



**HAL**  
open science

# Drainage des Mousses Aqueuses : Rôle de La Rhéologie du Fluide Moussant.

Mahassine Safouane

► **To cite this version:**

Mahassine Safouane. Drainage des Mousses Aqueuses : Rôle de La Rhéologie du Fluide Moussant.. Analyse de données, Statistiques et Probabilités [physics.data-an]. Université Paris Sud - Paris XI, 2003. Français. NNT: . tel-00011398

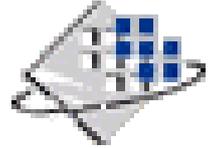
**HAL Id: tel-00011398**

**<https://theses.hal.science/tel-00011398v1>**

Submitted on 17 Jan 2006

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

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



N° D'ORDRE : 7418

**Université PARIS XI**  
**UFR SCIENTIFIQUE D'ORSAY**

**THESE**

**Présentée pour obtenir**

**Le GRADE de DOCTEUR EN SCIENCES  
DE L'UNIVERSITE PARIS XI ORSAY**

**Par**

**Mahassine SAFOUANE**

Sujet :

**Drainage des Mousses Aqueuses : Rôle de La  
Rhéologie du Fluide Moussant.**

**Soutenue le 09 Décembre 2003 devant la commission d'examen composée de :**

<b>Mme M. Adler</b>	<b>Directeur de Recherche, Université Marne La-Vallée</b>	<b>Rapporteur</b>
<b>M. V. Bergeron</b>	<b>Chargé de Recherche, Ecole Normale Supérieure de Lyon</b>	
<b>M. J. M. Dimeglio</b>	<b>Professeur, Université Paris VII, Jussieu</b>	<b>Rapporteur</b>
<b>Mme D. Langevin</b>	<b>Directeur de Recherche, Université Paris XI, Orsay</b>	<b>Directeur</b>
<b>M. J. F. Sadoc</b>	<b>Professeur, Université Paris XI, Orsay</b>	<b>Président</b>
<b>M. A. Saint-Jalmes</b>	<b>Chargé de Recherche, Université Paris XI, Orsay</b>	
<b>M. B. Zappoli</b>	<b>Professeur, Centre National d'Etudes Spatiales, Toulouse</b>	



*Avant la thèse il y a toute une histoire...pour tout ce qui a précédé et m'a mené  
ici, mes remerciements et ma reconnaissance vont naturellement à mes très  
chers parents.*



## Remerciements

Ma thèse s'est déroulée au laboratoire de Physique des solides, où j'ai vécu trois belles années, riche en rencontres scientifiques et humaines. Je tiens à remercier Monsieur J. Charvolin, directeur du laboratoire à mon arrivée de m'avoir accueilli ainsi que pour son soutien, sa gentillesse et ses encouragements. Mes remerciements vont également à Monsieur J. P. Pouget, directeur du laboratoire qui m'a permis de terminer ma thèse dans les meilleures conditions.

C'est avec beaucoup de plaisir que j'exprime ici ma profonde gratitude à Madame Dominique Langevin, qui m'a accueilli dans son équipe dès mon stage de DEA et qui a ensuite accepté de diriger ma thèse. La direction scientifique qu'elle m'a assuré, la confiance qu'elle m'a accordé, sa rigueur, mais aussi son ouverture d'esprit, son dynamisme, ses encouragements et sa constante bonne humeur ont rendu cette thèse une période qui restera, j'en suis sûr, une des plus enrichissantes de mon existence.

Mon travail doit beaucoup à Arnaud Saint-Jalmes. Son enthousiasme, sa disponibilité, son aide ont beaucoup compté. Arnaud m'a fait partager au quotidien sa compétence dans la physique des mousses. Je voudrais le remercier aussi de m'avoir montré patiemment que quand on n'a pas un appareil, il «suffit» de le fabriquer.

Je souhaite remercier Madame Michele. Adler et Monsieur Jean Marc. di Meglio qui ont accepté la lourde tâche de rapporteurs.

Mes vifs remerciements vont également à Messieurs Jean-François Sadoc et Bernard Zappoli, pour l'honneur qu'ils me font en acceptant de juger ce travail.

Je remercie Monsieur Vance Bergeron à plus d'un titre : pour avoir toujours gardé un œil avisé sur mon évolution, pour ses conseils qui m'ont permis de comprendre ce qu'était la maturité scientifique, pour les indispensables discussions scientifiques qui ont beaucoup aidé ce travail et enfin pour avoir accepté d'être membre du jury.

Je veux également remercier les personnes qui, par leur collaboration, ont contribué au développement de ma thèse : Olivier Pitois chercheur à l'université de

Marne La-vallée qui m'a permis de faire les expériences sur les bords de Plateau et pour les discussions intéressantes que nous avons eu ensemble, Messieurs Bertrand Deloche et Mehdi Zeghal chercheurs au Laboratoire de Physique des Solides de m'avoir donné l'occasion de profiter de leurs connaissances en RMN, Monsieur Ludovic Pauchard chercheur au laboratoire FAST à Orsay de m'avoir aidé avec les mesures de rhéologie et enfin Monsieur Vincent Klein ingénieur au Laboratoire de Physique des Solides qui a réalisé le montage de conductivité électrique et pour toute l'aide qu'il m'a apporté.

Mes souvenirs sont liés à tous postdocs et thésards que j'ai côtoyé au sein de l'équipe et avec qui j'ai partagé beaucoup de choses sur les plans scientifiques et humains, je pense tous particulièrement à Amit, César, Dan, George, Hernan, Marc, Nirmesh, Samuel, Sandrine, Siwar et Yi, qui par leur amitié ont rendu mon passage au laboratoire un agréable souvenir.

Bien évidemment, une thèse implique un environnement, que l'on pourrait presque qualifier de microcosme : le laboratoire, et en particulier l'équipe technique qui sans laquelle cette thèse ne serait pas ce qu'elle est. Merci à eux pour leur aide et leur disponibilité.

Aux habitants de l'aile sud au premier étage, indispensables compagnons et amis, notre grande table de midi et nos grandes discussions me manqueront. Un merci tout particulier à Imen, Jeanne et Nada qui par leur soutien et leur bonne humeur m'ont beaucoup aidé. A toutes et à tous je souhaite bonne route.

Enfin, je remercie mon frère et mes sœurs, qui ont toujours répondu présent, et également mes cousines Dounia et Kenza. Je ne sais pas ce que j'aurais fais sans vous.

...Merci à tous.

*“ Tant que l'on n'a pas compris la liaison de toutes choses et l'enchevêtrement des causes et des effets, on est accablé par l'avenir...”*

Alain



## Table de matière.

<i>Table de matière.</i>	<b>9</b>
<b>Chapitre 1</b> <i>Introduction</i>	<b>13</b>
<b>Introduction</b>	<b>15</b>
<b>Chapitre 2</b> <i>Revue Bibliographique</i>	<b>19</b>
<b>1</b> <b>Introduction</b>	<b>21</b>
<b>2</b> <b>Les molécules de tensioactifs</b>	<b>22</b>
2.1 Définition	22
2.2 Les tensioactifs en solution aqueuse	24
2.3 Morphologie des agrégats de tensioactifs en solution	27
<b>3</b> <b>Les films de savon</b>	<b>28</b>
3.1 Interactions à longue portée	29
3.2 Interactions à courte portée	30
3.3 Pression de disjonction	30
<b>4</b> <b>Structure et géométrie d'une mousse</b>	<b>31</b>
4.1 Les éléments de structure d'une mousse	31
4.2 La géométrie d'une mousse	34
4.3 Fraction de liquide	35
<b>5</b> <b>Propriétés de la mousse</b>	<b>38</b>
5.1 Le drainage	38
5.2 Le mûrissement	39
5.3 La coalescence	40
<b>6</b> <b>Equation de drainage</b>	<b>43</b>
6.1 Introduction	43
6.2 Modèles initiaux : Squelette de bord de Plateau.	43
6.3 Contribution des nœuds : cas limite (Modèle de Harvard)	45
6.4 Formules généralisées en terme de perméabilité	47
6.5 Prédiction pour le drainage forcé	48
6.6 Régimes intermédiaires : quantifier la mobilité de la surface	49
<b>Chapitre 3</b> <i>: Méthodes expérimentales</i>	<b>53</b>
<b>1</b> <b>Solutions utilisées</b>	<b>55</b>

1.1	Les tensioactifs _____	55
1.2	Les solutions de polymères _____	57
<b>2</b>	<b>Equipement et méthodes expérimentales _____</b>	<b>60</b>
2.1	Mesure de viscosité _____	60
2.2	Mesure de tension superficielle _____	63
2.3	Mesure de l'élasticité de surface _____	65
<b>3</b>	<b>Le Drainage forcé _____</b>	<b>66</b>
3.1	Mesure de la Conductivité _____	66
3.2	Diffusion multiple de lumière _____	76
<b>Chapitre 4 Effet de la compacité de surface et de la viscosité newtonienne en volume sur le drainage 81</b>		
<b>1</b>	<b>Introduction _____</b>	<b>83</b>
<b>2</b>	<b>Les paramètres rhéologiques _____</b>	<b>83</b>
2.1	Mesure de la tension superficielle _____	83
2.2	Mesures de la viscoélasticité de surface _____	85
2.3	La viscosité de volume _____	87
<b>3</b>	<b>Effet de la compacité de surface sur le drainage forcé _____</b>	<b>88</b>
<b>4</b>	<b>Effet de la viscosité de volume sur le drainage forcé. _____</b>	<b>93</b>
<b>5</b>	<b>Conclusion _____</b>	<b>98</b>
<b>Chapitre 5 : Effet d'un fluide viscoélastique sur le drainage : PEO _____ 99</b>		
<b>1</b>	<b>Introduction _____</b>	<b>101</b>
<b>2</b>	<b>Caractérisation des solutions de polyoxyéthylène : PEO _____</b>	<b>101</b>
2.1	Quelques propriétés des fluides non-Newtoniens _____	101
2.2	Caractérisations des solutions de PEO _____	105
<b>3</b>	<b>Drainage forcé : solutions de PEO/ TTAB/dodécanol _____</b>	<b>111</b>
3.1	Effet de la longueur de chaîne du polymère (PEO) _____	112
3.2	Effet de la concentration du polymère (PEO) _____	115
3.3	Effet de la taille de bulle sur le drainage Forcé _____	117
<b>4</b>	<b>Comparaison « élancement » / « cisaillement » : Les fluides de Boger _____</b>	<b>119</b>
4.1	Introduction _____	119
4.2	Caractérisation des fluides de Boger _____	119
4.3	Drainage forcé avec les fluides de Boger _____	121
<b>5</b>	<b>Observations locales _____</b>	<b>123</b>
5.1	Les films de savon _____	123
5.2	Bord de Plateau unique _____	125

<b>6</b>	<b>Discussion : Mécanismes possibles</b>	<b>129</b>
<b>7</b>	<b>Conclusion</b>	<b>132</b>
<b>Chapitre 6 Effet des fluides rhéofluidifiants sur le drainage</b>		<b>133</b>
<b>1</b>	<b>Introduction</b>	<b>135</b>
<b>2</b>	<b>Caractérisations des solutions</b>	<b>135</b>
2.1	Solutions de Xanthane	135
2.2	Solutions de Carbopol®	141
<b>3</b>	<b>Résultats sur le drainage forcé</b>	<b>148</b>
3.1	Mousses des solutions de Xanthane	148
3.2	Mousses des solutions de Carbopol®	150
<b>4</b>	<b>Conclusion</b>	<b>153</b>
<b>Chapitre 7 : Les vols paraboliques</b>		<b>155</b>
<b>1</b>	<b>Introduction</b>	<b>157</b>
<b>2</b>	<b>Les vols paraboliques</b>	<b>160</b>
<b>3</b>	<b>Le montage expérimental</b>	<b>161</b>
<b>4</b>	<b>Description des dispositifs testés</b>	<b>165</b>
4.1	Fabrication de la mousse	165
4.2	Tests de remplissage et de nettoyage des cellules	168
<b>5</b>	<b>Résultats</b>	<b>169</b>
5.1	La production de la mousse	169
5.2	Le remplissage et le nettoyage des cellules	170
5.3	Le Drainage	172
<b>6</b>	<b>Conclusion</b>	<b>173</b>
<b>Conclusion</b>		<b>175</b>
<b>References Bibliographiques</b>		<b>179</b>



## **Chapitre 1 Introduction**



## Introduction

Les mousses font partie de notre vie courante : les détergents pour la lessive ou la vaisselle contiennent des molécules appelées *tensioactifs* qui stabilisent les mousses. Les savons liquides, shampooings et bain moussants sont des solutions contenant aussi des tensioactifs. Les blancs d'œuf « montés en neige », sont des mousses stabilisées par des protéines. Si on cuit les blancs d'œufs, on obtient une meringue qui est une mousse solide. Le pain, les bouchons en liège, les os sont d'autres exemples de mousses solides. Les mousses solides ont beaucoup d'applications industrielles : elles sont utilisées comme isolants thermiques et dans la fabrication des sièges (mousses de polymère), ou encore dans l'industrie automobile (mousses métalliques).

Hormis notre vie courante, les mousses aqueuses ont aussi des applications industrielles : extraction du pétrole, décontamination, mousse anti-incendie, produits cosmétiques. La meilleure compréhension de leurs propriétés est nécessaire à l'amélioration de ces procédés.

Une mousse aqueuse est constituée d'assemblage de bulles séparées par du liquide. La première étude faite sur les mousses par Joseph Plateau <sup>[15]</sup> remonte à 1873, et portait principalement sur leur structure. Il a décrit cette structure comme un assemblage de cellules séparées par des films, des canaux (bord de Plateau) et des nœuds. Cette structure a intéressé de nombreux scientifiques, parmi lesquels Laplace, Gibbs et Kelvin. L'ensemble des éléments de structure de la mousse possède une énergie égale à la tension superficielle multipliée par l'aire totale des bulles qu'il faut donc minimiser. A 2 dimensions, ce problème a une solution découverte il y a longtemps par les abeilles : l'assemblage classique de cellules hexagonales. A trois dimensions une solution a été trouvée en 1887 par Lord Kelvin qui a remarqué qu'une mousse est le squelette d'une structure cristalline et a proposé un assemblage de cellules identiques dites cellules de Kelvin. Plus tard en 1996, R. Phelan et D. Weaire <sup>[60]</sup> ont trouvé une structure d'énergie plus faible que celle de Kelvin, associée au squelette du  $\beta$ -tungstène. Ce problème de surfaces minimales, est encore ouvert à l'heure actuelle.

Le problème du drainage dans la mousse a été abordé en 1965 par R. Lemlich <sup>[32]</sup> et vise à décrire comment l'eau s'écoule au travers de l'assemblage de canaux et de nœuds sous l'effet de la capillarité et de la gravité. En 1983 une nouvelle analyse a été réalisée par Kraynik <sup>[33]</sup> qui a négligé les forces capillaires et obtenu des solutions analytiques simples. En 1995, D. Weaire et al <sup>[36]</sup> ont proposé un modèle basé sur les deux précédents et considéré que les surfaces des canaux (stabilisé par les molécules de tensioactifs) restent rigides lors de l'écoulement et que cet écoulement est de type Poiseuille. En 1999, une autre approche a été présentée par H. Stone et al <sup>[35]</sup>, qui supposent au contraire que ces surfaces sont mobiles et que l'écoulement dans les canaux est de type Bouchon. Dans la même année, une étude expérimentale faite par M. Durand et al <sup>[37]</sup> a montré que les deux situations existent en pratique et que l'on peut trouver une transition de régime en modifiant la viscosité de surface. Lemlich avait d'ailleurs proposé que la viscosité de surface devait jouer un rôle primordial dans la cinétique de drainage. En 2001, V. Nguyen <sup>[39]</sup> a introduit un coefficient permettant de décrire la mobilité des interfaces et d'obtenir une équation de drainage généralisée.

Ces différents travaux portent uniquement sur la géométrie de la mousse et sur les effets de surface dans le drainage, les propriétés des mousses étant abordées uniquement d'un point de vue mathématique ou physique. Les mousses utilisées en pratique sont souvent des solutions aqueuses complexes, contenant outre les tensioactifs, des polymères, des protéines, des particules colloïdales, etc. Il est important en particulier de contrôler la rhéologie de la mousse par l'intermédiaire de celle du fluide moussant. A nos jours une seule étude faite en 1989 par S. Stoyanov et al <sup>[100]</sup> a porté sur l'effet de la viscosité de volume sur le drainage des mousses en utilisant des mélanges eau-glycérol. Dans cette thèse, nous avons analysé le comportement de fluides plus complexes, dans le but de réaliser une approche physico-chimique du drainage des mousses.

