) ». In : *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science* 5.30 (1928), p. 794-800.
- [7] Miguel A. C. TEIXEIRA et al. « What is the Shape of an Air Bubble on a Liquid Surface? » In : *Langmuir* 31.51 (2015), p. 13708-13717.
- [8] G. DEBRÉGEAS, P.-G. de GENNES et F. BROCHARD-WYART. « The Life and Death of "Bare" Viscous Bubbles ». In : *Science* 279.5357 (1998), p. 1704-1707.
- [9] Etienne GUYON, Jean-Pierre HULIN et Luc PETIT. *Hydrodynamique Physique*. 2001.
- [10] E. FÖREL et al. « Coalescence in Two-Dimensional Foams : A Purely Statistical Process Dependent on Film Area ». In : *Phys. Rev. Lett.* 122.8 (fév. 2019).
- [11] Jacob N ISRAELACHVILI. *Intermolecular and surface forces*. 3^e éd. Academic press, 2011.

- [12] Lorène CHAMPOUGNY. « Génération et rupture de films liquides minces ». 2015SACLS221. Thèse de doct. 2015. URL : <http://www.theses.fr/2015SACLS221/document>.
- [13] K.J. MYSELS et K. SHINODA. *S. Frankel Soap Films-Studies on Their Thinning*. 1959.
- [14] L. CHAMPOUGNY et al. « Life and death of not so "bare" bubbles ». In : *Soft Matter* 12.24 (2016), p. 5276-5284.
- [15] L.W. SCHWARTZ et R.V. ROY. « Modeling draining flow in mobile and immobile soap films ». In : *J. Colloid Interf. Sci.* 218.1 (1999), p. 309-323.
- [16] H. LHUISSIER et E. VILLERMAUX. « Bursting bubble aerosols ». In : *J. Fluid Mech.* 696 (2012), p. 5-44.
- [17] L. CHAMPOUGNY et al. « Influence of Evaporation on Soap Film Rupture ». In : *Langmuir* 34.10 (2018), p. 3221-3227.
- [18] T. GILET et al. *How long will a bubble be?* 2007. arXiv : 0709 . 4412 [physics.flu-dyn].
- [19] J. MIGUET et al. « Stability of big surface bubbles : Impact of evaporation and bubble size ». In : *Soft Matter* 16.4 (2020), p. 1082-1090.
- [20] S POULAIN et L BOUROUIBA. « Biosurfactants change the thinning of contaminated bubbles at bacteria-laden water interfaces ». In : *Physical review letters* 121.20 (2018), p. 204502.
- [21] B. DOLLET et F. BOULOGNE. « Natural convection above circular disks of evaporating liquids ». In : *Phys. Rev. Fluids* 2 (5 mai 2017), p. 053501.
- [22] William HENRY. « III. Experiments on the quantity of gases absorbed by water, at different temperatures, and under different pressures ». In : *Philosophical Transactions of the Royal Society of London* 93 (1803), p. 29-274.
- [23] HM PRINCEN et SG MASON. « The permeability of soap films to gases ». In : *Journal of Colloid Science* 20.4 (1965), p. 353-375.
- [24] HM PRINCEN, J Th G OVERBEEK et SG MASON. « The permeability of soap films to gases : II. A simple mechanism of monolayer permeability ». In : *Journal of Colloid and Interface Science* 24.1 (1967), p. 125-130.
- [25] Fumio TAKEMURA et Akira YABE. « Gas dissolution process of spherical rising gas bubbles ». In : *Chemical engineering science* 53.15 (1998), p. 2691-2699.
- [26] VI BARANENKO, AN MUSIENKO et LN FAL'KOVSKII. « Intensity of growth or dissolution of vapor-gas bubbles ». In : *Atomic Energy (New York)* 73.4 (1993), p. 775-779.

- [27] Timothy A SHEDD. « General model for estimating bubble dissolution and droplet evaporation times ». In : *Journal of Micro/Nanolithography, MEMS, and MOEMS* 4.3 (2005), p. 033004.
- [28] A.V. GROSSE. « Soap bubbles : two years old and six centimetres in diameter ». In : *Science* 164 (1969), p. 291-293.
- [29] William HUGHES et Alun R. HUGHES. « Liquid Drops on the Same Liquid Surface ». In : *Nature* 3245.129 (1932), p. 59.
- [30] A TUFAILE et JC SARTORELLI. « Bubble and spherical air shell formation dynamics ». In : *Physical Review E* 66.5 (2002), p. 056204.
- [31] Michiel POSTEMA et al. « Generation of a droplet inside a microbubble with the aid of an ultrasound contrast agent : first result ». In : *Letters in drug design & discovery* 4.1 (2007), p. 74-77.
- [32] Stéphane DORBOLO, Hervé CAPS et Nicolas VANDEWALLE. « Fluid instabilities in the birth and death of antibubbles ». In : *New Journal of Physics* 5.1 (2003), p. 161.
- [33] P. G. KIM et H. A. STONE. « Dynamics of the formation of antibubbles ». In : *EPL (Europhysics Letters)* 83.5 (juill. 2008), p. 54001.
- [34] Lixin BAI et al. « Formation of antibubbles and multilayer antibubbles ». In : *Colloids and Surfaces A : Physicochemical and Engineering Aspects* 509 (2016), p. 334-340.
- [35] Lichun BAI, Jiuchun YAN, Zhijie ZENG et al. « Cinematographic observation of the deformation of an antibubble when a spark-induced cavitation bubble oscillates in its vicinity ». In : *Colloids and Surfaces A : Physicochemical and Engineering Aspects* 592 (2020), p. 124606.
- [36] Youen VITRY et al. « Controlling the lifetime of antibubbles ». In : *Advances in colloid and interface science* 270 (2019), p. 73-86.
- [37] B. SCHEID et al. « Antibubble Dynamics : The Drainage of an Air Film with Viscous Interfaces ». In : *Phys. Rev. Lett.* 109 (26 déc. 2012), p. 264502.
- [38] D BEILHARZ et al. « Antibubbles and fine cylindrical sheets of air ». In : *Journal of fluid mechanics* 779 (2015), p. 87-115.
- [39] Stéphane DORBOLO et al. « Aging of an antibubble ». In : *EPL (Europhysics Letters)* 69.6 (2005), p. 966.
- [40] Benoit SCHEID, Jan ZAWALA et Stéphane DORBOLO. « Gas dissolution in antibubble dynamics ». In : *Soft Matter* 10.36 (2014), p. 7096-7102.
- [41] P Geon KIM et Jerusha VOGEL. « Antibubbles : Factors that affect their stability ». In : *Colloids and Surfaces A : Physicochemical and Engineering Aspects* 289.1-3 (2006), p. 237-244.

