

Stabilisation de mousses avec des gels réversibles

Application à la décontamination de surfaces

Rémi Deleurence, Tamar Saison, François Lequeux et Cécile Monteux

Résumé En utilisant un procédé de moussage en deux étapes, on obtient des mousses gélifiées dont la phase continue est constituée de molécules de polymères pontées de manière réversible par des petites molécules de réticulant. La phase aqueuse forme une pâte viscoélastique dont la viscosité peut être modulée par la concentration en réticulant. Les mousses obtenues sont extrêmement stables, jusqu'à deux semaines selon la viscosité de la phase aqueuse. Capables d'absorber rapidement un liquide par capillarité, elles peuvent être utilisées pour la décontamination de surfaces. Les mousses « contaminées » sont alors facilement séchées et stockées.

Mots-clés **Mousses, gel, viscosité, polymère, imbibition, capillarité, décontamination.**

Abstract **Stability of aqueous foams made with transient polymer gels: application to decontamination processes**

Using a two step foaming process, gelified foams have been obtained in which the aqueous continuous phase is composed of polymer chains reversibly bridged by cross-linking molecules. The aqueous phase is viscoelastic and its viscosity can be controlled by the cross-linker's concentration. The gelified foams are highly stable, up to two weeks for the most viscous ones, and can be used for decontamination processes as they can quickly absorb liquids by capillarity. The loaded foams can then be easily dried and stored.

Keywords **Foams, gel, viscosity, polymer, imbibitions, capillarity, decontamination.**

Applications des mousses et stabilité

Les mousses aqueuses sont composées de bulles d'air dispersées dans une solution aqueuse contenant des tensioactifs. Les tensioactifs sont des molécules amphiphiles qui ont une affinité pour l'air et l'eau et se placent donc préférentiellement aux interfaces eau-air des bulles, les protégeant contre l'éclatement. Les bulles d'une mousse sont séparées par des films liquides très minces (quelques dizaines de nanomètres) qui se rejoignent en formant un réseau de canaux liquides appelés les bords de Plateau, connectés entre eux par des nœuds (*figure 1*).

Les mousses sont utilisées dans de nombreuses applications de notre quotidien telles que la détergence (bain moussant), l'agroalimentaire (mousse au chocolat) ou les cosmétiques, mais aussi pour la décontamination de surfaces puisqu'elles peuvent absorber et piéger par capillarité des liquides ou des particules dans le réseau des bords de Plateau [1]. Par exemple, dans le domaine nucléaire, où il est nécessaire de nettoyer des surfaces contaminées avec le moins de liquide possible afin de réduire le volume d'eau contaminée à traiter, les mousses sont intéressantes puisqu'elles ont un caractère détergent grâce aux tensioactifs qu'elles contiennent et qu'elles sont constituées de beaucoup d'air et de peu d'eau [2].

Cependant, ce qui limite l'utilisation des mousses pour ce type d'application, c'est leur durée de vie limitée. En effet, les mousses de tensioactifs classiques ont une durée de vie de

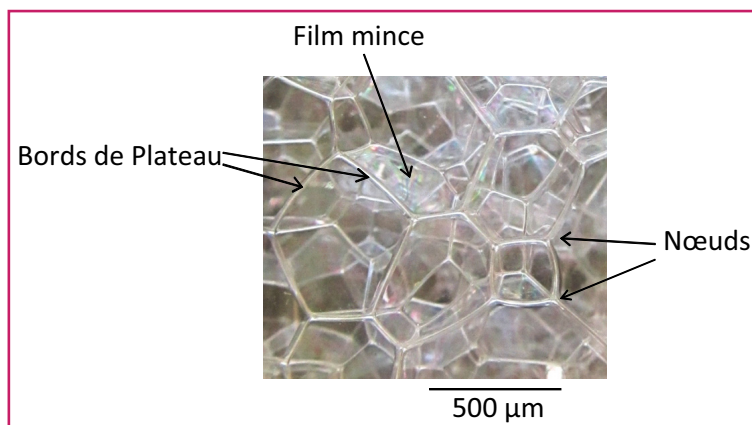


Figure 1 - Structure d'une mousse.

quelques minutes car les bulles finissent par disparaître pour laisser la phase aqueuse d'un côté et l'air de l'autre. De plus, spécifiquement pour la décontamination, si une mousse est mise en contact avec un autre liquide qui ne contient pas de tensioactifs, elle peut être déstabilisée encore plus rapidement puisque le liquide incorporé dilue les tensioactifs et rend la mousse encore plus instable.