D'autre part, quand la mousse draine sous l'effet de la gravité, les bulles se déforment, mûrissent, les films se cassent (la coalescence) et la mousse finit par disparaître. Ces phénomènes sont très peu compris. Il faudrait pouvoir ralentir le drainage afin de ralentir le processus de destruction de la mousse pour étudier les mousses très peu stables. Ceci est impossible sur terre (à cause de la gravité), mais on peut ralentir le drainage en augmentant la viscosité du fluide moussant. Nous avons ainsi utilisé dans un premier temps un fluide newtonien, puis des fluides non-newtoniens.

Dans ce deuxième cas se posait la question de l'effet d'un fluide viscoélastique et plus particulièrement d'une solution de polymère, sur le drainage. Lorsque des solutions de polymères flexibles sont soumises à un écoulement, on observe des comportements non-newtoniens qui jouent un rôle crucial dans de nombreuses applications industrielles. On peut citer l'exemple du polyoxyéthylène : PEO. L'étude faite par V. Bergeron et al <sup>[76]</sup> a montré qu'une faible quantité de PEO ajoutée en solution est capable d'inhiber le rebond de gouttelettes sur une surface hydrophobe. Ceci accroît nettement la quantité de liquide déposé, sans affecter la viscosité (de cisaillement) de la solution : seule la viscosité dite "élongationnelle" est augmentée. Cette propriété est très utile dans le domaine de l'agriculture où l'on vaporise des produits sur les feuilles de végétaux. Nous avons donc pensé à étudier le drainage des mousses avec des solutions de PEO, afin de voir le rôle de la viscosité élongationnelle.

Outre les effets de viscosité élongationnelle, nous avons étudié des fluides rhéofluidifiants (solutions de Xanthane) et des fluides formant des microgels en solution (solutions de Carbopol®). Nous avons choisi ce dernier polymère car il est beaucoup utilisé en pratique pour ralentir le drainage (mousse Gillette)

J'ai également participé à un projet d'étude des mousses en microgravité. J'ai pu effectuer des vols paraboliques, première étape de l'étude des mousses en apesanteur. Il s'agit d'un projet à très long terme, le but étant d'installer un module « mousse » dans la station spatiale internationale. Néanmoins, les premiers résultats ont déjà donné des informations très utiles.

Le manuscrit est organisé de la façon suivante : après une revue bibliographique sur les mousses (chapitre 2), nous présenterons dans le chapitre 3 les différents protocoles et montages expérimentaux utilisés. Les chapitres 4, 5 et 6 seront consacrés à la présentation des résultats obtenus : l'effet de la viscosité de surface avec un fluide newtonien sur le drainage (chapitre 4), l'effet du PEO sera présenté dans le chapitre 5 et l'effet de solutions rhéofluidifiantes ou contenant des microgels sera présenté dans le chapitre 6. Le chapitre 7 sera consacré aux études faites en vols paraboliques.



## **Chapitre 2 Revue Bibliographique**

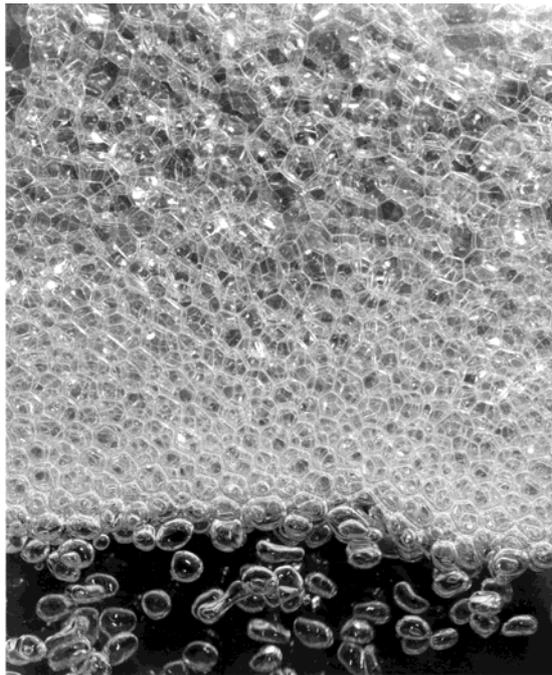


## 1 Introduction

Une mousse aqueuse est un système constitué de deux phases, une phase liquide et une phase gazeuse. Le gaz est enfermé dans des cellules entourées par le liquide, et assemblées entre elles. La mousse a donc une structure possédant une grande surface de contact entre le gaz et le liquide. Toutefois, l'énergie ou l'aire totale sont minimales. La taille des bulles varie habituellement entre 50  $\mu\text{m}$  et plusieurs millimètres. La stabilité d'une mousse ne dépend pas que de la tension superficielle  $\gamma$ . Pour obtenir une dispersion durable de gaz dans un liquide, il faut utiliser un tensioactif qui s'adsorbe aux interfaces gaz/liquide, donne un caractère élastique à ces surfaces et protège ainsi le film d'eau entre deux bulles de la rupture. D'un point de vue rhéologique, le tensioactif réduit la mobilité des interfaces sous l'action d'un écoulement <sup>[1]</sup>. Une faible quantité d'alcool à longue chaîne additionnée à un tensioactif augmente sa capacité moussante, car elle accroît notablement l'adsorption à l'interface du liquide et conduit à des interfaces rigides <sup>[2] [3]</sup>. Les propriétés des surfaces dépendent de plusieurs paramètres tels que la concentration du tensioactif à la surface, l'élasticité des couches de tensioactifs, la perméabilité gazeuse du film et les conditions externes de température et de pression.

Tant que la mousse contient une fraction de gaz inférieure à 65 % environ, les bulles ont une forme sphérique ; quand la fraction liquide diminue, les bulles changent de forme et prennent une forme polyédrique. Il est difficile d'obtenir des mousses stables contenant plus que quelques % de liquide avec des liquides peu visqueux, à cause du drainage dû à la gravité. Ces mousses seront donc le plus souvent "sèches". La phase liquide dans la mousse est contenue principalement entre les arêtes des polyèdres, formant un réseau de canaux et de films dans lequel le liquide coule (figure 2-1). La mousse se comporte comme un milieu poreux mais où les pores n'ont pas de taille fixe ; pendant le drainage leur taille dépend du temps et de la fraction de liquide.

Ce chapitre est une revue bibliographique sur les mousses, rassemblant les éléments essentiels pour la compréhension de la physique des mousses.



**Figure 2-1 : Photographie d'une mousse : en bas de la mousse, les bulles ont encore une forme sphérique, tandis qu'en haut les bulles deviennent polyédriques. Photographie de J. J. Cilliers ( UMIST).**

## **2 Les molécules de tensioactifs**

### **2.1 Définition**

Les molécules de tensioactifs sont dites également molécules amphiphiles : elles comportent au moins deux entités au comportement opposé vis à vis de l'eau. Elles sont constituées de deux parties, une tête polaire hydrophile et une ou plusieurs queues aliphatiques hydrophobes (figure 2-2). Les molécules tensioactives peuvent être classées en trois catégories distinctes selon les caractéristiques chimiques de la tête polaire :

- 1- Les tensioactifs ioniques (anioniques et cationiques) : ces molécules se dissocient en solution au niveau de leur tête polaire et libèrent des contre ions (anions ou cations).
- 2- Les tensioactifs non-ioniques : dans ce cas, les molécules ne se dissocient pas en solution.

3- Les tensioactifs zwitterioniques ou amphotères : ces molécules sont neutres parce qu'elles possèdent à la fois un groupement cationique (basique) et un groupement anionique (acide).

Des exemples de ces molécules sont donnés dans le tableau (2-I)



Figure 2-2 : Schéma d'une molécule tensioactive ne comportant qu'une seule chaîne aliphatique.

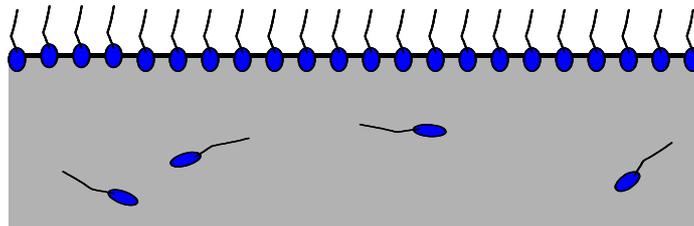
Nom	Nom développé	Formule semi-développée	Nature
SDS	Sulfate de dodecyle et de sodium	$C_{12}H_{25}-O-SO_3^- Na^+$	Anionique
AOT	Sodium bis(2-ethylhexyl) sulfosuccinate	$(C_8H_{17}-O-COCH_2)_2-SO_3^- Na^+$	Anionique
$C_n$ TAB	Bromures d'alkyltriméthyl ammonium	$C_nH_{2n+1}-N^+(CH_3)_3 Br^-$	Cationique
CPCI	Chlorure de cetyl pyridinium	$C_{16}H_{33}-N^+(CH_2)_5 Cl^-$	Cationique
DDAB	Didodecyldiméthylammonium bromide	$(C_{12}H_{25})_2-N^+(CH_3)_2 Br^-$	Cationique
$C_nE_m$	Polyoxyéthylène alkyl ethers	$C_nH_{2n+1}-(O-CH_2-CH_2)_m-OH$	Non ionique
$C_{14}$ DMAO	Tétradecyldiméthylamineoxyde	$C_{14}H_{29}-N=O-(CH_3)_2$	Amphotère

Tableau 2-I : Molécules de tensioactifs usuelles.

## 2.2 Les tensioactifs en solution aqueuse

### 2.2.1 Les monocouches de tensioactifs

Quand on met un tensioactif dans l'eau, la partie hydrophobe de la molécule a tendance à fuir la solution, elle se place spontanément à l'interface eau-air. On forme ce qu'on appelle une monocouche ou un film monomoléculaire (figure 2-3). L'adsorption des tensioactifs en surface abaisse l'énergie du système et la tension superficielle décroît.



**Figure 2-3 : Représentation schématique d'un film mono-moléculaire**

Quand on augmente la concentration de tensioactifs en solution, on atteint une limite de solubilité : les molécules de tensioactifs s'associent souvent en micelles, de façon à réduire la surface de contact des queues hydrophobes avec l'eau. Ceci se produit au-delà d'une concentration dite concentration micellaire critique (C.M.C). La tension de surface atteint son minimum et reste constante. Sur la figure 2-4, on a représenté schématiquement l'évolution de la tension superficielle en fonction de la concentration de tensioactifs en solution.

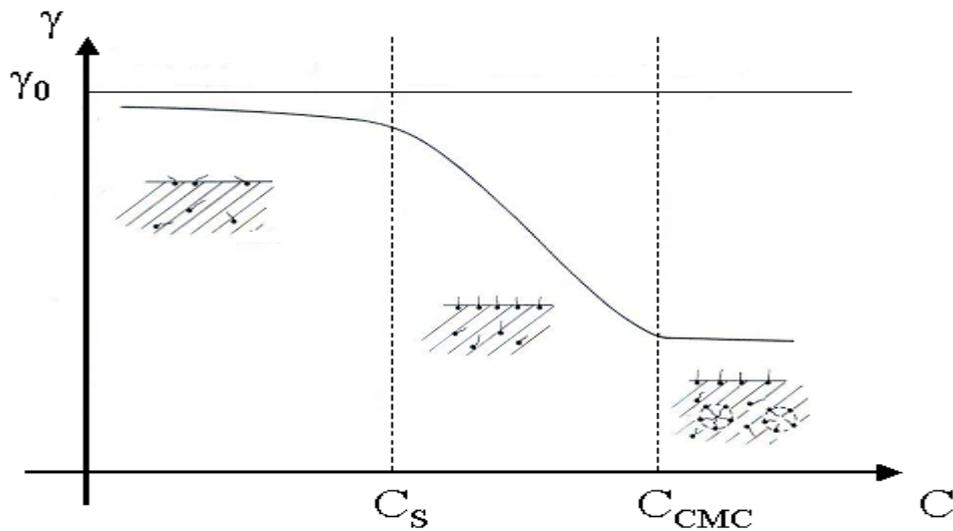


Figure 2-4 : Variation schématique de la tension de la tension superficielle  $\gamma$  en fonction de la concentration en volume  $C$ . Lorsque  $C < C_s$ , la concentration en surface augmente avec la concentration en volume. Lorsque  $C_s < C < C_{CMC}$ , l'interface est saturée en tensioactifs. La baisse de la tension superficielle est due uniquement à l'augmentation du potentiel chimique en volume  $\mu = kT \ln C$ . Lorsque  $C > C_{CMC}$ , tout tensioactif ajouté sert à former des micelles et la tension superficielle devient constante.

## 2.2.2 Propriétés des interfaces liquides

### 2.2.2.1 La tension superficielle

Réalisons un film de liquide tendu sur un cadre rectangulaire comme présenté sur la figure 2-5. Si on déplace la tige mobile de  $dx$ , la création des interfaces de ce film de surface  $dA = 2 dx$  demande une énergie correspondant au travail de la force  $F$  exercée sur la partie libre du film :

$$dW = F dx = \gamma dA \quad (2-1)$$

d'où  $F = 2 \gamma l$ . La tension de surface (ou tension superficielle) du liquide est homogène à une force par unité de longueur et s'exprime en mN/m. L'énergie de surface traduit la cohésion des liquides simples : une molécule placée à une interface est attirée vers le volume par les autres molécules ce qui correspond à un excès d'énergie libre. Ainsi, l'eau du fait de l'existence des liaisons hydrogène entre les molécules, possède une tension superficielle plus grande que les liquides organiques ( $\gamma = 72$  mN/m). La tension superficielle de l'eau diminue quand on augmente la température : l'agitation thermique augmente et la cohésion du liquide

diminue. Créer de l'interface coûte donc de l'énergie et une mousse n'est pas un système thermodynamiquement stable.

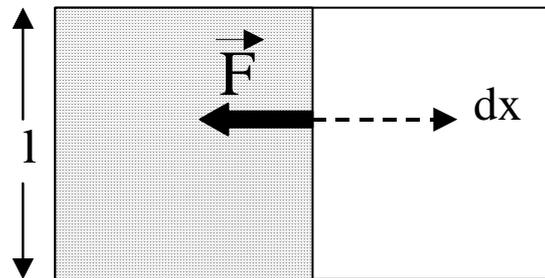


Figure 2-5 : Manifestation de la tension superficielle :  $\vec{F}$  est une force par unité de longueur, normale à la tige, dans le plan de la surface et dirigée vers le liquide.

### 2.2.2.2 Propriétés d'excès

Si on essaie de faire mousser un liquide pur en l'agitant, les bulles qui se forment ont une durée de vie de quelques secondes, mais quand on ajoute des molécules tensioactives, la durée de vie des bulles passe de quelques secondes à des minutes, voire des heures. Quand les molécules tensioactives sont ajoutées en solution, elles s'adsorbent spontanément en surface en abaissant la tension superficielle (figure 2-4). La variation de la tension superficielle avec la concentration de volume  $C$  a été reliée par Gibbs à la concentration d'excès en surface  $\Gamma$  :

$$\Gamma = -\frac{1}{k_B T} \frac{\partial \gamma}{\partial \ln C} \quad (2-2)$$

où  $k_B$  est la constante de Boltzmann et  $T$  la température. La tension superficielle dépend de la nature des molécules adsorbées et de leur organisation à l'interface. L'interface possède également des propriétés d'élasticité et de viscosité.

### 2.2.2.3 L'élasticité de surface de compression

Le module élastique de compression de surface se définit facilement pour une monocouche insoluble et s'écrit :

$$E = A \frac{\partial \gamma}{\partial A} \quad (2-3)$$

où  $\gamma$  est la tension superficielle de la solution et  $A$  est l'aire de la surface.

Quand on comprime une monocouche soluble les molécules aux interfaces peuvent se dissoudre en volume, ce qui va entraîner une dissipation visqueuse. La réponse linéaire à une compression sinusoïdale de fréquence  $\omega$  peut être décrite par le nombre complexe  $\tilde{E}$  :

$$\tilde{E}(\omega) = E_r(\omega) + i E_i(\omega) = E_r(\omega) + i \omega \kappa(\omega) \quad (2-4)$$

Où  $E_r$  est la partie réelle représentant le module élastique et  $\kappa$  est la viscosité de surface de compression.