- [42] Thomas YOUNG. « III. An essay on the cohesion of fluids ». In : *Philosophical transactions of the royal society of London* 95 (1805), p. 65-87.
- [43] B.P. BINKS. « Particles as surfactants - Similarities and differences ». In : *Curr. Opin. Colloid In.* 7.1-2 (2002), p. 21-41.
- [44] Dominic VELLA et L. MAHADEVAN. « The “Cheerios effect” ». In : *Am. J Phys.* 73.9 (2005), p. 817-825.
- [45] Andrea J LIU et Sidney R NAGEL. « Jamming is not just cool any more ». In : *Nature* 396.6706 (1998), p. 21-22.
- [46] D. VELLA, P. AUSSILLOUS et L. MAHADEVAN. « Elasticity of an interfacial particle raft ». In : *Europhys. Lett.* 68.2 (2004), p. 212-218.
- [47] E. JAMBON-PUILLET, C. JOSSE RAND et S. PROTIÈRE. « Wrinkles, folds, and plasticity in granular rafts ». In : *Phys. Rev. Mater.* 1.4 (2017).
- [48] Seung I.K. et William R.R. « Anomalous Capillary Pressure, Stress, and Stability of Solids-Coated Bubbles ». In : *J. Colloid Interf. Sci.* 213.2 (1999), p. 329-339.
- [49] P. AUSSILLOUS et D. QUÉRÉ. « Liquid marbles ». In : *Nature* 411.6840 (2001), p. 924-927.
- [50] Z. DU et al. « Outstanding Stability of Particle-Stabilized Bubbles ». In : *Langmuir* 19.8 (2003), p. 3106-3108.
- [51] A.B. SUBRAMANIAM et al. « Non-spherical bubbles ». In : *Nature* 438.7070 (2005), p. 930.
- [52] F. ZOUESHTIAGH, M. BAUDOIN et D. GUERRIN. « Capillary tube wetting induced by particles : Towards armoured bubbles tailoring ». In : *Soft Matter* 10.47 (2014), p. 9403-9412.
- [53] E. BORMASHENKO. « Liquid Marbles, Elastic Nonstick Droplets : From Minireactors to Self-Propulsion ». In : *Langmuir* 33.3 (2017), p. 663-669.
- [54] Justin E SILPE et al. « Generation of antibubbles from core-shell double emulsion templates produced by microfluidics ». In : *Langmuir* 29.28 (2013), p. 8782-8787.
- [55] Y. TIMOUNAY, O. PITOIS et F. ROUYER. « Gas Marbles : Much Stronger than Liquid Marbles ». In : *Phys. Rev. Lett.* 118 (22 juin 2017), p. 228001.
- [56] R.E. AVRAMESCU et al. « Liquid Marbles : From Industrial to Medical Applications ». In : *Molecules* 23 (5 mai 2018), p. 1120.
- [57] X. LIN et al. « Influence of water evaporation/absorption on the stability of glycerol-water marbles ». In : *Roy. Soc. Ch. Adv.* 9.59 (2019), p. 34465-34471.

- [58] Y.E. YU, S. KHODAPARAST et H.A. STONE. « Armoring confined bubbles in the flow of colloidal suspensions ». In : *Soft Matter* 13.15 (2017), p. 2857-2865.
- [59] N. TACCOEN et al. « Probing the Mechanical Strength of an Armored Bubble and Its Implication to Particle-Stabilized Foams ». In : *Phys. Rev. X* 6 (1 fév. 2016), p. 011010.
- [60] M. ABKARIAN et al. « Gravity-induced encapsulation of liquids by destabilization of granular rafts ». In : *Nature communications* 4.1 (2013), p. 1-8.
- [61] E. JAMBON-PUILLET, C. JOSSERAND et S. PROTIÈRE. « Drops Floating on Granular Rafts : A Tool for Liquid Transport and Delivery ». In : *Langmuir* 34.15 (2018), p. 4437-4444.
- [62] A.B. SUBRAMANIAM, L. ABKARIAN et H.A. STONE. « Controlled assembly of jammed colloidal shells on fluid droplets ». In : *Nat. Mater.* 4.7 (2005), p. 553-556.
- [63] J. YANG, A. WANG et Q. ZHENG. « Ultra-long lifetime water bubbles stabilized by negative pressure generated between microparticles ». In : *Soft Matter* 13.44 (2017), p. 8202-8208.
- [64] Ilyesse BIHI et al. « Inverse Saffman-Taylor experiments with particles lead to capillarity driven fingering instabilities ». In : *Physical review letters* 117.3 (2016), p. 034501.
- [65] Albert T POORTINGA. « Long-lived antibubbles : stable antibubbles through Pickering stabilization ». In : *Langmuir* 27.6 (2011), p. 2138-2141.
- [66] Quéré D. « Non-sticking drops ». In : *Rep. Prog. Phys.* 68.11 (2005), p. 2495.
- [67] E. BORMASHENKO et al. « Surface tension of liquid marbles ». In : *Colloid. Surface. A* 351.1-3 (2009), p. 78-82.
- [68] P. AUSSILLOUS et D. QUÉRÉ. « Properties of liquid marbles ». In : *P. Roy. Soc. A-Math. Phys.* 462.2067 (2006), p. 973-999.
- [69] Ugur CENGİZ et H. Yildirim ERBİL. « The lifetime of floating liquid marbles : the influence of particle size and effective surface tension ». In : *Soft Matter* 9 (37 2013), p. 8980-8991.
- [70] G. LAGUBEAU, A. RESCAGLIO et F. MELO. « Armoring a droplet : Soft jamming of a dense granular interface ». In : *Phys. Rev. E* 90 (3 sept. 2014), p. 030201.