Plusieurs mécanismes, illustrés sur la *figure 2*, conduisent à la déstabilisation de la mousse [3]. Tout d'abord, le liquide qui compose la mousse a tendance à couler entre les bulles à cause de la gravité : c'est le phénomène de *drainage*, qui assèche la mousse et la fragilise. Ensuite, le gaz des bulles a tendance à diffuser à travers la phase aqueuse, des petites

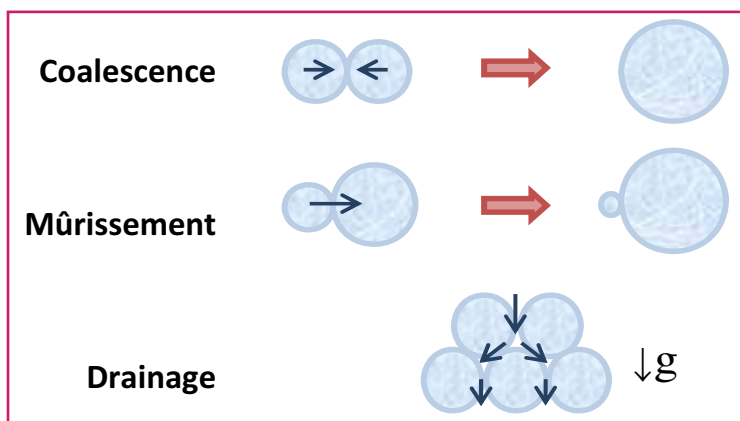


Figure 2 - Mécanismes aboutissant à la disparition d'une mousse.

bulles vers les grosses bulles, phénomène appelé *mûrissement d'Oswald*, ce qui tend à augmenter la taille globale des bulles. Enfin, la *coalescence* des bulles consiste en la rupture des films liquides qui séparent les bulles.

Il existe plusieurs stratégies pour prolonger la durée de vie d'une mousse. On peut jouer sur la nature des molécules de tensioactifs qui se placent aux interfaces : utiliser des molécules plus longues comme des polymères, des protéines ou des particules amphiphiles peut permettre de rendre les parois des bulles plus rigides, ce qui peut ralentir l'écoulement de la phase aqueuse au voisinage de cette paroi et ralentir le débit global de drainage. Une autre stratégie consiste à augmenter la viscosité de la phase aqueuse en ajoutant des épaississants afin de ralentir le drainage.

Production d'une mousse de gel physique PVA/borax

En collaboration avec Saint-Gobain Recherche, notre équipe de l'ESPCI a cherché à stabiliser la phase aqueuse en ajoutant dans l'eau un mélange de longues molécules de polymère, le polyvinylalcool (PVA), et de petites molécules qui permettent d'assembler ou « ponter » les chaînes de polymères de manière réversible (figure 3). Pour ce travail fondamental, qui a été publié dans *Soft Matter* [4], nous avons choisi l'acide borique, ou borax, qui est un système modèle bien documenté dans la littérature [5-6]. Les liens PVA/borax ne sont pas permanents ; si on pouvait zoomer et observer ces molécules, on verrait que les liens entre les molécules se font et se défont sans arrêt : ils sont donc réversibles. Le système PVA/borax forme une pâte gluante connue des enfants sous le nom de « slime ». Cette pâte a des propriétés mécaniques particulières : elle est « viscoélastique », c'est-à-dire que

lorsqu'on la déforme rapidement, elle se comporte comme un milieu élastique, mais elle finit par couler très lentement comme un liquide très visqueux si on la laisse au repos. La viscosité de ce gel peut être contrôlée en modifiant la quantité de borax.