#### 2.2.2.4 La viscosité de surface de cisaillement

La viscosité de cisaillement de surface  $\eta_s$ , comme la viscosité de compression  $\kappa$ , a les dimensions d'une viscosité de volume multipliée par une longueur. On peut introduire  $\eta_s$  comme une propriété d'excès définie par :

$$\eta_s = \int \left[ \eta(z) - \frac{1}{2}(\eta_1 + \eta_2) \right] dz \quad (2-5)$$

où  $\eta(z)$  est la viscosité de volume à la côte  $z$ ,  $\eta_1$  et  $\eta_2$  les viscosités de volume des fluides en présence.

### 2.3 Morphologie des agrégats de tensioactifs en solution

Les tensioactifs en solution aqueuse présentent une grande variété de phases et de structures suivant la proportion de solvant. En général les molécules amphiphiles en solution ont une tendance à se rassembler et s'organiser de façon à minimiser le contact avec le solvant des parties hydrophobes. Dans le paragraphe précédent on a vu une des structures possibles, les micelles sphériques, qui apparaissent à la C.M.C. Au-delà de cette concentration, d'autres phases et structures apparaissent. Ainsi, les diagrammes de phase à l'équilibre comportent tout ou partie des phases suivantes : *les micelles sphériques* puis si on augmente la concentration on forme *des micelles cylindriques* et *des phases hexagonales*. La formation des micelles cylindriques n'est pas systématique, cela dépend du tensioactif <sup>[4]</sup>. Puis on forme des *bicouches* et des *phases lamellaires* <sup>[5]</sup>. La bicouche est un assemblage de molécules de

tensioactifs symétriquement situées de part et d'autre d'un plan, à l'intérieur de la bicouche se regroupent les queues aliphatiques des molécules. Les phases lamellaires sont constituées d'un empilement parallèle de bicouches séparées par la phase aqueuse. Notons qu'avant d'atteindre la phase lamellaire, on peut observer des *phases cubiques*. Un exemple de diagramme de phase est représenté sur la figure 2-6 [6].

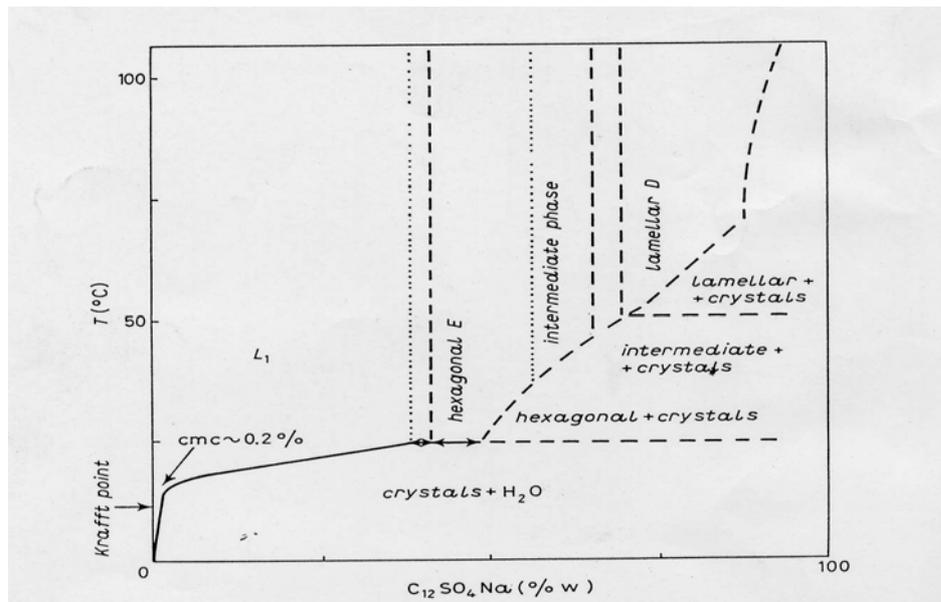


Figure 2-6 : Diagramme de phase pour le dodecylsulfate sodium (SDS) dans de l'eau.

### 3 Les films de savon

Une mousse constituée de bulles polyédriques est un assemblage de films de savon, séparant les faces planes des bulles. Un film est donc une couche de liquide séparant deux phases gazeuses, recouvert de deux monocouches de tensioactifs. Dans le volume du film, on peut retrouver toutes les phases décrites dans le paragraphe précédent.

Le film et les différentes phases qui se forment spontanément à l'équilibre doivent leur existence, leur stabilité ou instabilité aux différentes interactions microscopiques qui peuvent être de nature attractive ou répulsive [7]. On va se contenter de décrire ces forces pour un film de structure « simple » avant la C.M.C. Lorsque le film de savon draine, il s'amincit ; les deux interfaces se rapprochent et à une certaine épaisseur  $h$ , il y a apparition de forces s'exerçant entre les deux surfaces. Si les forces sont répulsives, le drainage du film est ralenti, il est au contraire accéléré si les forces sont attractives [8].

Les forces entre surfaces ont été largement décrites dans la littérature <sup>[9][10][11]</sup>. Ces forces peuvent être de longue ou de courte portée. Les forces à longue portée les plus connues sont les forces de van der Waals et les forces électrostatiques. A courte portée on distingue des forces répulsives d'origine diverse : hydratation, stériques et structurales. La force résultante par unité de surface est appelée pression de disjonction  $\Pi(h)$ .

### 3.1 Interactions à longue portée

#### 3.1.1 Interaction de van der Waals

L'interaction de van der Waals est due à la somme des interactions entre dipôles moléculaires. Intégrée sur une bicouche plane d'épaisseur  $h$ , l'expression de la pression de disjonction s'écrit :

$$\Pi_{\text{vdW}} = - \frac{A}{6 \pi r^3} \quad (2-6)$$

$A$  est la constante de Hamaker qui est généralement de l'ordre de  $k_B T$ .

#### 3.1.2 Interactions électrostatiques

Dans le cas des tensioactifs ioniques, les interfaces possèdent une charge de surface : en solution aqueuse la tête polaire du tensioactif se dissocie et un contre ion est libéré en solution. Ceci induit une interaction répulsive électrostatique entre les surfaces. La pression électrostatique résultante s'écrit sous la forme <sup>[12]</sup> :

$$\Pi_{\text{elec}} = B e^{-h/l_d} \quad (2-7)$$

$B$  est une constante proportionnelle au potentiel de surface,  $l_d$  est la longueur de Debye et correspond à la distance typique à partir de laquelle la densité de charge diffère notablement de sa valeur moyenne en solution ; au-delà de cette distance l'interaction électrostatique est « écrantée » <sup>[13]</sup>.

## 3.2 Interactions à courte portée

Les interactions de van der Waals et électrostatique à longue portée ne permettent pas d'expliquer toujours l'existence et la stabilité des films minces. D'autres interactions répulsives, à très courte portée, doivent être prises en compte :

### 1 Interaction stérique

Les interactions stériques sont dues généralement à la présence des macromolécules aux interfaces ( polymères, protéines, molécules de tensioactifs avec un gros groupement au niveau de leur tête polaire ) adsorbées en surface. L'épaisseur du film à laquelle les interactions se manifestent est de l'ordre  $2L$ , où  $L$  est l'épaisseur de la couche adsorbée.

### 2 Interaction d'hydratation

L'interaction d'hydratation est une interaction répulsive à très courte portée. L'origine de cette interaction est peu comprise et serait due à une organisation microscopique locale des molécules d'eau au voisinage de la surface. Sa forme empirique est :

$$\Pi_{\text{hydratation}} = C e^{-h/\lambda} \quad (2-8)$$

où  $C$  une constante déterminée expérimentalement (  $C > 100 \text{ atm}$  ) et  $\lambda$  est une longueur caractéristique de  $2 \text{ à } 3 \text{ \AA}$ .

## 3.3 Pression de disjonction

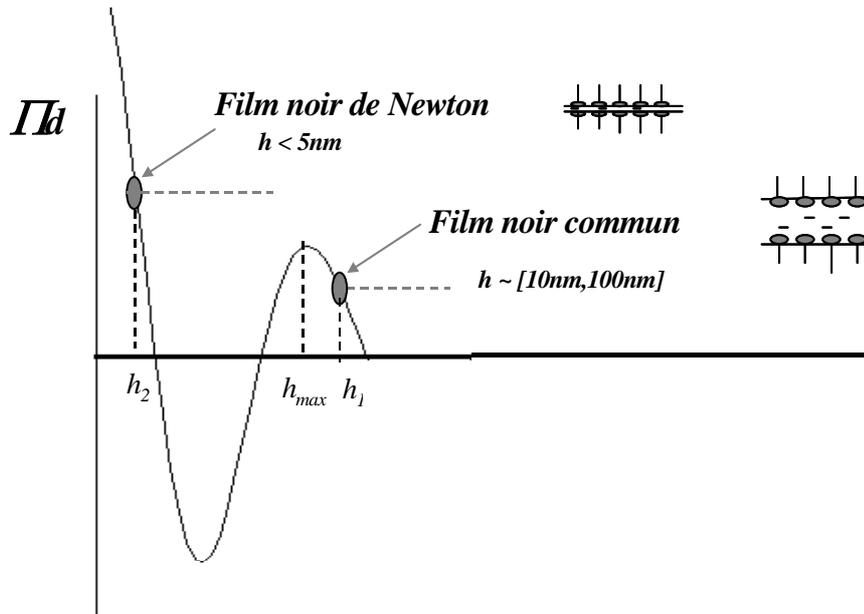
La pression de disjonction  $\Pi(h)$ , est la résultante de toutes ces interactions :

$$\Pi_d(h) = \Pi_{\text{vdW}} + \Pi_{\text{elect}} + \Pi_{\text{courte portée}} \quad (2-9)$$

Si les deux premières forces sont assez bien décrites par la théorie de DLVO <sup>[14]</sup>, l'origine des forces à courte portée reste mal connue. Pour des petits tensioactifs elle est dominée par l'interaction d'hydratation. La figure (2-7) illustre la variation de la force avec la distance pour des films d'eau recouverts de monocouches de tensioactifs chargés. La théorie de DLVO décrit correctement la variation de la pression de disjonction avec  $h$ , pour  $h > h_2$  ( $h_2 \sim \lambda \sim \text{qq \AA}$ ). Pour  $h > h_2$  la pression de disjonction atteint un maximum  $\Pi_{\text{max}}$ . Si la pression  $\Delta P$  appliquée au film est inférieure à  $\Pi_{\text{max}}$ , l'amincissement du film s'arrête à une épaisseur  $h_1$ , de l'ordre de quelques dizaines de nm, le film est appelé "film noir commun" ( noir parce que ces

films réfléchissent très peu de lumière). Mais si  $\Delta P > \Pi_{\max}$  et si la constante C est suffisamment élevée, l'amincissement s'arrête à une épaisseur beaucoup plus faible  $h_2$ , donnant lieu à un film dit "film noir de Newton" stabilisé par les interactions à courte portée. Newton été le premier à décrire ces films lors d'observation par microscope optique. Les films noirs de Newton ne peuvent pas être expliqués par la théorie de DLVO, puisque dans cette théorie les forces sont attractives pour  $h < h_{\max}$ , lui-même très supérieur à  $h_2$ .

Figure 2-7: Variation de la pression de disjonction avec l'épaisseur du film dans le cas ou les trois



interactions ( van der Waals, électrostatique, et répulsion stérique) sont présentes.

## 4 Structure et géométrie d'une mousse

### 4.1 Les éléments de structure d'une mousse

La mousse est une dispersion de gaz, généralement de l'air, dans un liquide. On sait qu'il n'y a pas d'exemple de mousse aqueuse thermodynamiquement stable. Comme on va voir dans la suite, la mousse draine et la forme des bulles change, et devient polyédrique. Un physicien belge, Joseph Plateau au milieu du XIX siècle <sup>[15]</sup>, en a fait une étude expérimentale. Il a établi un nombre de règles permettant de comprendre le comportement des films de savon, des bords de Plateau qui les relient trois par trois et des nœuds qui relient les bords de Plateau quatre par quatre. L'énergie du système (la mousse) doit être minimale et en

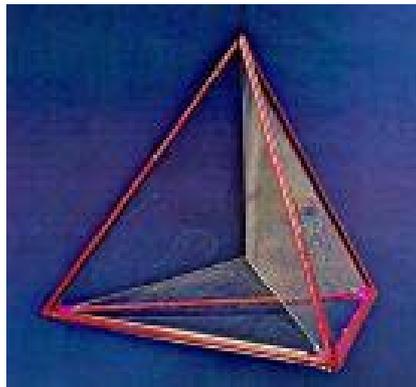
tout point les forces (pression et tension superficielle) doivent se compenser. De ce fait, chaque paroi de bulle est un film de courbure moyenne constante. Ceci résulte du fait que la différence entre la pression de part et d'autre d'un film liquide est proportionnelle à la courbure moyenne d'un film, en accord avec la loi de Laplace :

$$\Delta P = \gamma \left( \frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right) = \frac{2}{r_{\text{moyen}}} \gamma \quad (2-10)$$

$\Delta P$  est la différence de pression entre l'intérieur et l'extérieur de la bulle,  $\gamma$  est la tension superficielle,  $r_1$  et  $r_2$  sont les rayons de courbures principaux.

- Règle 1

*pour une mousse sèche, les films se rencontrent toujours par trois à 120°, un bord de Plateau est donc la jonction entre trois films (figures 2-8 et 2-9)*



**Figure 2-8: Exemple d'une surface minimale créé en plongeant un cadre métallique dans de l'eau savonneuse.**

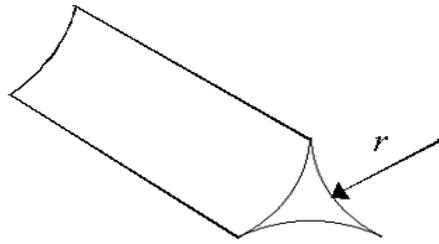


Figure 2-9 : Géométrie d'un bord de Plateau.

- Règle 2

*Les bords de Plateau se rencontrent toujours par quatre, les angles que font ces bords de Plateau correspondent à ceux d'un trièdre régulier. Ils ont la même valeur  $\arccos(-1/3) = 109.5^\circ$ , un nœud est donc la jonction entre 4 bords de Plateau (figure 2-10).*

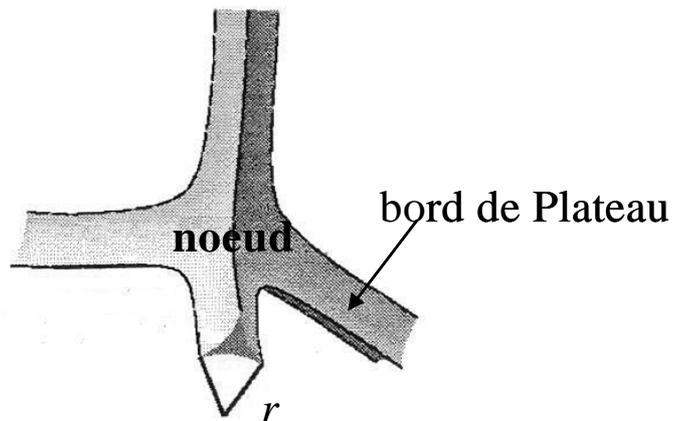


Figure 2-10 : Géométrie de la jonction entre 4 bords de Plateau

## 4.2 La géométrie d'une mousse

La surface des bulles dans une mousse aqueuse est couverte de tensioactifs, qui stabilisent les films et empêchent leur rupture grâce en partie au caractère élastique induit par leur présence aux surfaces (ce qui explique pourquoi l'eau pure ne mousse pas) <sup>[16]</sup>.

A l'équilibre, l'aire totale des bulles d'une mousse doit être minimale pour un volume total fixé. Quelle est la structure qui permet de remplir un volume avec des cellules de même taille, qui minimise la surface du système et qui obéit aux lois de Plateau? Une solution a été proposée d'abord par Kelvin en 1887 (figure 2-11). Il s'agit d'un polyèdre de 14 faces, 8 hexagones et 6 carrés ; en courbant légèrement les cotés, Kelvin a pu montrer que l'on pouvait paver l'espace avec ces cellules dans une structure cubique face centrée, tout en respectant les lois de Plateau. Pendant longtemps, les cellules de Kelvin sont restées les cellules d'aire la plus petite connue, mais la question restait toujours posée, est ce vraiment la structure de plus basse énergie ? En 1994, une nouvelle structure a été proposée par D. Weaire et al, avec une énergie plus basse que la structure de Kelvin <sup>[17]</sup>. La cellule de Weaire-Phelan a pour squelette du réseau cristallin du  $\beta$ -tungstène, elle est composée d'un dodécaèdre avec des faces pentagonales associé à un tétradécaèdre avec deux faces hexagonales et 12 pentagonales (figure 2-12). Il n'est toutefois pas prouvé qu'il n'existe pas de structure de plus basse énergie. Notons que ces structures sont formées de cellules de taille identique, ce qui est loin d'être le cas des mousses réelles. C'est peut être la raison pour laquelle elles n'ont été observées que dans des mousses confinées dans des tubes, où les bulles ont une taille homogène <sup>[18]</sup>.