- [71] B. LABORIE et al. « How coatings with hydrophobic particles may change the drying of water droplets : Incompressible surface versus porous media effects ». In : *Soft Matter* 9.19 (2013), p. 4822-4830.
- [72] O. PITOIS, M. BUISSON et X. CHATEAU. « On the collapse pressure of armored bubbles and drops ». In : *Eur. Phys. J. E* 38.5 (mai 2015), p. 48.
- [73] Cécile MONTEUX et al. « Determining the mechanical response of particle-laden fluid interfaces using surface pressure isotherms and bulk pressure measurements of droplets ». In : *Phys. Chem. Chem. Phys.* 9 (48 2007), p. 6344-6350.
- [74] G PRABHUDESAI et al. « Nonspherical armoured bubble vibration ». In : *Soft matter* 13.21 (2017), p. 3879-3884.
- [75] M. ABKARIAN et al. « Dissolution Arrest and Stability of Particle-Covered Bubbles ». In : *Phys. Rev. Lett.* 99 (18 oct. 2007), p. 188301.
- [76] Nicolaas P KRUYT et O MILLET. « An analytical theory for the capillary bridge force between spheres ». In : *Journal of fluid mechanics* 812 (2017), p. 129-151.
- [77] Peter A KRALCHEVSKY et Nikolai D DENKOV. « Capillary forces and structuring in layers of colloid particles ». In : *Current opinion in colloid & interface science* 6.4 (2001), p. 383-401.
- [78] Peter A KRALCHEVSKY et Kuniaki NAGAYAMA. « Capillary interactions between particles bound to interfaces, liquid films and biomembranes ». In : *Advances in colloid and interface science* 85.2-3 (2000), p. 145-192.
- [79] Y. TIMOUNAY et al. « Low gas permeability of particulate films slows down the aging of gas marbles ». In : *Soft Matter* 13 (42 2017), p. 7717-7720.
- [80] O. PITOIS et Rouyer F. « Rheology of particulate rafts, films, and foams ». In : *Curr. Opin. Colloid In.* 43 (2019), p. 125-137.
- [81] Junfei TIAN et al. « Liquid marble for gas sensing ». In : *Chemical Communications* 46.26 (2010), p. 4734-4736.
- [82] Pritam Kumar Roy et al. « Liquid marble-induced dewetting ». In : *The Journal of Physical Chemistry C* 124.17 (2020), p. 9345-9349.
- [83] Pritam Kumar Roy et al. « Soft lithography with liquid marbles ». In : *Colloids and Surfaces A : Physicochemical and Engineering Aspects* 607 (2020), p. 125488.
- [84] E.G. SCHUTT et al. « Injectable Microbubbles as Contrast Agents for Diagnostic Ultrasound Imaging : The Key Role of Perfluorochemicals ». In : *Angew. Chem. Int. Ed.* 42.28 (2003), p. 3218-3235.

- [85] Angus PR JOHNSTON et al. « Layer-by-layer engineered capsules and their applications ». In : *Current opinion in colloid & interface science* 11.4 (2006), p. 203-209.
- [86] Y. ZHAO et al. « Magnetic liquid marbles : Manipulation of liquid droplets using highly hydrophobic Fe₃O₄ nanoparticles ». In : *Adv. Mater.* 22.6 (2010), p. 707-710.
- [87] Damien DUPIN, Steven P ARMES et Syuji FUJII. « Stimulus-responsive liquid marbles ». In : *Journal of the American Chemical Society* 131.15 (2009), p. 5386-5387.
- [88] W RAMSDEN. « Separation of solids in the surface-layers of solutions and 'suspensions' (observations on surface-membranes, bubbles, emulsions, and mechanical coagulation).—Preliminary account ». In : *Proceedings of the royal Society of London* 72.477-486 (1904), p. 156-164.
- [89] Spencer Umfreville PICKERING. « Cxcvi.—emulsions ». In : *Journal of the Chemical Society, Transactions* 91 (1907), p. 2001-2021.
- [90] Chris G.J. BISPERINK, A.D. RONTELTAP et A. PRINS. « Bubble-size distribution in foams. » In : *Adv. Colloid Interface Sci.* 38 (1992) 13-32. (jan. 1992).
- [91] A BRITAN et al. « The effect of fine particles on the drainage and coarsening of foam ». In : *Colloids and Surfaces A : Physicochemical and Engineering Aspects* 344.1-3 (2009), p. 15-23.
- [92] U.T. GONZENBACH et al. « Ultrastable particle-stabilized foams ». In : *Angew. Chem. Int. Ed.* 45.21 (2006), p. 3526-3530.
- [93] Emmanuelle RIO et al. « Unusually stable liquid foams ». In : *Advances in colloid and interface science* 205 (2014), p. 74-86.
- [94] A. STOCCO et al. « Aqueous foams stabilized solely by particles ». In : *Soft Matter* 7.4 (2011), p. 1260-1267.
- [95] Armando MAESTRO et al. « Foams stabilised by mixtures of nanoparticles and oppositely charged surfactants : relationship between bubble shrinkage and foam coarsening ». In : *Soft matter* 10.36 (2014), p. 6975-6983.
- [96] B.P. BINKS et R. MURAKAMI. « Phase inversion of particle-stabilized materials from foams to dry water ». In : *Nat. Mater.* 5.11 (2006), p. 865-869.
- [97] Brent S. MURRAY et Rammile ETTELAIE. « Foam stability : proteins and nanoparticles ». In : *Curr. Opin. Colloid In.* 9.5 (2004), p. 314-320. ISSN : 1359-0294.
- [98] B. GIBBS et al. « Encapsulation in the food industry : a review ». In : *Int. J. Food Sci. Nut.* 50.3 (1999), p. 213-224.