Pour former cette mousse de PVA/borax, on ne peut pas faire mousser le mélange car il est trop visqueux. Nous avons donc utilisé une astuce qui consiste à faire un mousage en deux étapes. Dans une première étape, on fait mousser la solution aqueuse contenant le PVA seul avec un mixer de cuisine. Le PVA, qui est un polymère amphiphile aimant à la fois l'eau et l'air, vient se placer spontanément aux interfaces pour stabiliser les bulles, comme un tensioactif. On obtient alors une belle mousse à laquelle on incorpore, toujours en mixant, le borax. Ce procédé en deux étapes est intéressant car il pourrait être appliqué à d'autres systèmes de gels. La mousse viscoélastique obtenue est extrêmement stable : selon la quantité de borax, elle reste stable jusqu'à deux semaines alors que la mousse de PVA seul s'effondre en 24 heures.

Ralentissement du drainage

Nous avons mesuré la quantité de liquide drainant et s'accumulant en bas des échantillons de mousse en fonction du temps. Nous avons observé que la vitesse de drainage peut être ralentie d'un facteur 100 pour les plus fortes concentrations en borax. Nous avons ensuite confronté nos résultats de drainage à des modèles théoriques existant dans la littérature, qui décrivent l'écoulement de la phase continue dans les canaux liquides formés par les bords de Plateau. Il existe deux types de modèles : ceux qui considèrent que les parois des bulles recouvertes de tensioactifs sont rigides et ne sont pas entraînées par le fluide lors du drainage, et ceux qui considèrent que les couches de tensioactifs sont mobiles et entraînées par l'écoulement de la phase continue dans les canaux. Ces deux cas limites aboutissent à des vitesses de drainage différentes. Nos résultats expérimentaux sont compatibles avec des parois rigides, quelle que soit la concentration en borax. Ce résultat nous a permis d'en déduire que le borax ponte à la fois les chaînes de polymères de la phase aqueuse et ceux adsorbés aux interfaces, ce qui rend plus visqueuses à la fois la phase continue et les parois de bulles (figure 4).

Imbibition rapide de liquides

Afin de tester le caractère absorbant de ces mousses pour d'éventuelles applications de décontamination, nous les avons mises en contact avec un liquide coloré (figure 5a) et

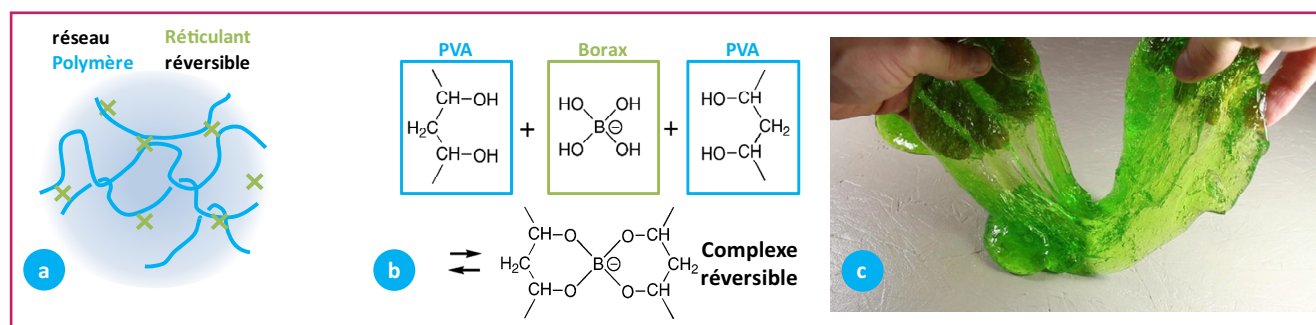


Figure 3 - a) Schéma des liens entre les chaînes de polymère et les ions borax ; b) complexe PVA/borax ; c) pâte PVA/borax et eau appelée « slime ».