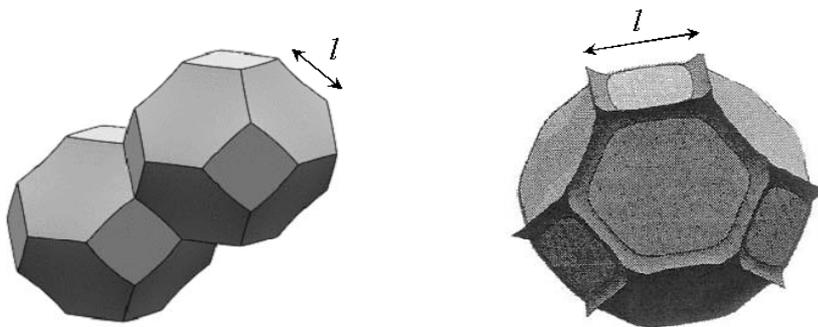


Figure 2-11 : Cellule de Kelvin,  $l$  étant la longueur d'une arête ; la cellule est inscrite dans une sphère de rayon  $R = \sqrt{2} l$ .

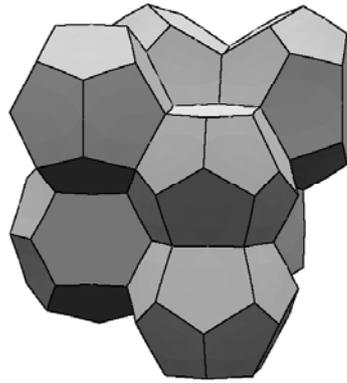


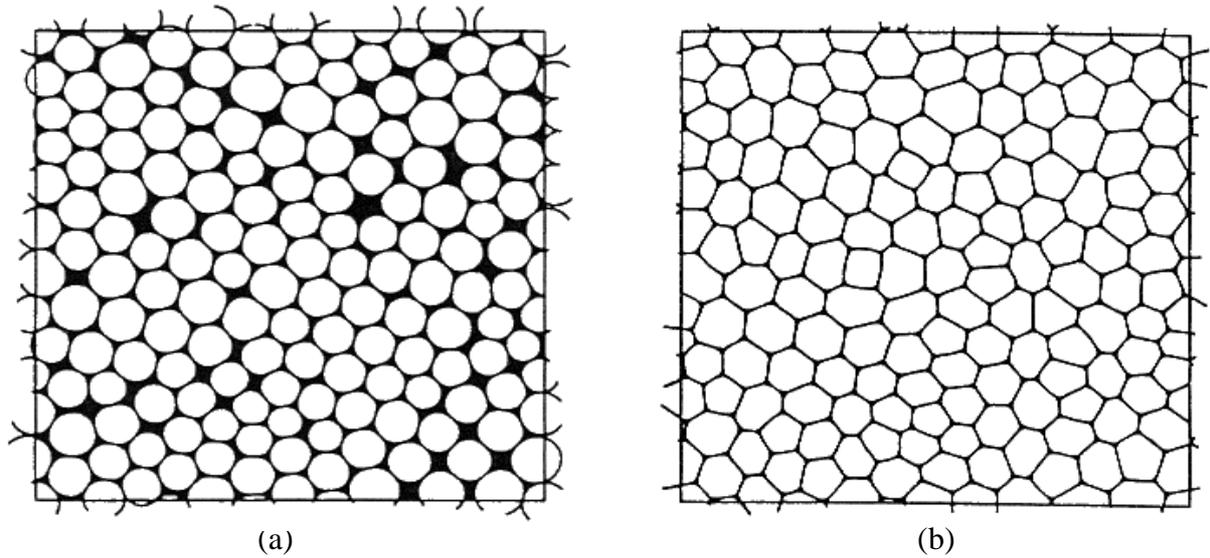
Figure 2-12 : Cellule de Weaire-Phelan.

### 4.3 Fraction de liquide

Une mousse contenant peu de liquide est appelé mousse sèche et une mousse contenant une plus grande quantité de liquide est appelé mousse humide. La fraction de liquide  $\phi_1$ , est définie comme le rapport entre le volume du liquide contenu dans la mousse et le volume total occupé par la mousse.

$$\phi_1 = \frac{V_{\text{liquide}}}{V_{\text{mousse}}} \quad (2-11)$$

Lorsque la fraction de liquide est petite, c'est à dire inférieure au taux d'empilement aléatoire d'un ensemble de sphères ( $\approx 36\%$ ), les bulles se déforment et commencent à se facetter (figure 2-13b). Quand la quantité de liquide contenu dans les bords de Plateau et les nœuds augmente, le rayon de courbure  $r$  augmente, les arêtes des polyèdres deviennent alors plus rondes et les bulles prennent une structure sphérique (figure 2-13a).



**Figure 2-13: Simulation numérique d'une mousse 2D, avec deux fractions de liquide différentes : (a) mousse humide avec une structure sphérique ( $\phi_1 = 0,12$ ) ; (b) mousse sèche avec une structure polyédrique ( $\phi_1 = 0,01$ ).<sup>[19]</sup>**

Nous avons vu dans le paragraphe (4.1), que la structure d'une mousse polyédrique est constituée de trois éléments : les films, les nœuds et les bords de Plateau. En vue d'étudier le drainage dans une mousse, il est important de savoir comment se répartit le liquide dans ces trois éléments. On va considérer un empilement de cellules polyédriques de même taille et où chaque polyèdre est une cellule de Kelvin. Toutes les arêtes de ce polyèdre ont la même longueur  $l$ .

#### 4.3.1 Volume des films

Le volume des films par cellule est :

$$v_{films} = \frac{1}{2} \left( 8 \frac{3\sqrt{3}}{2} l^2 + 6 l^2 \right) h \approx 13,39 h l^2 \quad (2-12)$$

où  $h$  est l'épaisseur des films.

#### 4.3.2 Volume d'un bord de Plateau

Comme la pression est identique dans les trois bulles qui entourent un bord de Plateau, sa section sera délimitée par trois arcs de cercle de même rayon de courbure  $r$ , imposé par la loi de Laplace. L'aire d'un tel bord d'un Plateau est :

$$A_{bP} = C_{bP} r^2 \quad (2-13)$$

Avec  $C_{bP} = \sqrt{3} - \frac{\pi}{2} \approx 0,16$ . Une cellule de Kelvin étant constituée de 36 bords de Plateau, chacun commun à 3 bulles voisines, le volume des bords de Plateau par cellule vaut :

$$v_{bP} = 12 C_{bP} r^2 l \approx 1,93 r^2 l \quad (2-14)$$

### 4.3.3 Volume d'un nœud

Un nœud est l'intersection entre 4 bords de Plateau, caractérisé par une seule longueur : le rayon de courbure  $r$  (figure 2-9). De ce fait, le volume d'un nœud varie comme le cube du rayon de courbure:  $v_{noeuds} = \delta_n r^3$ . Le préfacteur  $\delta_n$  est estimé en supposant que la forme d'un nœud ressemble à l'interstice compris entre des sphères rangées dans un arrangement hexagonal compact (ce qui correspond à la structure d'une mousse humide de structure sphérique). Le taux d'empilement d'une telle structure est de  $\sqrt{2}\pi/6 \approx 0,74$ , et comme chaque sphère partage 14 de ces interstices entre 8 voisins, cela donne une valeur de  $\delta_n \approx 0,31$ . Finalement chaque cellule de Kelvin possède 24 nœuds, chacun partagé entre 4 bulles voisines, le volume des nœuds par cellule est donc :

$$v_{noeuds} = 6 \delta_n r^3 \approx 1,86 r^3 \quad (2-15)$$

### 4.3.4 Expression de la fraction de liquide

L'expression de la fraction de liquide introduite au départ (équation 4-2) peut être écrite comme :

$$\phi_l = \frac{v_{films} + v_{bPs} + v_{noeuds}}{v_{bulle}} \quad (2-16)$$

où  $v_{bulle} = 8\sqrt{2} l^3 \approx 11,3 l^3$  est le volume de la cellule de Kelvin.

On obtient finalement l'expression de la fraction de liquide :

$$\phi_l = \frac{v_{films} + v_{bP} + v_{noeud}}{v_{bulle}} \approx 1,18 \frac{h}{l} + 0,17 \left(\frac{r}{l}\right)^2 + 0,16 \left(\frac{r}{l}\right)^3 \quad (2-17)$$

La quantité de liquide contenue dans les films des mousses sèches est négligeable. Les bords de Plateau ont des longueurs comparables à la taille des bulles, soit de l'ordre de  $10\mu\text{m}$  à 1

mm, alors que l'épaisseur d'un film est inférieure à 100 nm. La contribution des films est donc négligeable. Une simulation numérique a été réalisée avec le logiciel Surface Evolver<sup>[20]</sup> sur une mousse faite de cellules de Kelvin, en ne considérant que la contribution des bords de Plateau et des nœuds (figure 2-14). Les données numériques sont très bien ajustées par le polynôme  $\phi_l = 0,171\left(\frac{r}{L}\right)^2 + 0,20\left(\frac{r}{L}\right)^3$ . Ce résultat est très proche du modèle ci-dessous.

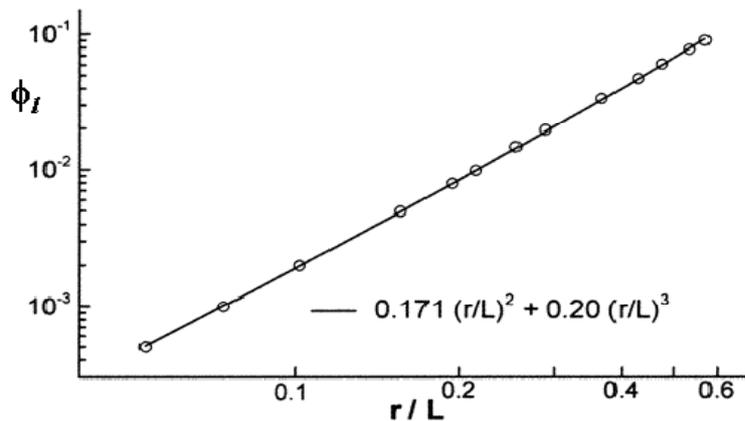


Figure 2-14 : Simulation numérique de la fraction volumique en fonction du rayon de courbure du bord de Plateau pour une mousse faite avec des cellules de Kelvin. Tiré de<sup>[20]</sup>.

## 5 Propriétés de la mousse

On a vu dans les paragraphes précédents que la mousse est un objet instable donc éphémère, l'état thermodynamiquement stable étant celui où liquide et gaz sont séparés. Une mousse "vieillit" et se transforme sous les actions croisées de différents processus irréversibles. Trois mécanismes principaux conduisent à sa disparition : le drainage, le mûrissement et la coalescence.

### 5.1 Le drainage

Sous l'action de la gravité, l'eau s'écoule dans la mousse et sa fraction liquide diminue. Ce phénomène correspond au **drainage**. L'eau contenue dans la mousse s'écoule principalement dans les bords de Plateau et les nœuds (figure 2-15). L'évolution de la fraction

de liquide sous l'effet de la gravité et de la capillarité, a été décrite en théorie et des modèles ont été établis (cf. au paragraphe 6).

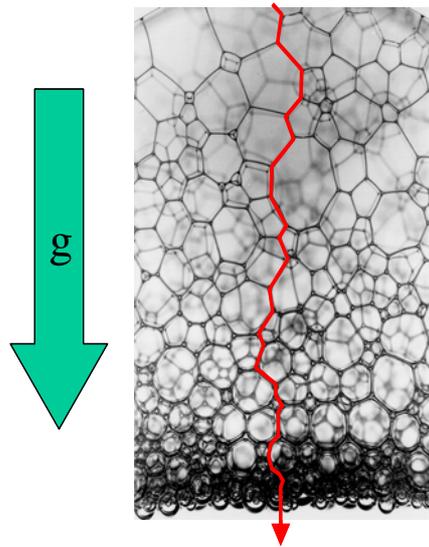


Figure 2-15: Ecoulement du liquide à travers la mousse sous l'effet de la gravité.

## 5.2 Le mûrissement

Du fait de la différence de pression entre les petites bulles et les grosses, le gaz présent dans les petites bulles se vide dans les grosses bulles en traversant le milieu continu. C'est le **mûrissement d'Oswald**.

En effet, les bulles de la mousse n'ont jamais exactement la même taille. La pression à l'intérieur des petites bulles est plus grande qu'à l'intérieur des grosses à cause de la loi de Laplace (figure 2-16).

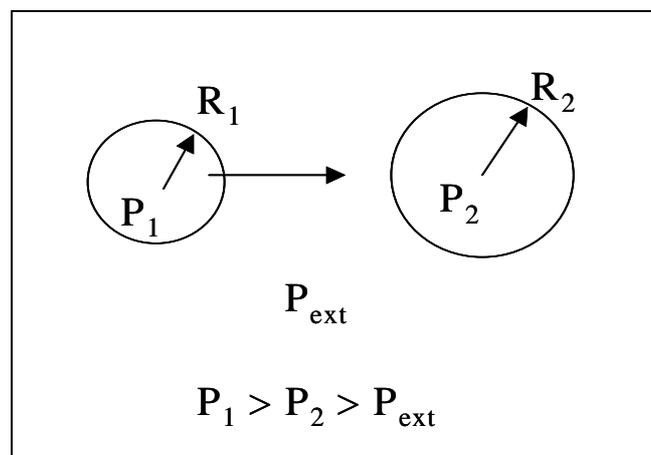


Figure 2-16 : Représentation schématique du mûrissement d'Oswald : le gaz contenu dans la petite bulle diffuse vers la plus grosse, où la pression est moins élevée.

La structure de la mousse évolue tout en restant statistiquement similaire : le diamètre moyen  $\bar{d}$  des bulles croît en fonction du temps :  $\bar{d} \propto t^\alpha$  avec  $\alpha = 1/3$  pour une mousse humide et  $1/2$  pour une mousse sèche ; le coefficient de proportionnalité dépend de la différence de pression  $\Delta P$ , de la perméabilité du film, et de la taille des bulles. La vitesse de mûrissement est plus rapide dans le cas des petites bulles, et lorsque le gaz est plus soluble dans l'eau, par exemple le gaz carbonique. Le cas des mousses sèche à d'abord été décrit à deux dimensions par van Neumann <sup>[21]</sup>, pour des cellules identiques de  $n$  côtés :

$$\frac{dA_n}{dt} = \frac{2\pi}{3} \gamma \kappa (n-6) \quad (2-18)$$

Où  $A_n$  est l'aire d'une cellule formée de  $n$  côtés,  $\kappa$  est la perméabilité du film et  $\gamma$  la tension superficielle. Notons que pour  $n = 6$  l'aire de la cellule reste constante. Cette loi décrit parfaitement le mûrissement dans une mousse à 2D. A 3 dimensions, la variation du volume  $V_F$  d'une bulle polyédrique est gouvernée par une équation :

$$V_F^{-1/3} \frac{dV_F}{dt} = \kappa \gamma (a F^{1/2} - b) \quad (2-19)$$

$F$  étant le nombre de faces ( $F \gg 1$ ),  $a$  et  $b$  sont des constantes déterminées numériquement et valant respectivement :  $\frac{\pi^{7/6}}{2^{1/6} 3^{5/16}}$  et  $6^{1/3} 2 \pi^{2/3}$  <sup>[22]</sup>.

Une simulation numérique de l'évolution du volume moyen des bulles  $\langle V \rangle$  à 3D, montre après un moment de transition, un comportement de loi d'échelle :  $\langle V \rangle \propto t^{3/2}$ . Le nombre de faces moyen  $\langle F \rangle$ , après la phase de transition, est de  $\langle F \rangle = 15,4$  et fluctue par la suite aux alentours de 13,57. Des résultats similaires ont été obtenus par d'autres auteurs <sup>[23] [24]</sup>.

### 5.3 La coalescence

Dans certains cas, les films de savon qui séparent deux bulles se cassent. Ces deux bulles se recomposent alors pour n'en former plus qu'une (figure 2-17). Ce mécanisme est appelé **coalescence**. A l'inverse du mûrissement la vitesse de la coalescence croît avec la taille des bulles. Ce phénomène est rarement isolé, il est suivi d'une suite de ruptures de films entre bulles voisines, c'est une cascade de type « avalanche » <sup>[25]</sup>.