- [99] Deepika VENKATARAMANI, Ana TSULAIA et Samiul AMIN. « Fundamentals and applications of particle stabilized emulsions in cosmetic formulations ». In : *Advances in Colloid and Interface Science* 283 (2020), p. 102234.
- [100] Aymeric ROUX, Alexis DUCHESNE et Michael BAUDOIN. « Everlasting bubbles and liquid films resisting drainage, evaporation, and nuclei-induced bursting ». In : *Phys. Rev. Fluids* 7 (1 jan. 2022), p. L011601.
- [101] Koichi TAKAMURA, Herbert FISCHER et Norman R. MORROW. « Physical properties of aqueous glycerol solutions ». In : *Journal of Petroleum Science and Engineering* 98-99 (2012), p. 50-60.
- [102] *Glycérol*. 2022. URL : <https://fr.wikipedia.org/wiki/Glyc%C3%A9rol>.
- [103] Yanlong GU et François JÉRÔME. « Glycerol as a sustainable solvent for green chemistry ». In : *Green Chemistry* 12.7 (2010), p. 1127-1138.
- [104] G. D'ERRICO et al. « Diffusion coefficients for the binary system glycerol + water at 25 °C. a velocity correlation study ». In : *J. Chem. Eng. Data* 49.6 (2004), p. 1665-1670.
- [105] C. CHEN et al. « Hydrogen bonding analysis of glycerol aqueous solutions : A molecular dynamics simulation study ». In : *J Mol. Liq* 146 (2009), p. 23-28.
- [106] Glycerine Producers' ASSOCIATION. *Physical Properties of Glycerine and Its Solutions*. Glycerine Producers' Association, 1963.
- [107] Michiel POSTEMA et al. « Harmonic response from microscopic antibubbles ». In : *Applied Acoustics* 137 (2018), p. 148-150.
- [108] S KOTOPOULISA et al. « Acoustically active antibubbles ». In : *Dynamics* 2 (2015), p. 9.
- [109] Justin E. SILPE et David W. McGRAIL. « Magnetic antibubbles : Formation and control of magnetic macroemulsions for fluid transport applications ». In : *Journal of Applied Physics* 113.17 (2013), 17B304.
- [110] Ran PELEG et al. « The magic sand mystery ». In : *Science in School* 32 (2015).
- [111] David P ROBSON. « Magic sand ». In : *ChemMatters Chemistry, April* (1994), p. 8-9.
- [112] Yanlian LEI et al. « Engineering gate dielectric surface properties for enhanced polymer field-effect transistor performance ». In : *J. Mater. Chem. C* 3 (nov. 2015).

- [113] P.T. TSILINGIRIS. « Thermophysical and transport properties of humid air at temperature range between 0 and 100 °C ». In : *Energ. Convers. Manage.* 49.5 (2008), p. 1098-1110.
- [114] Milton S PLESSET. « The dynamics of cavitation bubbles ». In : (1949).
- [115] Lord RAYLEIGH. « VIII. On the pressure developed in a liquid during the collapse of a spherical cavity ». In : *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science* 34.200 (1917), p. 94-98.
- [116] M. Minnaert Sc.D. « XVI. On musical air-bubbles and the sounds of running water ». In : *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science* 16.104 (1933), p. 235-248.
- [117] Philip M. MORSE et K. Uno INGARD. *Theoretical Acoustics*. Princeton University Press, 1986.
- [118] Vilhelm BJERKNES. *Fields of force : supplementary lectures, applications to meteorology; a course of lectures in mathematical physics delivered December 1 to 23, 1905*. 1. Columbia University Press, 1906.
- [119] V.F. BJERKNES. *Fields of force*. New York : Columbia University Press, 1906.
- [120] F.G. BLAKE. « Bjerknes forces in stationary sound fields ». In : *J. Acoust. Soc. Am.* 21.5 (1949), p. 551.
- [121] A. ELLER. « Force on a Bubble in a Standing Acoustic Wave ». In : *J. Acoust. Soc. Am.* 43 (1968), p. 170-171.
- [122] L.A. CRUM. « Bjerknes forces on bubbles in a stationary sound field ». In : *J. Acoust. Soc. Am.* 57 (1975), p. 1363.
- [123] L. RAYLEIGH. « On the pressure of vibration ». In : *Philos. Mag.* 3 (1902), p. 338-346.
- [124] L. RAYLEIGH. « On the momentum and pressure of gaseous vibrations, and on the connection with the virial theorem ». In : *Philos. Mag.* 10 (1905), p. 366-374.
- [125] P. BIQUARD. « Les ondes ultra-sonores ». In : *Rev. D'Acous.* 1 (1932), p. 93-109.
- [126] P. BIQUARD. « Les ondes ultra-sonores II ». In : *Rev. D'Acous.* 1 (1932), p. 315-355.
- [127] Lord RAYLEIGH et al. « On the capillary phenomena of jets ». In : *Proc. R. Soc. London* 29.196-199 (1879), p. 71-97.
- [128] H LAMB. « Hydrodynamics. -Cambridge University Press, 1932 ». In : *Burnham, DC and Hallock, JN : Chicago Monostatic Acoustic Vortex Sensing System 4* (1945), p. 395-411.

- [129] Newton GAINES. « A magnetostriction oscillator producing intense audible sound and some effects obtained ». In : *Physics* 3.5 (1932), p. 209-229.
- [130] P.G. SAFFMAN. « The self-propulsion of a deformable body in a perfect fluid ». In : *J. Fluid Mech.* 28 (1967), p. 385-389.
- [131] T.B. BENJAMIN et A.T. ELLIS. « Self-propulsion of asymmetrically vibrating bubbles ». In : *J. Fluid Mech.* 212 (1990), p. 65-80.
- [132] C.C. MEI et X. ZHOU. « Parametric resonance of a spherical bubble ». In : *J. Fluid Mech.* 229 (1991), p. 29-50.
- [133] Z.C. FENG et L.G. LEAL. « Translational instability of a bubble undergoing shape oscillations ». In : *Phys. Fluids* 7 (1995), p. 1325-1336.
- [134] A.A. DOINIKOV. « Translation motion of a bubble undergoing shape oscillations ». In : *J. Fluid Mech.* 501 (2004), p. 1-24.
- [135] T. WATANABE et Y. KUKITA. « Translation and radial motions of a bubble in an acoustic standing wave field ». In : *Phys. Fluids A* 5 (1993), p. 2682-2688.
- [136] A.A. DOINIKOV. « Translation motion of a spherical bubble in an acoustic standing wave of high intensity ». In : *Phys. Fluids* 14 (2002), p. 1420-1425.
- [137] DW MOORE. « The boundary layer on a spherical gas bubble ». In : *Journal of Fluid Mechanics* 16.2 (1963), p. 161-176.
- [138] J. MAGNAUDET et D. LEGENDRE. « The viscous drag force on a spherical bubble with a time-dependant radius ». In : *Phys. Fluids* 10 (1998), p. 550-554.
- [139] Michael BAUDOIN et J-L THOMAS. « Acoustic tweezers for particle and fluid micromanipulation ». In : *Annu. Rev. Fluid Mech.* 52 (2020), p. 205-234.
- [140] S. KIM et S. KARILLA. *Microhydrodynamics*. Mineola : Dover Publications, 2005.

Saut de pression à une interface quelconque

On a déjà vu que la pression de Laplace dans une goutte de rayon R s'écrit $2\gamma/R$ (voir 1.1.2), où γ est la tension de surface entre le liquide et le gaz qui la compose. On montre ici comment calculer ce saut de pression dans le cas d'une interface de forme quelconque.