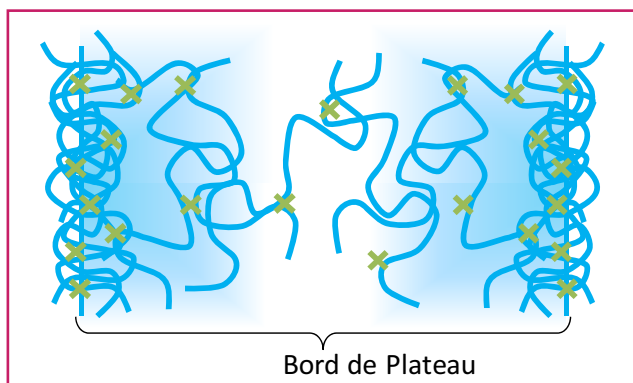


Figure 4 - Schéma d'un bord de Plateau où les chaînes de PVA sont réticulées par le borax à la fois en surface et en volume. Le polymère étant amphiphile, il se fixe préférentiellement à la surface du bord de Plateau ; en conséquence, la densité de borax est très importante aux interfaces.

avons mesuré la hauteur de liquide au cours du temps $h(t)$ (figure 5c).

Les mousses de PVA seul s'effondrent lorsque le liquide coloré imbibé la mousse. En effet, le liquide coloré ne contenant pas de PVA, il dilue le PVA de la mousse qui devient instable et relargue le liquide coloré après quelques dizaines de secondes. En revanche, pour la mousse contenant 0,4 % de borax, le liquide coloré imprègne rapidement la mousse (en quelques dizaines de secondes) jusqu'à une hauteur d'équilibre et reste piégé dans la mousse. De façon surprenante, la montée capillaire s'effectue sur des temps très courts, en comparaison des temps de drainage décrits précédemment (plusieurs jours).

La montée du liquide dans la mousse est due à la courbure des bords de Plateau qui implique que le liquide dans les canaux de la mousse est en dépression par rapport au réservoir (figure 5b). Pour décrire l'écoulement capillaire dans les

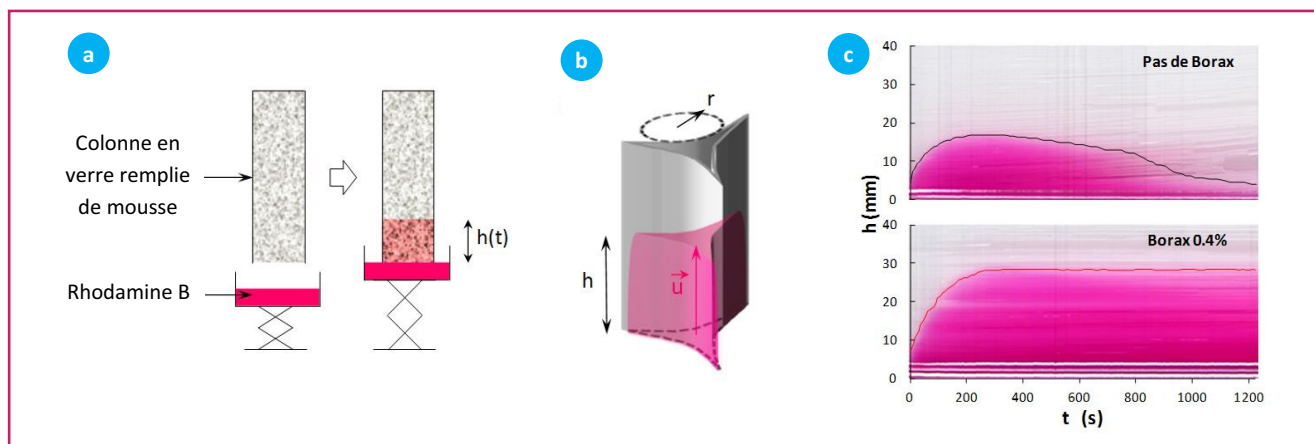


Figure 5 - a) Schéma du montage expérimental permettant de mettre la mousse en contact avec un liquide coloré ; b) schéma des bords de Plateau dans lesquels le liquide monte par capillarité ; l'intérieur des bords de Plateau est en dépression par rapport au réservoir de liquide, ce qui provoque la montée capillaire ; c) front du liquide coloré dans la mousse au cours du temps pour les mousses contenant du borax et les mousses de PVA seul.