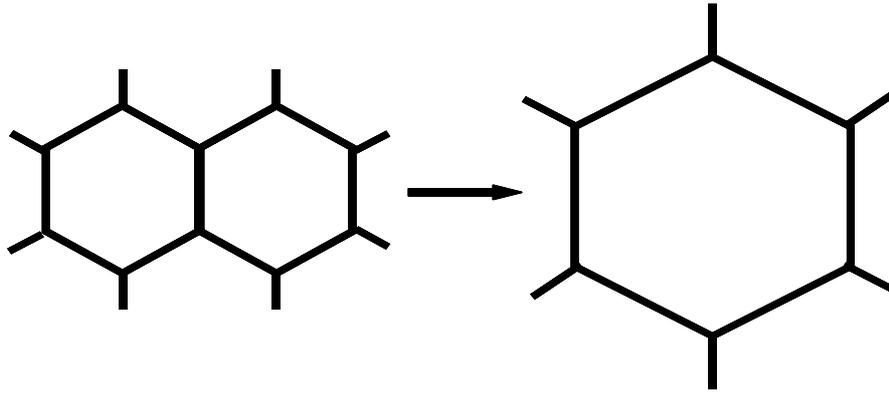


Figure 2-17 : Présentation schématique de la coalescence.

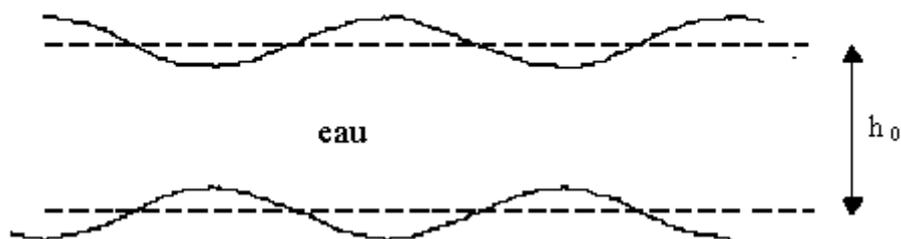
Ce phénomène reste beaucoup moins compris que le mûrissement, malgré de nombreuses études sur le sujet. Néanmoins des modèles ont été proposés pour expliquer la rupture d'un film isolé [26] [27] [28]. Le drainage d'un film immobile est décrit dans l'approximation de surfaces planes et immobiles soumises à une pression  $\Delta P$ . La vitesse d'amincissement d'un film est donnée par :

$$V = -\frac{dh}{dt} = -\frac{h^3}{2\eta R_f^2} \Delta P \quad (2-20)$$

où  $h$  est l'épaisseur du film,  $\Delta P$  la différence de pression appliquée sur les surfaces du film,  $R_f$  est le rayon de la partie plane du film et  $\eta$  la viscosité de la solution. On peut constater dans un premier temps que l'augmentation de la viscosité de la phase continue ralentit la vitesse de drainage de film, et donc ralentit la coalescence. Lorsque l'épaisseur du film diminue, les forces d'interaction (répulsives et attractives) se manifestent. Dans le cadre de la théorie DLVO, quand la pression appliquée est supérieure à la barrière  $\Pi_{\max}$ , le film de liquide est instable et il n'y a pas d'obstacle à la coalescence. En effet, le film mince est soumis à des fluctuations thermiques d'amplitude quadratique moyenne (figure 2-18) :

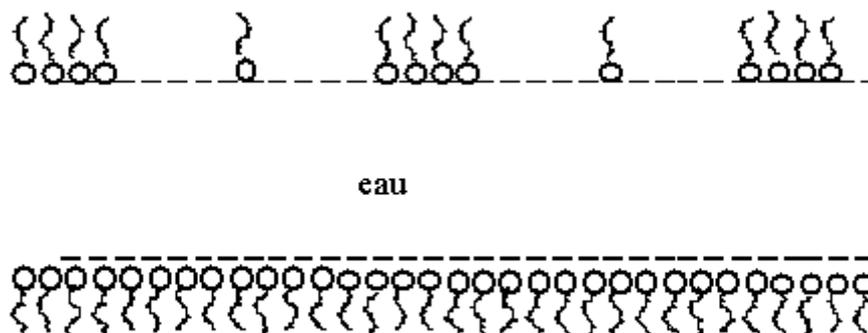
$$\langle u_q^2 \rangle = \frac{kT}{2\gamma q^2 - \frac{\partial \Pi_d}{\partial h}} \quad (2-21)$$

pour une fluctuation de vecteur d'onde  $q$ . Si les forces entre les surfaces sont attractives, au-delà de  $q_c = \sqrt{\frac{\partial \Pi_d / \partial h}{\gamma}}$ , l'amplitude des fluctuations diverge. C'est ce qui se produit quand les forces de van der Waals dominent.



**Figure 2-18 : Représentation schématique des fluctuations d'épaisseur d'un film.**

On a vu que quand  $h$  devient très petit,  $\Pi$  redevient une fonction décroissante de  $h$ . Ceci rend la coalescence impossible a priori. Mais la concentration de surface peut elle aussi fluctuer (figure 2-19). On peut alors avoir une suppression de la répulsion courte portée et un rapprochement brutal des surfaces au niveau des zones découvertes qui conduit à une rupture de film. Ce deuxième type de fluctuation est contrôlé par l'élasticité de surface  $E$ . Cette élasticité donne lieu à des forces dans le plan de la surface, qui ramènent le tensioactif aux endroits découverts, ce sont les forces de Marangoni <sup>[29] [30]</sup>. On peut donc limiter la coalescence en utilisant un bon tensioactif et en rajoutant des alcools gras permettant de rigidifier les surfaces (c'est la magie de la chimie).



**Figure 2-19 : Représentation schématique des fluctuations de concentration de tensioactifs à la surface d'un film.**

## 6 Equation de drainage

### 6.1 Introduction

L'équation de drainage permet de décrire l'évolution spatiale et temporelle de la fraction de liquide dans la mousse. Nous avons vu au paragraphe (4.3), que la fraction de liquide dans les films est négligeable devant celle contenue dans les bords de Plateau et les nœuds. On considère donc que l'écoulement de l'eau à travers la mousse se fait à travers un ensemble de canaux interconnectés par des nœuds. Tous les modèles existants sont basés sur la description de l'écoulement à une échelle locale (bord de Plateau/nœuds), puis sur une moyenne à l'échelle globale d'une mousse.

Dans ce paragraphe, nous allons présenter deux cas limites distincts décrivant le drainage dans la mousse : la limite où l'écoulement est dominé par les bords de Plateau (modèle de Trinity) et la limite où l'écoulement est dominé par les nœuds (modèle de Harvard). Nous présenterons ensuite un modèle décrivant l'écoulement entre ces deux cas limites, avec une équation de drainage généralisée où des corrections de glissement dans les bords de Plateau sont apportées.

### 6.2 Modèles initiaux : Squelette de bord de Plateau.

L'étude du drainage d'une mousse est un problème relativement ancien. Une première étude empirique sur le drainage a été effectuée par Bikerman et al en 1953 <sup>[31]</sup>. Une étude théorique détaillée est due à Lemlich en 1965 <sup>[32]</sup>; cette étude est basée sur l'idée que l'écoulement à travers la mousse se fait par le réseau des bords de Plateau. En 1983 une nouvelle analyse a été réalisée par Kraynick <sup>[33]</sup>, qui a négligé les forces capillaires et obtenu ainsi des solutions analytiques simples. Le modèle de D. Weaire et collaborateurs proposé en 1997 baptisé le « Skeleton model » est basé sur ces deux dernières approches. Ce modèle permet de décrire l'écoulement dans une mousse sous réserve de quelques hypothèses :

- 1- La contribution des films et des nœuds est négligeable, seuls les bords de Plateau sont pris en considération.
- 2- L'écoulement dans les bords de Plateau est de type Poiseuille avec une vitesse nulle sur les surfaces.
- 3- Du fait de la faible épaisseur du bord de Plateau comparativement à sa longueur, l'écoulement dans un bord de Plateau est dirigé principalement le long de son axe

$x$  ( $v = v e_{x'}$ ), et les variations de la vitesse avec les coordonnées normales à l'axe  $x$  sont beaucoup plus grandes que la variation de la vitesse le long de cet axe. Il en découle que les termes non linéaires de l'équation de Navier-stokes disparaissent (approximation de lubrification).

- 4- Le liquide est Newtonien et incompressible.
- 5- Les termes inertiels sont négligeables (nombre de Reynolds faible), ce qui implique un écoulement stationnaire dans les bords de Plateau.

Pour simplifier la présentation, on considère un seul bord de Plateau vertical avec une section  $A(x, t)$ , qui dépend de la coordonnée verticale  $x$  et le temps. En prenant en considération l'hypothèse 4, l'équation de conservation de la masse s'écrit :

$$\frac{\partial}{\partial t} A(x,t) + \frac{\partial}{\partial x} [A(x,t)u(x,t)] = 0 \quad (2-22)$$

où  $u$  est la vitesse moyenne à travers la section du bord de Plateau.

La pression à l'intérieur du fluide est donnée par la loi de Laplace :

$$p_1 = p_g - \frac{\gamma}{r} \quad (2-23)$$

Où  $p_g$  est la pression à l'intérieur des bulles,  $\gamma$  est la tension superficielle et  $r$  est le rayon de courbure du bord de Plateau. Rappelons que  $A_{bp} = C_{bp} r^2$ , avec  $C_{bp} = (\sqrt{3} - \pi/2)^{1/2}$ . Considérons un élément de volume  $A(x, t)dx$  du bord de Plateau ; les forces dissipatives due à l'écoulement sont données par :  $-\frac{f \eta u}{A_{bp}}$ , où  $f$  est un facteur numérique qui dépend de la géométrie du bord de Plateau ( $f \approx 49$ ) et  $\eta$  est la viscosité du liquide. La force visqueuse s'ajoute aux forces dues à la gravité ( $\rho g$ ) et aux gradient de pression ( $-\frac{\partial p_1}{\partial x}$ ). A l'équilibre:

$$\rho g - \frac{\partial}{\partial x} p_1 - \frac{\eta f u}{A_{bp}} = 0 \quad (2-24)$$

En substituant la valeur de  $p_1$  (équation 2-23) dans l'équation (2-24), l'équation 2-22 devient :

$$\frac{\partial A_{bp}}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x} \left( \frac{\rho g}{f \eta} A_{bp} - \frac{C \gamma}{2f \eta} \sqrt{A_{bp}} \frac{\partial A_{bp}}{\partial x} \right) = 0 \quad (2-25)$$

Dans la mousse, les bords de Plateau ne sont pas tous verticaux. On va supposer les bords de Plateau identiques et orientés aléatoirement ; si  $\theta$  est l'angle entre leur axe et la verticale, la

coordonnée  $x$  doit être remplacée par  $x \cos\theta$ . De même  $g$  doit être changé en  $\rho g \cos\theta$ . L'équation (2-25) devient :

$$\frac{\partial A_{bP}}{\partial t} + \frac{\cos\theta^2}{f \eta} \frac{\partial}{\partial x} \left( \rho g A_{bP} - \frac{C \gamma}{2} \sqrt{A_{bP}} \frac{\partial A_{bP}}{\partial x} \right) = 0 \quad (2-26)$$

En moyennant sur tout le réseau,  $\langle \cos^2\theta \rangle = 1/3$ .

Pour une mousse de Kelvin, la relation entre la fraction de liquide et la section d'un bord de Plateau s'écrit la forme :

$$\phi_1 = \frac{v_{bP}}{v_{bulle}} = \frac{12 A_{bP} l}{8\sqrt{2} l^3} = \frac{3}{2\sqrt{2}} \frac{A_{bP}}{l} \quad (2-27)$$

Finalement, l'équation de drainage décrivant l'évolution de la fraction de liquide est donnée par :

$$\frac{\partial \phi_1}{\partial t} + \frac{1}{3f \eta} \frac{\partial}{\partial x} \left( \rho g \frac{2^{3/2} l^2}{3} \phi_1^2 - \frac{C_{bP} \gamma}{2} \sqrt{\frac{2^{3/2} l^2}{3}} \sqrt{\phi_1} \frac{\partial \phi_1}{\partial x} \right) = 0 \quad (2-28)$$

Introduisons des unités réduites, afin d'adimensionner l'équation (2-28) et définissons une longueur caractéristique  $x_0$ , un temps caractéristique  $t_0$  et une fraction de liquide  $\phi_0$  tels que :

$x = x_0 \zeta$ ,  $t = t_0 \tau$ ,  $\phi_1 = \phi_0 \varepsilon$ , où  $\zeta$ ,  $\tau$ ,  $\varepsilon$  sont des variables sans dimension, et  $x_0 = \sqrt{\frac{\gamma}{\rho g}}$ ,

$t_0 = \frac{3f \eta}{C_{bP}} \sqrt{\frac{1}{\rho g \gamma}}$ ,  $\phi_0 = \frac{3}{2^{3/2}} \frac{C_{bP}}{l^2} x_0^2$ . L'équation de drainage adimensionnée s'écrit alors :

$$\frac{\partial \varepsilon}{\partial \tau} + \frac{\partial}{\partial \zeta} \left( \varepsilon^2 - \frac{\sqrt{\varepsilon}}{2} \frac{\partial \varepsilon}{\partial \zeta} \right) = 0 \quad (2-29)$$

### 6.3 Contribution des nœuds : cas limite (Modèle de Harvard)

Ce modèle a été établi par H.A. Stone et collaborateurs en 1999<sup>[34] [20] [35]</sup>. L'approche consiste à considérer la mousse comme un milieu poreux et à utiliser une équation semblable à l'équation de Darcy pour un milieu poreux, reliant le gradient de pression  $G$  à la perméabilité  $k$  et à la vitesse moyenne de liquide dans le milieu  $v$  :

$$G = -\nabla p + \rho g = \eta v / k \quad (2-30)$$

Le gradient de pression  $G$  est la somme des gradients de pression capillaire et de pression hydrostatique  $\rho g$ .