A.1 Courbure

Prenons l'exemple d'une courbe de \mathbb{R}^2 pour commencer. On comprend intuitivement que sa courbure en un point est d'autant plus élevée que celle-ci « tourne » rapidement au voisinage immédiat de ce point. La courbure peut être définie mathématiquement grâce à la notion de *cercle osculateur*. En un point de la courbe, celui-ci correspond au cercle tangent à la courbe qui épouse le mieux sa forme en ce point (voir FIGURE A.1). Le rayon de ce cercle est appelé *rayon de courbure* de la courbe en ce point et son inverse est appelée courbure.

Dans le cas d'une surface de \mathbb{R}^3 , la notion précédente doit être généralisée. On considère un plan contenant la normale à la surface au point considéré, l'intersection de celui-ci avec la surface est une courbe de \mathbb{R}^2 . On peut donc définir son rayon de courbure R (de manière algébrique). La rotation de ce plan autour de la normale permet alors d'obtenir les valeurs extrémales que prend le rayon de courbure et que l'on appelle *rayons de courbure principaux* R_1 et R_2 (voir FIGURE A.2).

On définit la courbure totale comme la somme des inverse des rayons de

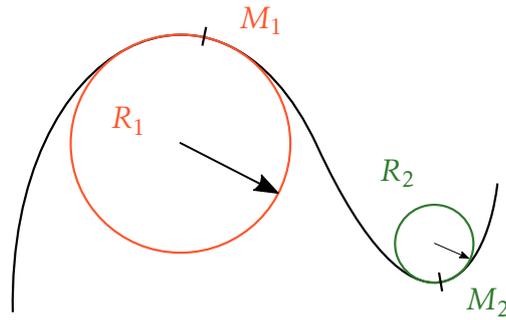


FIGURE A.1 – On peut définir en un point d’une courbe régulière de \mathbb{R}^2 un cercle osculateur, tangent à la courbe en ce point. Sur ce schéma, on représente les points M_1 et M_2 , les cercles osculateurs, de rayons respectifs R_1 et R_2 .

courbures principaux :

$$\mathcal{C} = \frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2}. \quad (\text{A.1})$$

A.2 Pression de Laplace

Revenons au problème physique. On considère un élément de surface infinitésimal à une interface dont la tension est γ . Les rayons de courbure principaux sont R_1 et R_2 , l’élément de surface a des dimensions dans les plans principaux s_1 et s_2 et donc une aire $\sigma = s_1 s_2$.

En déformant cette surface dans la direction normale *via* un petit déplacement δ , les dimensions de l’élément de surface sont changées respectivement de $s_1 \delta / R_1$ et $s_2 \delta / R_2$, si bien que son aire se trouve modifiée d’une quantité :

$$d\sigma = \sigma \delta \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right) = \sigma \delta \mathcal{C}, \quad (\text{A.2})$$

où \mathcal{C} est la courbure totale de l’interface. Cette augmentation virtuelle exige un travail δW :

$$\delta W = \gamma d\sigma - \sigma \delta \Delta p, \quad (\text{A.3})$$

où Δp correspond au saut de pression de part et d’autre de l’interface. Finalement, on applique le principe des travaux virtuels, d’après lequel $\delta W = 0$ pour obtenir :

$$\Delta p = \gamma \mathcal{C} \quad (\text{A.4})$$

Le saut de pression à une interface quelconque est donc donné par le produit de la tension de surface par la courbure totale de l’interface.

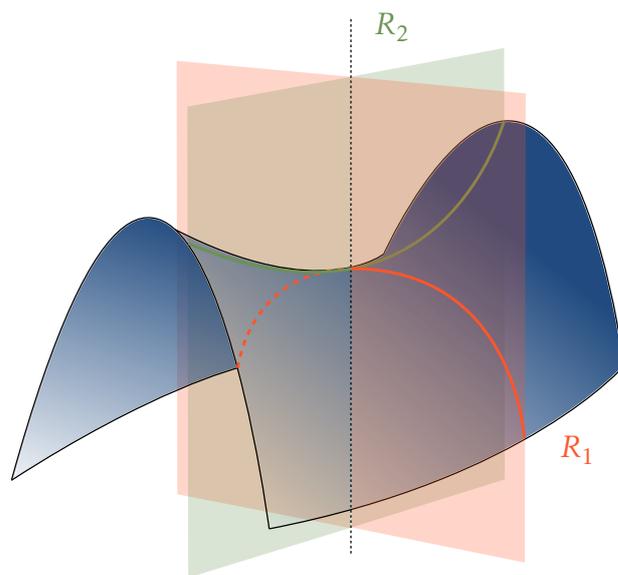


FIGURE A.2 – On peut définir en un point d'une surface régulière de \mathbb{R}^3 deux rayons de courbure principaux qui correspondent aux valeurs extrémales du rayon de courbure en ce point. Sur ce schéma les plans principaux sont en rouge et en vert. L'intersection des cercles osculateurs avec la surface est représentée en trait plein.

Contraintes à une interface

Cette annexe est largement inspirée du premier chapitre de la thèse de Lorène Champougny [12].

B.1 Contrainte mécanique à une interface

La présence d'écoulement de part et d'autre d'une interface entraîne l'apparition de contraintes qui s'exercent sur celle-ci. Si l'interface est considérée comme étant « libre », alors on y écrit simplement la continuité de la contrainte :

$$(\bar{\sigma}_2 - \bar{\sigma}_1) \vec{n} = \vec{0}, \quad (\text{B.1})$$

où $\bar{\sigma}_i$ est le tenseur des contraintes dans la phase i tandis que \vec{n} est le vecteur normal à l'interface orienté de la phase 1 à la phase 2. Pour des fluides newtoniens, le tenseur des contraintes prend la forme suivante :

$$\bar{\sigma}_i = -p_i \bar{I} + 2\eta_i \bar{D}, \quad (\text{B.2})$$

où p_i est la pression dans la phase i , η_i est la viscosité dynamique, \bar{I} est le tenseur identité et \bar{D} est le tenseur des taux de déformation.