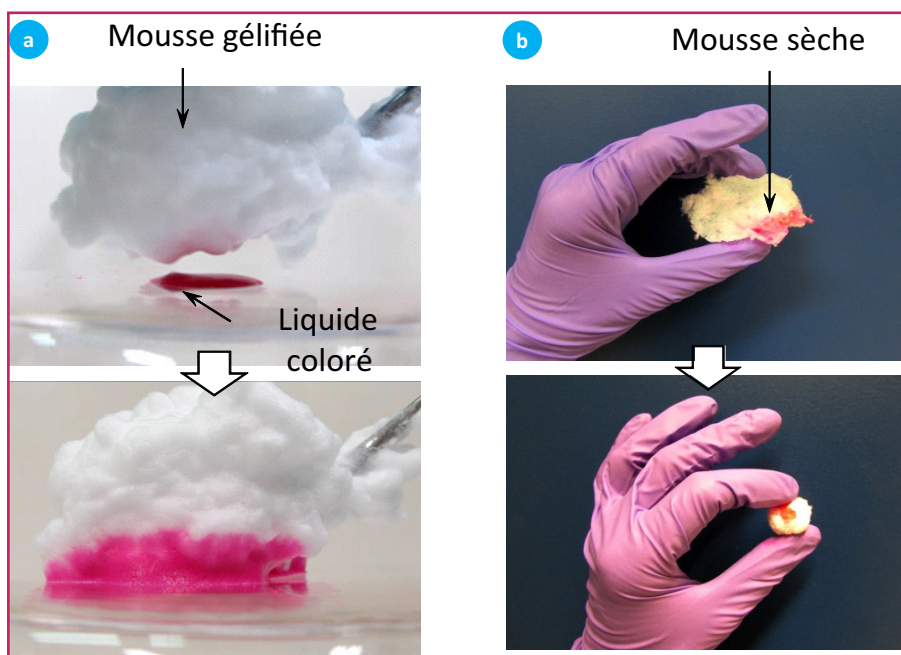


Figure 6 - Exemple d'utilisation de la mousse gélifiée : a) mise en contact avec un liquide coloré et absorption du liquide ; b) après séchage, la mousse occupe un volume plus faible et elle peut être facilement manipulée ou comprimée pour réduire encore son volume.

bords de Plateau de rayon de courbure r , on utilise l'équation de Stokes [7] :

$$\frac{\eta}{r^2} \frac{dh}{dt} = \frac{\gamma/r}{h} - \rho_l g$$

avec η , la viscosité, h la hauteur du liquide dans la mousse, γ la tension interfaciale, ρ_l la densité du liquide « imbibant » et g la constante gravitationnelle.

Le terme de gauche représente la dissipation visqueuse qui freine l'ascension du liquide ; le premier terme de droite le gradient de pression capillaire entre le réservoir et les bords de Plateau, dite pression de Laplace, moteur de la montée du liquide, et le second terme de droite la contrainte gravitationnelle. La solution de cette équation donne une courbe $h(t)$ que nous avons ajustée avec les courbes expérimentales en utilisant la viscosité comme paramètre ajustable. Nous avons trouvé une viscosité de 2 Pa·s, ce qui est intermédiaire entre la viscosité de la phase aqueuse PVA/borax de la mousse et la viscosité du liquide coloré. Ce résultat montre donc que le mélange entre le liquide coloré et le gel PVA/borax est très rapide et que c'est la

viscosité de ce mélange qui contrôle la montée capillaire dans la mousse. Ceci explique pourquoi la cinétique d'imbibition est bien plus rapide que la cinétique de drainage décrite précédemment.