Dans la mousse, l'espace interstitiel entre les bulles, constitué des bords de Plateau et des nœuds, joue le rôle des pores à travers lesquels le liquide coule. Cependant « les pores » de la mousse n'ont pas une géométrie fixe, contrairement à un milieu poreux, les bulles se déforment quand la fraction de liquide change. Dans ces conditions, la perméabilité de la mousse est couplée dynamiquement à la fraction de liquide  $\phi_l$ . En supposant que la loi de Darcy reste valable, l'équation de drainage peut être obtenue par le raisonnement suivant : dans la limite d'une mousse sèche, correspondant à une fraction de liquide faible  $r \ll 1$ , l'expression de  $r$  (équation 2-17) est simplifiée et s'écrit sous la forme :

$$r \approx \delta_{\phi_l}^{-1/2} l \phi_l^{1/2} \quad \text{avec} \quad \delta_{\phi_l} = 0,17. \quad (2-31)$$

En considérant que les termes inertiels sont négligeables, le travail des forces de pression et de gravité est égal à la dissipation due aux forces visqueuses. L'équation de la conservation de la masse s'écrit :

$$\frac{\partial \phi_l}{\partial t} + \nabla (\phi_l v) = 0 \quad (2-32)$$

La pression est décrite comme précédemment avec la loi de Laplace :

$$p = p_{\text{gaz}} - \gamma/r \quad (2-33)$$

On considère que la mousse est monodisperse, en conséquence la pression dans les bulles est la même. Avec les équations (2-31) et (2-33), l'expression du gradient de pression  $G$  devient :

$$G = \rho g + \nabla (\gamma/r) \approx \rho g + \frac{\gamma \delta_{\phi_l}^{1/2}}{l} \nabla \phi_l^{-1/2} \quad (2-34)$$

On trouve l'expression de la vitesse  $v$  avec l'équation 2-30 :

$$v = \frac{\rho g}{\eta} k(\phi_l) + \frac{\gamma \delta_{\phi_l}^{1/2}}{l \eta} k(\phi_l) \nabla \phi_l^{-1/2} \quad (2-35)$$

En substituant l'expression de la vitesse (2-35) dans l'équation de la conservation de la masse (2-32), on obtient l'équation générale du drainage :

$$\eta \frac{\partial \phi_l}{\partial t} + \rho g \nabla (k(\phi_l) \phi_l) - \frac{\gamma \delta_{\phi_l}^{1/2}}{l} \nabla (k(\phi_l) \nabla \phi_l^{1/2}) = 0 \quad (2-36)$$

La perméabilité de la mousse dépend de la géométrie des bords de Plateau, de la fraction de liquide et de la mobilité des interfaces. Si on considère que la surface des bords de Plateau glisse sans contrainte (faible viscosité de surface), l'écoulement dans ces conditions est de type Bouchon. La vitesse est constante dans la section du bord de Plateau, et la dissipation se

fait essentiellement dans les nœuds. La perméabilité dans la mousse s'écrit sous la forme :  $k(\varepsilon) = K l^2 \phi_1^{1/2}$ . En substituant cette expression dans l'équation (2-36), on obtient l'équation de drainage dans le cas limite dominé par les nœuds :

$$\eta \frac{\partial \phi_1}{\partial t} + K \rho g l^2 \frac{\partial \phi_1^{3/2}}{\partial x} - \frac{K \delta_\varepsilon^{1/2} l \gamma}{2} \frac{\partial^2 \phi_1}{\partial x^2} = 0 \quad (2-37)$$

Cette équation peut être adimensionnée. On définit les variables réduites :  $\zeta = x/x_0$ ,  $\tau = t/t_0$ ,  $\varepsilon = \phi_1/\phi_0$  avec,  $t_0 = \eta \delta^{1/2} \gamma / K (\rho g)^2 l^3$ . L'équation de drainage adimensionnée s'écrit :

$$\frac{\partial \varepsilon}{\partial \tau} + \frac{\partial}{\partial \zeta} \left( \varepsilon^{3/2} - \frac{1}{2} \frac{\partial \varepsilon}{\partial \zeta} \right) = 0 \quad (2-38)$$

#### 6.4 Formules généralisées en terme de perméabilité

Dans le cas général, la perméabilité de la mousse  $k(\varepsilon)$  figurant dans la loi de Darcy (équation 2-30) dépend de la longueur des bords de Plateau, de la fraction de liquide dans la mousse, de la rhéologie de surface et probablement d'autres paramètres comme cela sera présenté ultérieurement. On peut donc écrire une formule généralisée décrivant le drainage en termes de perméabilité. Les deux cas limites de drainage peuvent être décrits par une seule équation :

$$\frac{\partial \varepsilon}{\partial t} + \nabla \left( \frac{\rho g}{\eta} \varepsilon k(\varepsilon) \right) - \nabla \left( \frac{\gamma \delta_\varepsilon^{-1/2}}{2 \eta l} \frac{k(\varepsilon)}{\sqrt{\varepsilon}} \nabla \varepsilon \right) = 0 \quad (2-39)$$

Dans le cas des parois rigides où seule la contribution des bords de Plateau est prise en compte, la perméabilité  $k_c(\varepsilon)$  est donnée par :

$$k_c(\varepsilon) = K_c l^2 \varepsilon \quad (2-40)$$

$K_c$  est un préfacteur qui tient compte de la géométrie des bords de Plateau, il peut être calculé et a pour valeur :  $K_c = 6 \cdot 10^{-3}$ .

Dans le cas des parois mobiles où la dissipation se fait essentiellement dans les nœuds :

$$k_n(\varepsilon) = K_n l^2 \sqrt{\varepsilon} \quad (2-41)$$

Le préfacteur  $K_n$  n'est pas connu parfaitement. Il a été trouvé expérimentalement inférieur à  $K_c$  et de l'ordre de quelque  $10^{-3}$  [20].

## 6.5 Prédiction pour le drainage forcé

Il existe une approche expérimentale permettant de distinguer les deux régimes : le drainage forcé. Cette approche a été proposée par D. Weaire et al [36], elle consiste à mouiller une mousse sèche par un débit connu du liquide, ainsi la mousse humide remplace la mousse sèche et la limite entre les deux mousses définit un front qui se propage sans se déformer le long de la mousse à une vitesse constante. Dans ces conditions, les forces capillaires sont négligeables et l'équation de Darcy s'écrit :

$$\rho g = \frac{\eta V_f}{k(\varepsilon)} \quad (2-42)$$

où,  $V_f$  est la vitesse de déplacement du front.

Des équations (2-40), (2-41) et (2-42), on déduit les expressions de la vitesse dans les deux cas limites :

Cas des parois rigides :

$$V_f = \frac{\rho g l^2}{\eta} K_c \varepsilon \quad (2-43)$$

Cas des parois mobiles :

$$V_f = \frac{\rho g l^2}{\eta} K_n \varepsilon^{1/2} \quad (2-44)$$

Dans une expérience de drainage forcé, on injecte un débit de liquide  $Q$  dans une colonne de mousse de section  $A$ , le débit sortant est :  $V_f \varepsilon A$ , donc  $\varepsilon = Q / V_f A = V_s / V_f$  avec  $V_s = Q/A$ .

Ce qui permet d'écrire les équations (2-43) et (2-44), sous la forme :

$$V_f = \left( \frac{\rho g l^2}{\eta} K_c \right)^{1/2} V_s^{1/2} \quad (\text{parois rigides}) \quad (2-45)$$

$$V_f = \left( \frac{\rho g l^2}{\eta} K_n \right)^{2/3} V_s^{1/3} \quad (\text{parois mobiles}) \quad (2-46)$$

## 6.6 Régimes intermédiaires : quantifier la mobilité de la surface

L'analyse du drainage telle qu'elle a été présentée dans le paragraphe précédent, représente deux limites possibles <sup>[37]</sup>. Cependant dès le début des études sur le drainage Lemlich , puis ensuite Desai <sup>[38]</sup> et enfin Nguyen <sup>[39]</sup>, ont remarqué que la viscosité de surface du tensioactif pourrait jouer un rôle important dans la cinétique de drainage, et que la prise en compte de la résistance au cisaillement de la surface est primordiale. Ainsi, Lemlich a introduit le paramètre :

$$M_L = \frac{\eta r}{\eta_s} \quad (2-47)$$

où  $\eta$  est la viscosité du liquide et  $\eta_s$  la viscosité de surface de cisaillement. Ce paramètre permet de décrire le couplage entre l'écoulement dans le volume et dans la surface. Dans le cas d'un écoulement de type Bouchon :  $M_L \gg 1$ , et dans le cas d'un écoulement de type Poiseuille :  $M_L \ll 1$ .

L'origine du cisaillement est liée au fait que les coins des bords de Plateau sont fixes alors que leurs côtés sont mobiles. Les études de Desai et Nguyen ont montré que la vitesse de drainage (équation 2-43) lorsqu'on tient compte de ce couplage s'écrit sous la forme :

$$V_f = \frac{\rho g l^2}{\eta} K_c \beta(A_{bp}) \varepsilon \quad (2-48)$$

On remarque que la correction apportée par le coefficient d'accélération ne modifie pas l'exposant :  $V_f \propto \varepsilon$ , elle ne modifie que le préfacteur.  $\beta(A_{bp})$  est le coefficient d'accélération, déterminé analytiquement sous la forme <sup>[38] [32] [40]</sup> :

$$\beta(A_{bp}) = 1 + 10,9 \frac{\eta}{\eta_s} \sqrt{A_{bp}} + 6,2 \left(\frac{\eta}{\eta_s}\right)^{4/3} A_{bp}^{2/3} - 12,5 \left(\frac{\eta}{\eta_s}\right)^{5/4} A_{bp}^{5/8} \quad (2-49)$$

En terme de mobilité, le développement au premier ordre de (2-49) est suffisant pour  $M_L \leq 25$ . L'expression de  $K_c$  s'écrit sous la forme :

$$K_c = K_{C0} (1 + a M_L) \quad (2-50)$$

avec  $a = 10,9 \sqrt{C_{bp}} = 4,4$  et dans la limite des parois rigides  $K_{C0} = 6 \cdot 10^{-3}$ . Ainsi, on a une première correction à apporter dans le cas des parois rigides, pour commencer à décrire des écoulements intermédiaires.

Il existe une autre approche basée sur le fait que les gradients de concentration de surface sont freinés par l'élasticité de surface. Dans ce cas la mobilité de surface peut être décrite par un autre paramètre  $N$  <sup>[41]</sup>:

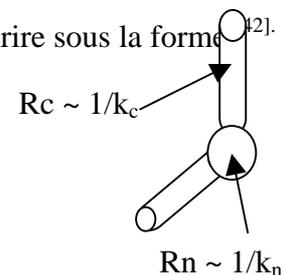
$$N = \frac{\eta D_s}{E r} \quad (2-51)$$

Où  $D_s$  est le coefficient de diffusion effectif du tensioactif en volume et  $E$  l'élasticité de surface.

Comme le paramètre  $M_L$ , le paramètre  $N$  est grand pour des surfaces fluides et petit pour des surfaces rigides. A ce jour on ne dispose pas d'équation similaire à 2-49 pour le paramètre  $N$ .

D'une façon générale:

Pour aller plus loin que le développement limité (équation 2-49), on peut considérer la mousse comme un ensemble de résistances hydrodynamiques  $R(\sim \frac{1}{k})$  en série (comme cela est schématisé sur la figure 2-20). La perméabilité effective  $k$  peut s'écrire sous la forme <sup>[42]</sup>:



$$l^2 k^{-1} = k_c^{-1}(M_L, N, \varepsilon) + \varepsilon^{-1/2} k_n^{-1}(M_L, N, \varepsilon)$$

**Figure 2-20**

si on néglige  $N$ , la vitesse dans le cas du drainage forcé peut s'écrire sous la forme :

$$V = \frac{\rho g l^2}{\eta} \varepsilon \left( \frac{1}{\frac{1}{K_{c0} (1 + a M_L)} + \frac{\sqrt{\varepsilon}}{K_{n0}} f(M_L)} \right) \quad (2-52)$$

Ceci permet de décrire des cas intermédiaires où les contributions des bords de Plateau et des nœuds sont du même ordre. Plusieurs questions restent posées :

- Comment incorporer le paramètre de la mobilité  $M_L$  dans la contribution les nœuds :  $f(M)$  ?
- Comment incorporer le paramètre  $N$  dans la contribution des bords de Plateau et des nœuds ?
- Quelle est la validité de ces approches, notamment le rôle de la viscosité de volume ?



## **Chapitre 3 : Méthodes expérimentales**



Dans la première partie de ce chapitre, nous discuterons le choix et la nature des produits utilisés, tensioactifs et polymères, ainsi que la méthode de préparation des solutions servant à produire la mousse. Dans la deuxième partie, une description détaillée des appareils qui nous ont permis de caractériser les solutions et d'étudier le drainage sera présentée.

## **1 Solutions utilisées**

### **1.1 Les tensioactifs**

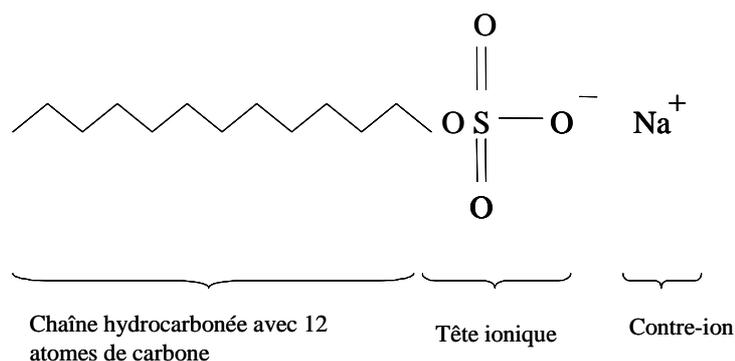
Deux tensioactifs ont été utilisés : le Dodecyl Sulfate de Sodium (SDS) et le Bromure Tétradécyl Triméthyl Ammonium (TTAB). Le SDS est un tensioactif ionique, sa molécule est constituée d'une chaîne aliphatique hydrocarbonée avec 12 atomes de carbone, et d'une tête polaire formée d'un groupement sulfate. La tête polaire se dissocie dans l'eau, le groupement  $\text{SO}_4^-$  reste attaché à la chaîne, tandis que le contre-ion  $\text{Na}^+$  est libéré en solution. Cette molécule a une masse molaire de 288,38 et une concentration micellaire critique (cmc) de  $8 \cdot 10^{-3}$  mol/l (concentration au-dessus de laquelle on forme des micelles). La structure du SDS est représenté sur la figure (3-1).

La molécule de TTAB est constituée d'une chaîne aliphatique hydrocarbonée composée de 14 carbones et d'une tête polaire cationique  $(\text{CH}_3)_3\text{N}^+$ . En solution, la tête polaire est dissociée avec un contre-ion ( $\text{Br}^-$ ), la structure de cette molécule est représentée sur la figure (3-2). La masse molaire du TTAB est de 336,41 et sa cmc  $3,6 \cdot 10^{-3}$  mol/l.

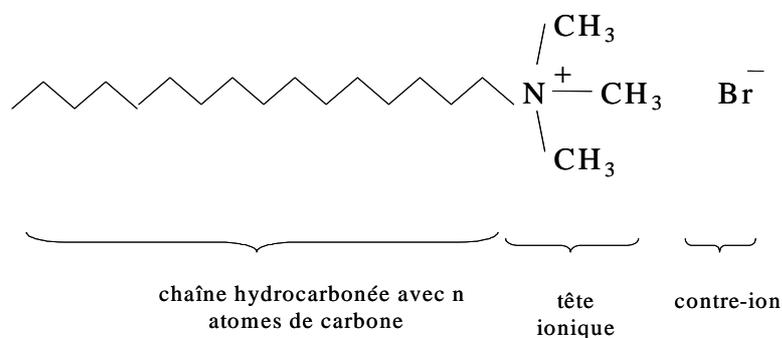
Les concentrations utilisées sont de  $2 \times \text{cmc}$  pour le SDS et de  $10 \times \text{cmc}$  pour le TTAB. En effet les mousses faites avec des solutions de tensioactifs à des concentrations au-dessus de la cmc sont plus stables qu'en dessous. De plus, la mousse de TTAB est moins stable que celle de SDS, c'est pourquoi nous avons utilisé une solution plus concentrée. L'objectif de notre étude est d'étudier l'effet de la viscosité de volume sur le drainage en gardant la viscosité de surface constante et en conservant des conditions de surfaces rigides. Pour cette raison nous avons rajouté du dodécanol en solution. Le dodécanol est un alcool gras constitué d'une chaîne hydrocarbonée de 12 atomes de carbones ( $\text{C}_{12}\text{OH}$ ). Le dodécanol est moins soluble dans l'eau qu'un tensioactif ionique et il se concentre à la surface. La présence de dodécanol a pour effet d'augmenter la densité de la monocouche, ce qui a pour conséquence d'augmenter la rigidité de surface.

Les tensioactifs sont achetés chez Sigma-Aldrich et utilisés sans purification supplémentaire (la pureté est de 99%). Les solutions utilisées ont été préparées en dissolvant le tensioactif

dans de l'eau fournie par un appareil Millipore (résistivité 18 MΩ.cm) sous agitation magnétique et à température ambiante. On rajoute par la suite le dodécanol, dont la concentration est définie par le rapport R (R = masse de tensioactif / masse de dodécanol), en chauffant légèrement la solution à 30°C. En effet le dodécanol est peu soluble dans de l'eau ( $C_{\text{solubilité}} = 1.2 \cdot 10^{-5} \text{ mol/l}$ ), cependant en présence de micelles de tensioactifs, la solubilité du dodécanol augmente <sup>[43]</sup>, et en chauffant légèrement, on active le processus.



**Figure 3-1: Formule développée de la molécule de Sodium Dodecyl Sulfate (SDS)**



**Figure 3-2: Formule développée de la famille des tensioactifs cationiques : Bromures d'alkyl triméthyl ammonium ( $C_n$ TAB)**

## 1.2 Les solutions de polymères

### 1.2.1 Introduction

Les fluides sont généralement décrit par leur viscosité lors d'un écoulement. Ainsi on distingue deux familles de fluides : les fluides newtoniens et les fluides non-newtoniens. Les fluides ayant un comportement newtonien ont une viscosité constante, comme par exemple l'eau. En revanche les solutions de polymères se comportent souvent comme des fluides non-newtoniens. Ces effets surviennent lorsque ces fluides sont soumis à de forts taux de cisaillement et sont spécifiques de la structure et des mécanismes de relaxation de contrainte propres à chaque fluide <sup>[44]</sup>. Dans la majorité des cas, après un comportement initial de fluide newtonien, la viscosité diminue lorsque le taux de cisaillement augmente, ce phénomène est appelé "rhéo-fluidification". Il est observé par exemple dans les fondus de polymères. Pour d'autres fluides tels que les solutions de polymères auto-associatifs, la chute de viscosité est précédée d'un régime intermédiaire où celle ci augmente, phénomène appelé "rhéo-épaississement".