La prise en compte des propriétés « rhéologiques » de l'interface se fait en ajoutant un terme de contrainte surfacique $\bar{\sigma}_s$:

$$(\bar{\sigma}_2 - \bar{\sigma}_1) \vec{n} + \vec{\nabla}_s \bar{\sigma}_s = \vec{0}, \quad (\text{B.3})$$

où $\vec{\nabla}_s = \vec{\nabla} \bar{I}_s$ est la projection du gradient sur le plan tangent à l'interface.

Si le liquide est pur, la contrainte interfaciale est due exclusivement à la tension de surface $\bar{\sigma}_s = \gamma \bar{I}_s$, dans ce cas la projection normale de l'équation

précédente donne ¹ à l'équilibre :

$$p_2 - p_1 = \gamma \mathcal{C}. \quad (\text{B.4})$$

On retrouve dans ce cas la loi de Laplace (voir ANNEXE A).

B.2 Viscoélasticité d'une interface

Hors équilibre, les interactions entre les surfactants sont à l'origine d'une résistance à la déformation de l'interface. Cet effet peut être pris en compte *via* une contribution viscoélastique ajoutée au tenseur des contraintes $\bar{\bar{\sigma}}_{ve}$. En première approximation (quand la concentration des surfactants est faible) l'interface a une rhéologie newtonienne, la contribution visqueuse est alors donnée par le tenseur de Boussinesq-Scriven :

$$\bar{\bar{\sigma}}_{BS} = (\kappa_s - \mu_s) (\text{Tr} \bar{\bar{D}}_s) \bar{\bar{I}}_s + 2\mu_s \bar{\bar{D}}_s \quad (\text{B.5})$$

où κ_s et μ_s sont les viscosités de dilatation et de cisaillement et $\bar{\bar{D}}_s$ est le tenseur des taux de déformation surfacique. La contribution élastique est donnée par le tenseur suivant :

$$\bar{\bar{\sigma}}_H = (K_s - G_s) (\text{Tr} \bar{\bar{E}}_s) \bar{\bar{I}}_s + 2G_s \bar{\bar{E}}_s \quad (\text{B.6})$$

où K_s et G_s sont les élasticités de dilatation et de cisaillement et $\bar{\bar{E}}_s$ est le tenseur des déformations surfaciques. On note également que hors équilibre, la tension de surface n'est pas nécessairement homogène, il peut apparaître des gradients de tension de surface à cause du transport de surfactants ou bien par effet thermique, c'est l'effet Marangoni.

1. $\vec{\nabla}_s \bar{\bar{I}}_s = \mathcal{C} \vec{n}$

Bibliographie du présent chapitre

- [12] Lorène CHAMPOUGNY. « Génération et rupture de films liquides minces ». 2015SACLS221. Thèse de doct. 2015. URL : <http://www.theses.fr/2015SACLS221/document>.

Films liquides couverts de particules

C.1 Fabrication du film

On présente ici le protocole de fabrication des films granulaires (voir FIGURE C.1).

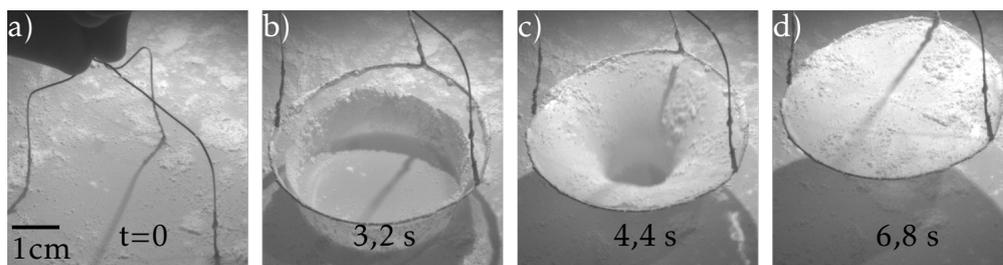


FIGURE C.1 – Extraction d’un film granulaire à travers un radeau en l’absence de surfactants. a) On place sous un radeau granulaire un cadre métallique. b) On extrait doucement le cadre à travers le radeau. Le film reste attaché à la fois au bain et au cadre et se découvre légèrement sur les bords dans un premier temps. c) Quand l’extraction progresse la zone de contact avec le radeau se resserre et les particules remontent le long du film. Celui-ci finit par se déstabiliser et se détacher du bain. d) Le film demeure stable à l’air libre et reste attaché au cadre.

On constitue dans un premier temps un radeau à la surface d’un bain d’eau (sans surfactants). On peut utiliser pour cela les particules de polyamides 11 ou des lycopodes. On plonge un cadre métallique sous le radeau puis on l’extrait lentement du bain. Un film reste attaché au cadre quand celui-ci émerge. La partie supérieure est découverte tandis que la partie inférieure est couverte de particules. La zone de contact du film avec le bain devient de plus en plus

petite au fur et à mesure que le cadre remonte. Le film finit par se déstabiliser et se sépare du bain. Il reste stable pendant quelque dizaines de minutes, puis s'effondre quand il est sec.

C.2 Rétractation

La comparaison entre la rétractation d'un film de savon et d'un film granulaire permet d'illustrer certaines propriétés mécaniques des interfaces granulaires (voir FIGURE C.2)

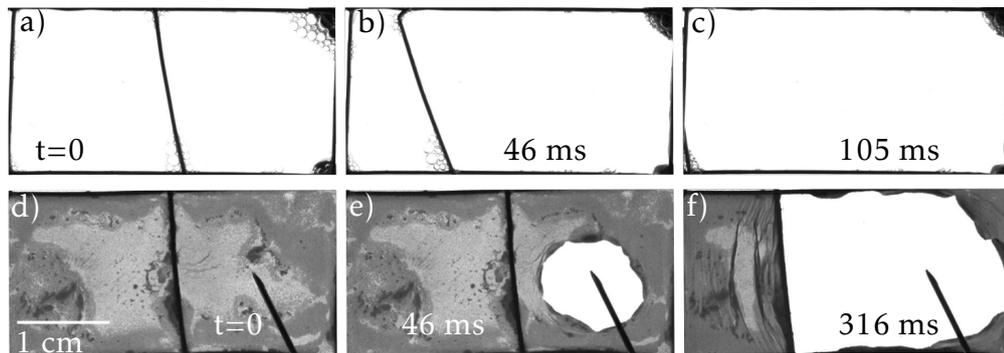


FIGURE C.2 – a) Ouverture spontanée d'un film de savon attaché à un cadre supportant une tige fixe b-c) La rétractation rapide du film se poursuit jusqu'à ce que la tige atteigne l'extrémité du cadre. d) On perce un film granulaire fixé sur un cadre similaire. e) Dans un premier temps le film se rétracte, la tige reste immobile. f) La tige se met en mouvement mais l'arrêt de la rétractation à cause des contacts entre les particules stoppe sa progression.