Séchage et stockage de la mousse « contaminée »

D'un point de vue pratique, cette mousse peut donc être mise en contact avec un liquide afin de le pomper ou de nettoyer une surface. La mousse « contaminée » peut ensuite être récupérée et séchée. L'eau de la mousse s'évapore alors et l'on obtient une mousse dont le volume est réduit et qui peut être ensuite stockée dans un volume encore plus restreint en la comprimant (figure 6).

Conclusion

Les mousses dont la phase aqueuse est composée de molécules de polymères pontées par des liens réversibles sont extrêmement stables dans le temps grâce à la forte viscosité de la phase aqueuse et des parois de bulles. Elles peuvent être utilisées comme matériaux absorbants pour décontaminer une surface et être ensuite séchées et stockées.

Références

- [1] Piroird K., Lorenceau E., Capillary flow of oil in a single foam microchannel, *Phys. Rev. Lett.*, **2013**, *111*, p. 234503.
- [2] Dame C., Fritz C., Pitois O., Faure S., Relations between physicochemical properties and instability of decontamination foams, *Colloids Surf. A*, **2005**, *263*, p. 210.
- [3] Cantat I. *et al.*, *Les mousses. Structure et dynamique*, Belin, Collection Échelles, **2010**.
- [4] Deleurence R., Saison T., Lequeux F., Monteux C., Time scales for drainage and imbibition in gelled foams: application to decontamination processes, *Soft Matter*, **2015**, *11*, p. 7032.
- [5] Schultz R.K., Myers R.R., The chemorheology of poly(vinyl alcohol)-borate gels, *Macromolecules*, **1969**, *2*, p. 281.
- [6] Pezron E., Leibler L., Ricard A., Audebert R., Reversible gel formation induced by ion complexation. 2. Phase diagrams, *Macromolecules*, **1988**, *21*, p. 1126.
- [7] Washburn E.W., The dynamics of capillary flow, *Phys. Rev.*, **1921**, *17*, p. 273.



R. Deleurence



T. Saison



F. Lequeux



C. Monteux

Rémi Deleurence (doctorant à l'ESPCI à l'époque de ce travail) et **Tamar Saison** sont ingénieurs de recherche à Saint-Gobain Recherches*.

François Lequeux est directeur de recherche au CNRS et **Cécile Monteux** (auteur correspondant), chargée de recherche au CNRS, au Laboratoire Science et Ingénierie de la Matière Molle, ESPCI**.

* Saint-Gobain Recherches, 39 quai Lucien Lefranc, F-93300 Aubervilliers.

** Laboratoire Science et Ingénierie de la Matière Molle, ESPCI, 10 rue Vauquelin, F-75005 Paris.

Courriel : cecile.monteux@espci.fr



EXHIBITION

CONFERENCE

NETWORKING

31ST INTERNATIONAL EXHIBITION FOR FINE AND SPECIALITY CHEMICALS



The fine & speciality chemicals exhibition

Chemspec Europe is exclusively dedicated to the fine, custom and speciality chemicals sector. With its focussed profile it is *the* place to be for international industry professionals. Leading manufacturers, suppliers and distributors will present a wide spectrum of fine and speciality chemicals for various industry sectors.

Establish new business contacts, benefit from excellent networking opportunities and be inspired by the latest results in Research and Development at top-class conferences. Be part of the show where ideas become innovations!

TOP-CLASS CONFERENCES & WORKSHOPS!

- Royal Society of Chemistry Symposium
- REACHReady Regulatory Services Conference
- Agrochemical Intermediates Conference
- The Pharma Outsourcing Best Practices Panel

www.chemspeceurope.com

1 - 2 JUNE 2016
BASEL MESSE, SWITZERLAND

Organisers: Mack Brooks Exhibitions Ltd