Ces fluides possèdent des propriétés visco-élastiques : lorsqu'ils subissent une déformation, ils donnent une réponse à la fois élastique et visqueuse. Un rappel des principales propriétés des fluides newtoniens et non newtoniens sera détaillé dans les chapitres 4 et 5. Dans ce chapitre, nous nous limiterons à une présentation des polymères utilisés et des méthodes de préparation des solutions.

### 1.2.2 Le Polyoxyéthylène (PEO)

Le polyoxyéthylène (PEO) est un polymère flexible, présentant des propriétés élastiques dont nous verrons quelques exemples dans le chapitre 5. Plusieurs masses moléculaires ont été utilisées, afin d'étudier l'effet de la longueur de chaîne ( $M_w = 10^4$ ,  $2 \cdot 10^4$ ,  $2 \cdot 10^5$ ,  $6 \cdot 10^5$ ,  $10^6$  et  $5 \cdot 10^6$ ). Nous avons utilisé pour la fabrication de la mousse le TTAB (un tensioactif cationique). Ce tensioactif a été choisi parce que contrairement au SDS, il ne se complexe pas avec le PEO <sup>[47]</sup> et il permet d'obtenir des mousses plus stables que d'autres tensioactifs cationiques ou non-ioniques <sup>[46] [47] [48]</sup>.

Le PEO utilisé provient de chez Aldrich. Nos solutions de PEO ont une concentration de 3g/l sauf pour la masse moléculaire la plus grande ( $5 \cdot 10^6$ ) où la concentration est de 0,75g/l, ceci dans le but de rester dans des gammes de viscosité similaires. Les solutions sont préparées de la façon suivante : d'abord on dissout le polymère dans de l'eau pure sous faible

agitation magnétique (sinon on risque de casser le polymère) et en chauffant au-dessous de 50°C (le chauffage a été utilisé surtout pour les grandes masses, plus difficiles à dissoudre). Parallèlement, une solution de tensioactif est préparée selon le protocole décrit précédemment ; les deux solutions sont alors mélangées sous agitation magnétique et à température ambiante. Le mélange est laissé sous agitation pendant environ 1 heure et laissé au repos pendant environ 24 heures.

Dans le but de vérifier qu'aucune complexation ne s'est produite en solution entre le PEO et le TTAB, des mesures de tension superficielle et d'élasticité ont été effectuées.

### 1.2.3 Les fluides de Boger

Les fluides de Boger sont des fluides de viscosité élongationnelle variable et de viscosité de cisaillement constante. Dans notre cas, les fluides de Boger utilisés sont des mélanges de PEO-Glycérol, ayant une viscosité de cisaillement constante et voisine ; la composition de ces solutions est donnée dans le tableau 3-I <sup>[49]</sup>. Les solutions sont préparées de la façon suivante : une solution de polymère et de tensioactif est préparée comme décrit dans le paragraphe précédent, la glycérine est rajoutée peu à peu à température ambiante et sous agitation magnétique.

Masse moléculaire	Composition en poids			Viscosité (mPa.s)
	Polymère %	Glycérol %	Eau %	
$6 \cdot 10^5$	0,270	20	79,73	4,99
$1 \cdot 10^6$	0,150	25	74,85	4,56
$5 \cdot 10^6$	0,080	15	84,92	4,70

**Tableau 3-I: Composition des fluides de Boger**

### 1.2.4 Le Xanthane

Le Xanthane est un polysaccharide anionique, produit par la fermentation de bactéries (*Xanthosomas campestris*). La structure primaire de la molécule est donnée sur la figure 3-3. Ce polymère a une structure en double hélice en solution aqueuse, avec une longueur de persistance élevée (140 nm). Le Xanthane utilisé provient de chez Aldrich ; sa masse moléculaire est  $M_w = 11 \cdot 10^6$ . De même que pour le PEO, il faut éviter toute complexation en surface, ce qui est ici possible avec le SDS <sup>[50]</sup>. Les solutions de Xanthane sont préparées de la même façon que celles de PEO. Elles ne se conservent pas plus qu'une semaine, car elles sont dégradées par les bactéries.

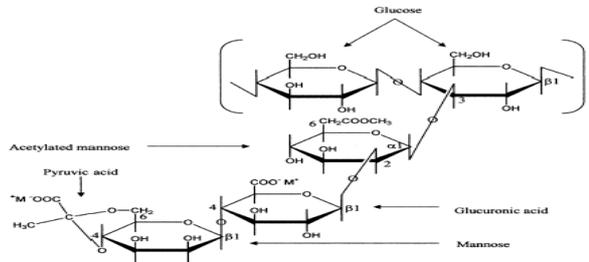


Figure 3-3 : Structure primaire du Xanthane.

### 1.2.5 Le Carbopol®

Le Carbopol® est une marque déposée de Noveon (Ancienne B F. Goldrich). Ce nom désigne une famille de polymères utilisés comme agents épaississants et stabilisants des suspensions, dans une large variété de produits cosmétiques, pharmaceutiques et de ménage. Le Carbopol® est un polymère d'acide acrylique (figure 3-4), il se dissout facilement dans l'eau et présente comme le Xanthane une viscosité élevée à faible concentration.

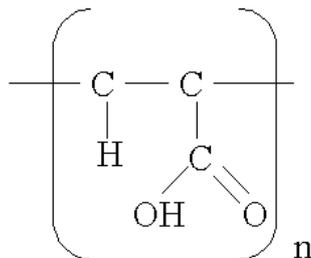


Figure 3-4: Structure primaire de la famille des polymères Carbopol.

Nous avons utilisé le Carbopol 981. Les solutions moussantes sont préparées en dispersant le Carbopol® dans une solution de tensioactif (SDS) et de dodécanol. Le mélange se fait à température ambiante et sous agitation magnétique pendant environ 30 min.

## 2 Equipement et méthodes expérimentales

### 2.1 Mesure de viscosité

La viscosité est un paramètre très important pour la caractérisation des fluides. Considérons un écoulement de cisaillement simple, avec un fluide s'écoulant entre deux plaques de surface A, se trouvant à une distance b l'une de l'autre (figure 3-5) ; le liquide est mis en mouvement par une force F appliquée sur la plaque supérieure, et un cisaillement caractérisé par un gradient de vitesse constant s'établit entre les parois.

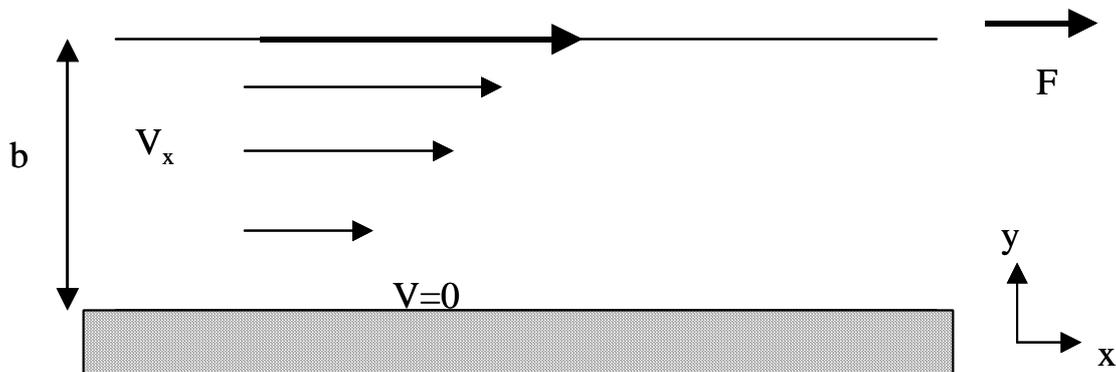


Figure 3-5: Gradient de vitesse dans un écoulement entre deux plaques séparées par une distance b et où la plaque supérieure est en mouvement à vitesse constante V.

La force par unité de surface nécessaire pour tirer la plaque à une vitesse V est la contrainte  $\tau = F/A$ . Elle est proportionnelle au gradient de vitesse dans la direction normale aux plaques :  $\dot{\gamma} = \frac{\partial V_x}{\partial y} = \frac{V}{b}$ . Si on double la force F, on double la vitesse V. Le coefficient de proportionnalité reliant le gradient à la contrainte est la viscosité, ce qui permet d'écrire la loi de Newton :

$$\eta \equiv \frac{\tau}{\dot{\gamma}}$$

Si un fluide, à température constante, a une viscosité qui reste constante quelle que soit la valeur de la contrainte appliquée, on dit qu'il est newtonien. Si la viscosité varie avec la contrainte appliquée, on dit que le fluide est non-newtonien.

La viscosité peut être mesurée par plusieurs méthodes, on va se limiter aux deux méthodes utilisées dans cette étude à savoir : le viscosimètre capillaire utilisable pour les fluides newtoniens (solutions diluées de polymère) et le rhéomètre, qui permet de caractériser des solutions viscoélastiques.

### 2.1.1 Viscosimètre capillaire

Dans ce type de viscosimètre, le fluide s'écoule sous l'effet de la gravité dans un tube vertical de diamètre connu. On mesure le temps nécessaire à l'écoulement d'un volume donné de fluide. Différents diamètres de tube ont été utilisés afin d'adapter le temps de mesure à la gamme de viscosité. La calibration du viscosimètre a été faite en utilisant de l'eau pure de viscosité 1 cSt. On mesure le temps que met un volume  $V$  de liquide compris entre deux repères à s'écouler dans le capillaire ; ce temps ( $t$ ) est proportionnel à la viscosité cinématique  $\nu$  du liquide:  $\nu = k t$  ;  $\nu = \frac{\eta}{\rho}$ ,  $\rho$  étant la densité du liquide.

### 2.1.2 Le Rhéomètre

Ce type d'appareil permet d'établir des *rhéogrammes*. Le rhéogramme le plus fréquemment utilisé concerne  $\tau$  (ou  $\eta$ ) en fonction de  $\dot{\gamma}$  : on fait tourner la plaque supérieure à une vitesse de rotation donnée, imposant ainsi le gradient de vitesse de cisaillement et on mesure le couple qui en résulte. On peut aussi imposer la contrainte  $\tau$  et on mesure la vitesse de rotation qui en découle. Expérimentalement, la mesure se fait en utilisant deux cylindres concentriques, un fixe et un mobile : c'est la géométrie Couette, une des plus fréquemment utilisée. L'échantillon étudié est confiné entre deux cylindres parallèles, l'un en rotation et l'autre fixe, séparés par une distance petite devant leurs rayons (figure 3-6). Lorsque l'intervalle entre les deux cylindres est petit ( $R_1/R_2 > 0,99$ ), la courbure des cylindres peut être négligée et on se retrouve dans une situation similaire au cisaillement entre deux plaques. Ceci permet d'avoir un gradient ou taux de cisaillement constant <sup>[51]</sup> :

$$\dot{\gamma} \approx R_1 \omega / (R_2 - R_1)$$

$\omega$  étant la vitesse angulaire de rotation. Si le couple appliqué au cylindre mobile est  $M$ , alors la contrainte s'écrit :

$$\tau = \frac{M}{2\pi R_1^2 h}$$

La viscosité étant  $\eta \equiv \frac{\tau}{\dot{\gamma}}$ , on peut alors déduire :

$$\eta \approx \frac{M(R_2 - R_1)}{2\pi R_1^3 h \omega}$$

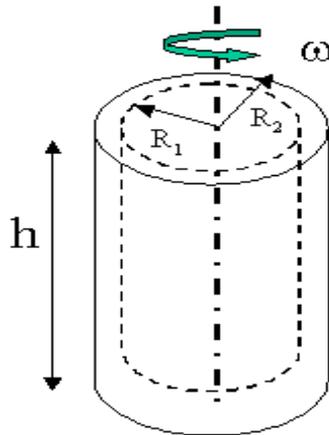


Figure 3-6 : Cellule de Couette cylindrique.

Nos mesures ont été effectuées à l'aide d'un rhéomètre Physica MCR 300, relié à un PC piloté par le logiciel US 200. L'appareil peut fonctionner en imposant une force de traction, un couple ou une vitesse. Les mesures de viscosité présentées dans la suite ont été effectuées à cisaillement imposé ( $0,1 \text{ s}^{-1} < \dot{\gamma} < 500 \text{ s}^{-1}$ ). Nous avons utilisé une géométrie Couette à double gap DG 26,7 (figure 3-7), constituée d'un cylindre tournant de rayon interne  $R_{\text{int}} = 24,67 \text{ mm}$  et de deux cylindres fixes de rayons externes  $R_{\text{ext}} = R_{\text{int}} \pm \text{Gap}$  avec un gap de 0,5 mm. La valeur  $R_{\text{int}}/R_{\text{ext}}$  est ici de 0,96, ce qui signifie que la géométrie DG 26,7 est à petit gap (Gap = 0,5 mm). Dans ce cas le cisaillement entre les deux cylindres est constant.

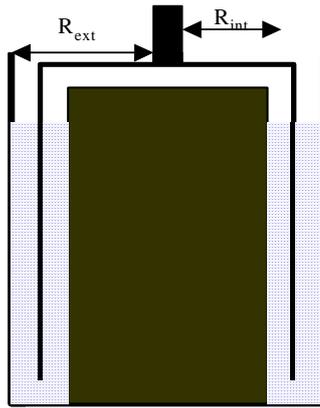
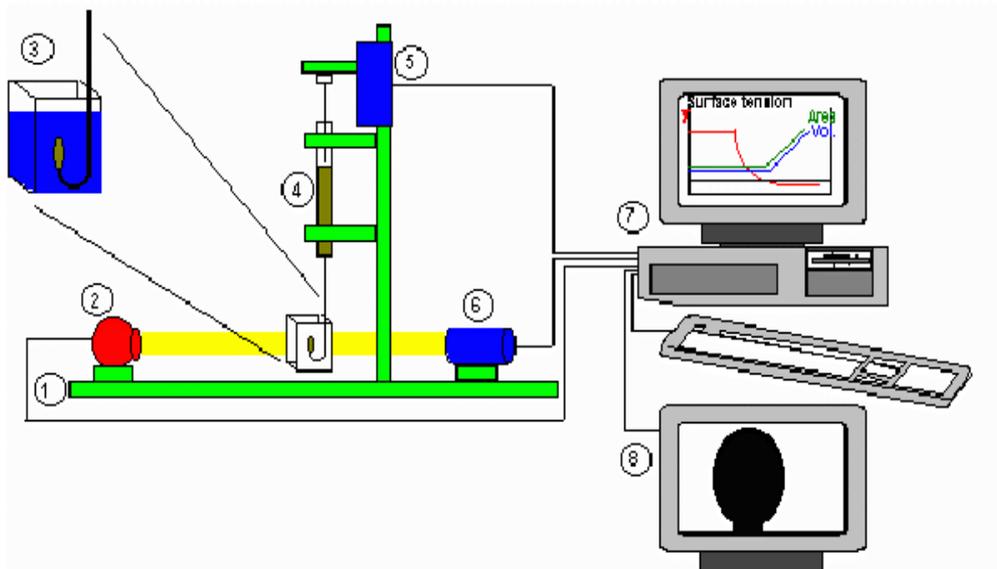


Figure 3-7 : La géométrie double gap DG 26,7.

## 2.2 Mesure de tension superficielle

La tension superficielle représente l'énergie due aux forces de cohésion intermoléculaires par unité de surface ; elle s'exprime en  $\text{J/m}^2$  ou en  $\text{N/m}$ . Si on crée une surface entre une solution de molécules tensioactives et de l'air, la tension superficielle initiale est celle de l'interface eau-air ( $71,9 \text{ mN/m}$  à  $T=25^\circ\text{C}$ ). Au cours du temps, les molécules tensioactives vont migrer vers l'interface en abaissant la tension superficielle, le temps nécessaire pour obtenir la valeur d'équilibre de la tension superficielle est variable d'une molécule à l'autre. Ceci permet de caractériser l'échantillon (sa pureté en particulier). Pour les mesures de tension superficielle en fonction du temps  $\gamma(t)$ , nous avons utilisé un tensiomètre développé par IT Concept (Longessaigne, France) <sup>[52]</sup> <sup>[53]</sup> permettant de numériser automatiquement le profil d'une goutte et de l'analyser. La tension superficielle est calculée en temps réel en résolvant l'équation de Laplace. Sur la figure (3-8) on représente l'ensemble expérimental du tensiomètre à goutte. Dans notre étude nous avons utilisé des bulles créés dans la solution, afin d'avoir un réservoir suffisant de molécules tensioactives, et de garder la concentration de volume constante lors de l'adsorption en surface.