On compare la rétractation d'un film après son ouverture quand celui-ci est stabilisé soit par des surfactants, soit par des particules. On place pour cela le film étudié sur un cadre rectangulaire et on dépose par dessus une tige mobile qui est mouillée par le film. Lors de l'ouverture du film de savon à droite de la tige, celui-ci se rétracte. Puis sous l'effet de la tension de surface, la partie gauche se rétracte également, jusqu'à ce que la tige atteigne le bord du cadre. Quand on perce le film granulaire, celui se rétracte également mais cette fois la tige n'atteint pas le bord à l'équilibre. La présence des particules stoppe la rétractation du film à cause des contacts entre les particules et entraîne l'apparition de plis.

Notations

Fluide à l'équilibre

- c : vitesse du son à la température considérée
- ρ_0 : densité à l'équilibre
- p_0 : pression à l'équilibre
- η : viscosité dynamique

Mouvement de la source

(voir FIGURE 4.1)

\mathcal{R} : référentiel (supposé Galiléen) où la vitesse du fluide environnant est nulle, les coordonnées cartésiennes associées à son repère sont (x, y, z, ct) . L'origine est le point O .

\mathcal{R}^* : référentiel où la source est immobile, les coordonnées cartésiennes associées à son repère sont (x^*, y^*, z^*, ct^*) , les coordonnées sphériques sont $(r^*, \theta^*, \varphi^*, ct^*)$. L'origine est le point O^* . Les origines de \mathcal{R} et \mathcal{R}^* coïncident. La matrice Jacobienne associée à la transformation de \mathcal{R} vers \mathcal{R}^* est J .

u : vitesse de déplacement de la source dans \mathcal{R} , le long de l'axe (Ox)

$M = u/c$: vitesse de déplacement réduite

\mathcal{S} : surface de la source, sphère de rayon oscillant

\vec{n} : vecteur normal à \mathcal{S}

\mathcal{S}_∞ : surface d'une sphère en mouvement centrée sur la source et de rayon constant

\vec{n}_∞ : vecteur normal à \mathcal{S}_∞

r_∞ : rayon de la sphère \mathcal{S}_∞

\mathcal{V} : volume contenu entre \mathcal{S} et \mathcal{S}_∞

Onde acoustique

- \vec{v} : champ de vitesse dans le fluide (vitesse acoustique) \mathcal{R}
- \vec{v}_1 : vitesse acoustique dans \mathcal{R} (terme d'ordre 1)
- \vec{v}_2 : vitesse acoustique dans \mathcal{R} (terme d'ordre 2)
- p : pression dans le fluide
- p_1 : pression acoustique (terme d'ordre 1)
- p_2 : pression acoustique (terme d'ordre 2)
- ρ : densité du fluide
- ρ_1 : densité acoustique (terme d'ordre 1)
- ρ_2 : densité acoustique (terme d'ordre 2)
- $\bar{\sigma}$: tenseur des contraintes dans \mathcal{R}
- $\bar{\sigma}_2$: tenseur des contrainte d'ordre 2 dans \mathcal{R}
- ω : pulsation de l'onde acoustique
- T : période de l'onde acoustique
- λ : longueur d'onde
- Q : densité du terme source ($\text{kg m}^{-3} \text{s}^{-1}$)
- q : source du flux massique (kg s^{-1})
- \vec{F}_{rad} : force de rayonnement exercée par le champ sur la source
- $\langle \ \rangle$: moyenne glissante sur une période T : $\int_t^{t+T} dt/T$

Caractéristique d'une bulle

- γ : rapport des capacités calorifiques
- R : rayon moyen de la bulle

Table des matières

Résumé	xi
Remerciements	xiii
Sommaire	xv
Introduction générale	1
I Synthèse et vieillissement de bulles et antibulles armurées	5
1 Introduction : bulles, antibulles et objets armurés	7
1.1 Capillarité	8
1.1.1 Origine microscopique de la tension de surface	9
1.1.2 Conséquence : saut de pression à une interface courbée	11
1.1.3 Compétition avec la gravité : la longueur capillaire	12
1.2 Vieillissement d'une bulle	13
1.2.1 Bulle à la surface d'un bain	13
1.2.2 Le rôle multiple des surfactants	15
1.2.3 Vieillissement et mort d'une bulle de savon fermée	16
1.3 Vieillissement d'une antibulle	22
1.3.1 Synthèse d'une antibulle	23
1.3.2 Temps de vie	23
1.3.3 Drainage du film d'air	24
1.3.4 Autres facteurs	25
1.3.5 Conclusion partielle : les limites des surfactants	25
1.4 Les objets armurés	25
1.4.1 Particules adsorbées à une interface	26
1.4.2 Les différents types d'objets armurés	31
1.4.3 Synthèse des objets armurés	33

1.4.4	Propriétés des objets armurés	38
1.4.5	Bilan : des surfactants aux particules	44
1.5	Objectifs	46
2	Synthèse et contrôle du vieillissement de bulles armurées	55
2.1	Position du problème	57
2.2	Protocole de fabrication des bulles	58
2.2.1	Objectifs	58
2.2.2	Choix des particules et du liquide	59
2.2.3	Présentation du protocole	60
2.2.4	Fiabilité de protocole : quelques astuces	61
2.2.5	Avantages et limites de la méthode	62
2.2.6	Description des expériences	65
2.3	Vieillissement d'une bulle d'eau armurée	66
2.3.1	Description du vieillissement	66
2.3.2	Interprétations	68
2.3.3	Affaissement de la bulle	69
2.3.4	Évaporation du liquide	70
2.4	Vieillissement d'une bulle d'eau/glycérol armurée	72
2.4.1	Observation du vieillissement	72
2.4.2	Neutralisation de l'évaporation : le rôle clé du glycérol	74
2.5	Modélisation des échanges d'eau	76
2.5.1	Équation de conservation	76
2.5.2	Modélisation des flux d'absorption et d'évaporation	76
2.5.3	Détermination des constantes	78
2.6	Prédiction du caractère persistant ou éphémère d'une bulle	85
2.6.1	Description de l'expérience	85
2.6.2	Confrontation au modèle	87
2.7	Conclusion et perspectives	88
2.7.1	Conclusion	88
2.7.2	Perspectives	90
3	Synthèse et vieillissement d'antibulles armurées	95
3.1	Position du problème	97
3.2	Protocole de fabrication des antibulles	98
3.2.1	Objectifs	98
3.2.2	Choix de la méthode	99
3.2.3	Choix des particules	99
3.2.4	Choix du liquide	100
3.2.5	Détails du protocole	101
3.2.6	Ajustement de la densité : le rôle de l'armure	104

3.2.7	Fiabilité du protocole : quelques conseils	105
3.2.8	Avantages et limites de la méthode	106
3.2.9	Description des expériences	106
3.2.10	Ce que l'on voit	107
3.3	Vieillessement et ouverture dans un liquide homogène	109
3.3.1	Vieillessement dans l'eau : le gonflement	109
3.3.2	Ouverture : le rôle de la quantité d'air	110
3.3.3	Temps de vie en fonction de la quantité d'air	113
3.3.4	Temps de vie : le rôle du mélange eau/glycérol	115
3.4	Modélisation du gonflement	117
3.4.1	Mesure de l'augmentation du volume	117
3.4.2	Modélisation des échanges d'eau	118
3.5	Vieillessement dans un gradient de densité	125
3.5.1	Gonflement et remontée	125
3.5.2	Contraction et descente	126
3.5.3	Interprétation	127
3.6	Conclusion et perspectives	128
3.6.1	Conclusion	128
3.6.2	Perspectives et applications	129

II Pression de radiation acoustique auto-induite 133

4	Pression de radiation auto-induite	135
4.1	Bulles et ondes acoustiques	137
4.1.1	Équation de Rayleigh et fréquence de Minnaert	137
4.1.2	Force de Bjerknes et pression de radiation	139
4.1.3	Modes de Rayleigh-Lamb et couplage entre oscillation et translation	141
4.2	Champ acoustique rayonné par un monopôle en translation	143
4.2.1	Équation d'onde	143
4.2.2	Potentiel des vitesses	145
4.3	Pression de radiation en champ lointain	148
4.3.1	Expression générale	148
4.3.2	Expression au premier ordre	149
4.4	Translation lente de la source	151
4.4.1	Vitesse et champ de pression	151
4.4.2	Calcul de la pression de radiation	154
4.4.3	Ordres de grandeurs pour une bulle	158
4.5	Conclusion et perspectives	159

Conclusion générale	163
Bulles armurées	163
Antibulles armurées	165
Pression de radiation acoustique auto-induite	167
Bibliographie	169
A Saut de pression à une interface quelconque	179
A.1 Courbure	179
A.2 Pression de Laplace	180
B Contraintes à une interface	183
B.1 Contrainte mécanique à une interface	183
B.2 Viscoélasticité d'une interface	184
C Films liquides couverts de particules	187
C.1 Fabrication du film	187
C.2 Rétractation	188
D Notations	189
Fluide à l'équilibre	189
Mouvement de la source	189
Onde acoustique	190
Caractéristique d'une bulle	190
Table des matières	191

BULLES ET ANTIBULLES ARMURÉES ET PRESSION DE RADIATION AUTO-INDUITE

Synthèse et vieillissement de bulles et antibulles stabilisées par adsorption de particules - Pression de radiation acoustique auto-induite par une bulle en translation.

Résumé

Les bulles de savon et les antibulles sont des objets fragiles et éphémères. Le drainage, l'évaporation, la dissolution de l'air dans le liquide ou le contact entre les films minces et des impuretés présentes dans les fluides environnants sont autant de facteurs qui entraînent rapidement leur ouverture. Dans cette thèse, nous avons montré que les bulles pouvaient être stabilisées en saturant l'interface avec des particules micrométriques et en utilisant un mélange eau/glycérol. Ces particules, en formant des ponts capillaires, suppriment le drainage tandis que le glycérol permet de compenser l'évaporation du film liquide. Les bulles « en armure » ainsi conçues présentent des temps de vie allant jusqu'à 15 mois. En immergeant une goutte couverte de particules micrométriques on peut également stabiliser des antibulles pendant plus de 80 jours. Leur vieillissement et les mécanismes d'ouverture (permettant par exemple de libérer le liquide et de faire remonter l'armure à la surface) peuvent être maîtrisés en ajustant la proportion de glycérol et le volume du film d'air qui entoure l'antibulle. Le vieillissement de ces deux objets a été rationalisé en modélisant les flux d'évaporation et d'absorption d'eau. Ces nouveaux objets offrent des perspectives pour la fabrication respectivement de capteurs d'humidité et de microtransporteurs de liquides. On propose finalement le calcul de la pression de radiation auto-induite par une bulle qui oscille radialement. Cette force s'oppose au déplacement de la bulle quand elle est en translation à petit nombre de Mach.

Mots clés : bulles, antibulles, interfaces granulaires, pression de radiation

ARMOURED BUBBLES AND ANTIBUBBLES AND AUTO-INDUCED RADIATION PRESSURE

Synthesis and aging of bubbles and antibubbles stabilized by particles adsorption - Acoustic self-induced radiation pressure of a translating bubble

Abstract

Soap bubbles and antibubbles are fragile and ephemeral. Multiple factors can make their opening happen, such as drainage, evaporation, air dissolution in the liquid or external perturbations. In this thesis, we show that bubbles can be stabilized by saturating its interface with micrometric particles and using a water/glycerol mixture. Sustained by capillary bridges, these particles neutralize drainage while the glycerol compensates for the liquid film evaporation. The so called armoured bubbles can live for more than 15 months. We are able to stabilize antibubbles for more than 80 days by immersing a liquid marble. Their aging and their opening mechanism can be controlled by settling the glycerol proportion and the volume of the liquid film that encompass the antibubble. It allows for instance to free the liquid and then make the armour rise up to the surface. The aging of both these objects is rationalized by modeling the water absorption and evaporation flux. These two new objects unveil innovative prospects such as humidity controllers or liquid microcarriers. Finally, we propose to compute the self-induced radiation pressure for a bubble that oscillates radially. This force is opposed to the displacement of the bubble when it is translating at a low Mach number.

Keywords: bubbles, antibubbles, granular interfaces, radiation pressure

IEMN

Cité Scientifique – Avenue Henri Poincaré – CS 60069 – 59 652 Villeneuve d'Ascq Cedex – France