**Figure 3-8 : Représentation schématique du montage du tensiomètre à bulle d'I.T. Concept. 1) Banc d'optique, 2) Source lumineuse, 3) Cuve thermostatée, 4) Pousse seringue, 5) Moteur électrique, 6) Optique et caméra, 7) Micro-ordinateur, 8) Ecran de contrôle.**

Une bulle d'air est formée à l'extrémité d'une aiguille coudée, fixée sur une seringue, plongée dans la cuve (4 x 2 x 1 cm) remplie de la solution. Le volume d'air délivré par la seringue est contrôlé avec précision par une vis micrométrique pilotée par un moteur électrique. Ceci permet de régler finement le volume de la bulle, dont le rayon est de l'ordre de quelques millimètres. La bulle ainsi formée est éclairée par une source lumineuse uniforme et l'image de son profil est projetée sur une caméra CCD (512 x 512 pixels) (figure 3-9). La tension superficielle entre deux milieux liquide-liquide ou liquide-gaz peut être calculée à partir de l'étude du contour d'une goutte présentant une symétrie de révolution. La forme de la goutte est déterminée par la combinaison de la tension superficielle, qui force la goutte à prendre une forme sphérique en minimisant l'aire de l'interface, et des effets de la gravitation, qui ont tendance à l'allonger ou l'aplatir. Lorsque l'importance de ces effets est du même ordre, on peut déterminer la forme du contour apparent et aussi les angles de contact entre la goutte et son support. Le calcul de la tension superficielle d'une goutte à l'aide de l'équation de Laplace a été décrit dans de nombreux articles <sup>[54] [55]</sup>.

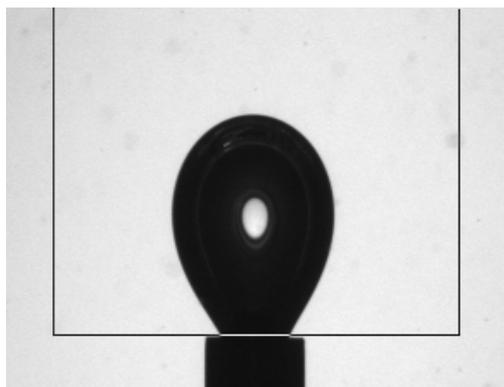


Figure 3-9 : Forme d'une bulle montante.

### 2.3 Mesure de l'élasticité de surface

Les mesures de l'élasticité de compression de surface (cf, chapitre 2), ont été effectuées en utilisant le tensiomètre à bulle décrit dans le paragraphe précédent. Une bulle est créée et la mesure de tension superficielle démarre instantanément. Une fois l'équilibre atteint, on fait osciller le volume de la bulle avec une amplitude de  $1,5 \mu\text{l}$ , et à une fréquence  $\omega = 0,1 \text{ Hz}$ , et on observe les réponses sur la tension (Figure 3-10). On accède aux coefficients d'élasticité de surface de compression, grâce à une analyse de Fourier.

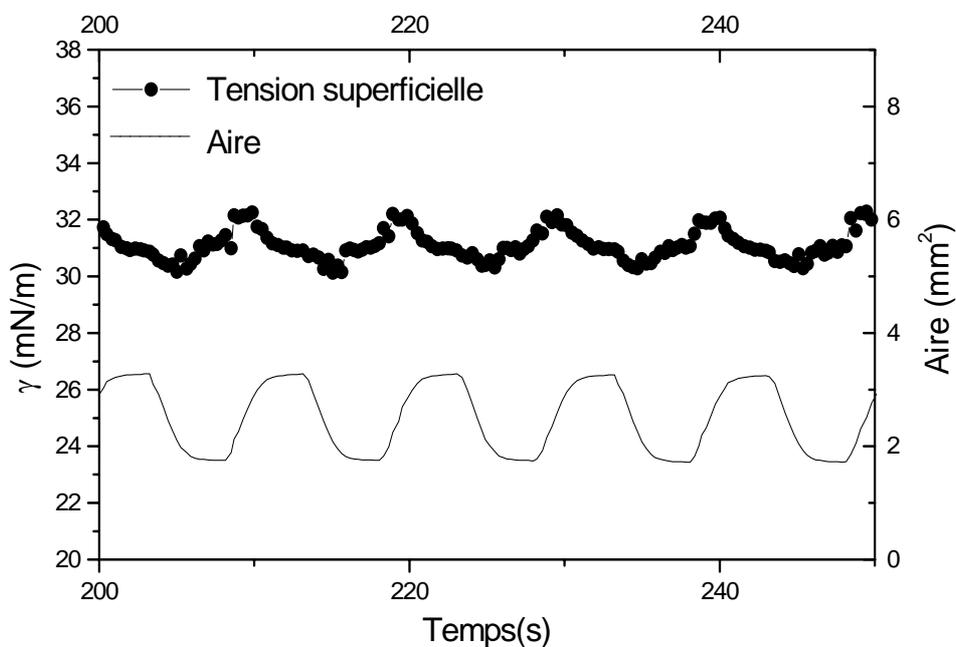


Figure 3-10 : exemple de mesure de la tension superficielle pour une solution de TTAB/dodécanol, au cours de l'oscillation d'une bulle.

### 3 Le Drainage forcé

Dans une expérience de drainage de mousse, la fraction de liquide est une fonction du temps et de la coordonnée verticale. Il est important de déterminer l'évolution de cette fraction de liquide pour caractériser le drainage. Il existe plusieurs méthodes expérimentales permettant de déterminer le profil de la fraction de liquide, on peut citer : l'observation visuelle, l'imagerie de fluorescence, la conductivité électrique, et la diffusion multiple de lumière. Dans nos expériences nous avons utilisé les deux dernières techniques, plus précises que la première, et qui ne nécessitent pas l'ajout de marqueur fluorescent. Dans ce qui suit, on va donner une description générale de ces deux dispositifs.

#### 3.1 Mesure de la Conductivité

Le principe de cette expérience consiste à mesurer la position du front du liquide qui sépare la mousse humide de la mousse sèche, en mesurant la conductivité de la mousse à différentes hauteurs, à l'aide d'électrodes placées le long de la colonne de la mousse. Un schéma du montage est représenté sur la figure (3-11) ; ce montage conçu par M. Durand <sup>[56]</sup>, est basé sur un modèle existant <sup>[36] [57]</sup>. Il est constitué d'une cellule, un multiplexeur et un impédancemètre.

##### i. La cellule

La cellule est une colonne en plexiglas de hauteur 70 cm, et de section carrée (4 cm × 4 cm). Sur deux surfaces (en vis à vis) sont incrustées 26 paires d'électrodes, distante de 2 cm. Les dimensions d'une électrode sont les suivantes : 4 mm de largeur et 4 cm de longueur. Aucune électrode n'est disposée sur les dix centimètres en bas et en haut. En effet, lorsque le liquide est injecté dans la mousse le liquide diffuse, et une zone transitoire est nécessaire pour former un front. S.A. Koehler et collaborateurs <sup>[58]</sup> ont observé expérimentalement que l'étalement se fait sur une longueur ne dépassant pas 5 cm, notre dispositif ne teste donc pas cette zone. D'autre part, l'existence d'un réservoir de solution en contact avec la mousse en bas de la colonne (voir paragraphe v), conduit à une augmentation locale de la fraction de liquide due à la montée capillaire de la solution. Plus on s'éloigne du réservoir, plus la fraction de liquide tend vers un profil constant. Cet effet se fait sentir près du réservoir et est négligeable au-dessus.

Les électrodes sont reliées à un système de multiplexage, lui-même relié à un impédancemètre. Le tout est relié à un ordinateur et piloté à l'aide du logiciel Labview.

## ii. Le multiplexeur

Le multiplexeur est constitué essentiellement d'un ensemble de relais (interrupteurs), chacun relié à une électrode. A l'instant  $t = 0$ , l'ordinateur met en marche deux de ces relais correspondant à deux électrodes tandis que les autres relais restent ouverts (et non reliés à la masse) pour éviter tout courant de fuite à travers la mousse vers les autres électrodes. Ensuite, les deux relais fermés s'ouvrent, les deux relais suivants se ferment et ainsi de suite. Les mesures se font du bas de la colonne vers le haut, une série de mesure avec les 26 électrodes est ainsi effectuée. Le programme permet de faire 6 séries de mesures successives afin de localiser la position du front à 6 instants différents pour une meilleure précision.

## iii. L'impédancemètre

L'impédancemètre utilisé est un HP 4284A, alimenté par une tension alternative de 1 Volt et une fréquence allant de 20 Hz à 1 MHz. La fréquence choisie est de 1 kHz. Une explication détaillée du choix de la fréquence est donnée dans<sup>[56]</sup> ainsi que la description de l'étalonnage du dispositif. L'impédancemètre mesure la conductance et la capacité équivalente (montage RC parallèle) entre ses bornes. Les valeurs de la conductance et de la capacité sont enregistrées automatiquement dans l'ordinateur. La durée totale nécessaire pour la mesure est très inférieure à une seconde. Ce temps est négligeable devant la durée totale que met le front pour descendre à travers la colonne (ce temps est variable selon la nature de la solution, mais un minimum d'environ 5 minutes est nécessaire).

## iv. La pompe

Pour réaliser une expérience de drainage on doit injecter du liquide à un débit régulier en haut de la colonne de mousse. Ce débit est apporté par une pompe « pousse-seringue », constituée de deux seringues poussées par un piston à une vitesse constante, lui-même commandé par un moteur dont on peut choisir la vitesse. Cette pompe permet de réaliser des débits allant de 1 ml / min à 100 ml / min.

## v. La fabrication de la mousse

La mousse est créée en injectant du gaz à travers un disque de verre fritté placé en bas de la colonne et en contact direct avec la solution placée au fond de la colonne. Le réservoir contient environ 50 ml de solution pour une solution de viscosité comparable à l'eau et environ 70 ml pour des solutions de viscosité plus élevée ; ce volume est choisi de façon à éviter tout contact de la mousse avec le fritté, auquel cas on formerait une mousse polydispense. Plusieurs porosités de fritté ont été utilisées, ce qui nous a permis d'étudier l'effet de la taille des bulles sur le drainage. Une description quantitative des diamètres des bulles obtenus en fonction de la porosité du fritté est donné dans le tableau (3-II).

Porosité	0	1	2	3	4
Diamètre (mm)	4-5	3-4	2-3	0,7-1,3	0,5-0,3

**Tableau 3-II**

Le gaz utilisé est l'azote dont la solubilité dans l'eau est faible pour que le mûrissement ne soit pas trop rapide. Pour ralentir d'avantage le mûrissement, on fait barboter l'azote dans une solution de perfluorohexane ( $C_6F_{14}$ ) très peu soluble dans l'eau : on obtient ainsi de l'azote chargé en gaz fluoré. Une mousse obtenue par ce procédé ne présente pas d'effet notable de mûrissement pendant plusieurs heures.

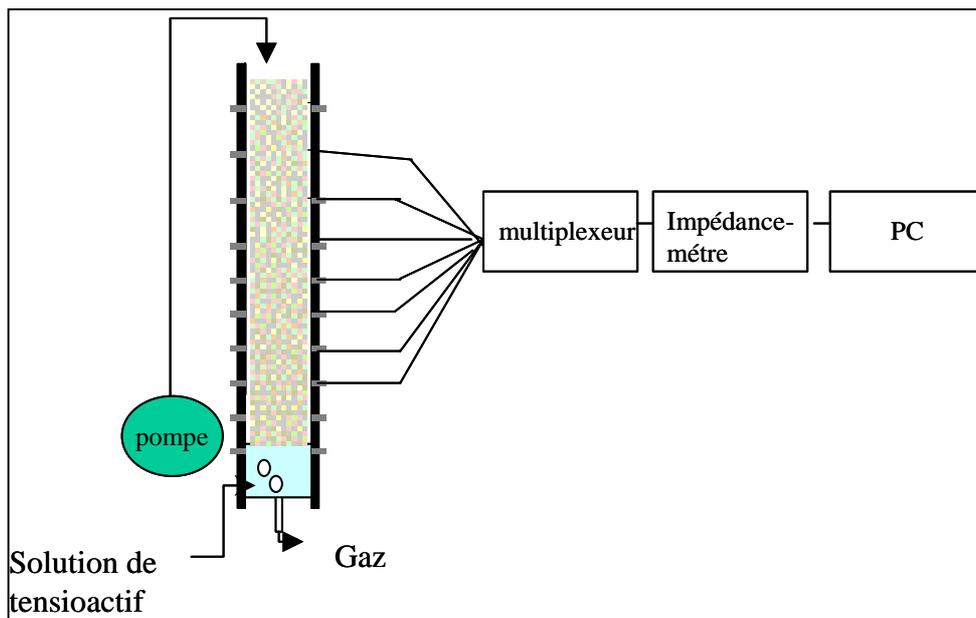
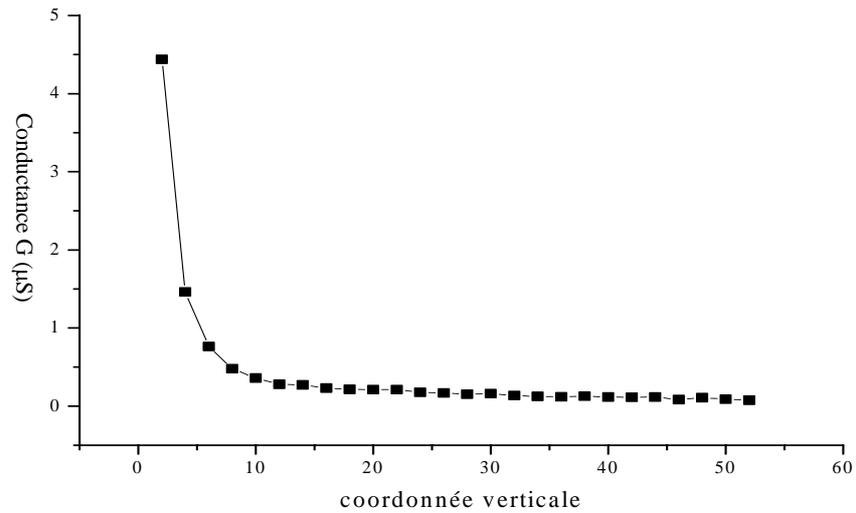


Figure 3-11: Schéma de la colonne servant à étudier le drainage de la mousse.

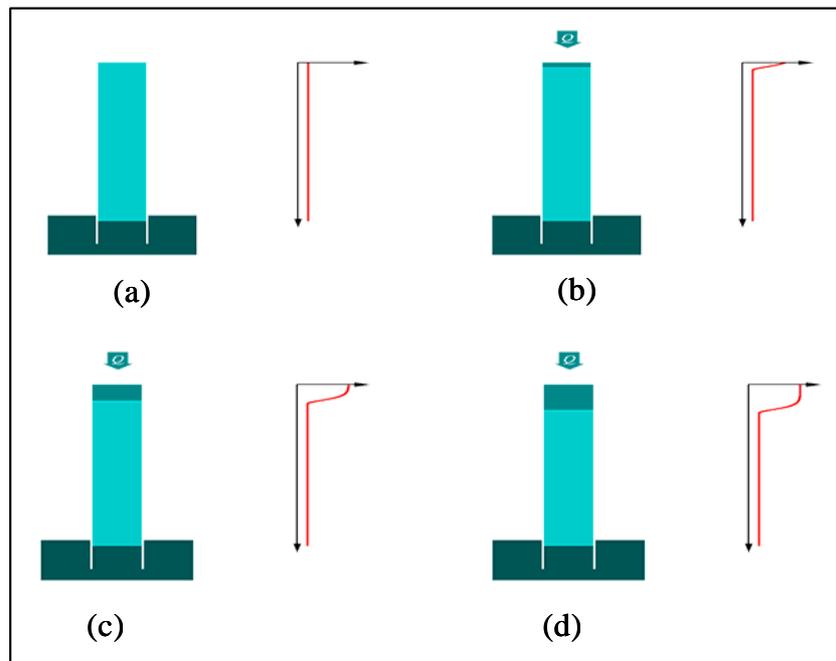
#### vi. La mesure de la vitesse du front

Une fois la mousse formée, on arrête le débit de gaz et on laisse la mousse drainer librement. L'évolution de la conductivité et par conséquent de la fraction de liquide dans la mousse (cf paragraphe suivant) est mesurée de façon continue. On considère que la mousse est sèche lorsque la conductance ne varie plus avec le temps le long de la colonne (figure 3-12) ; sur cette figure on observe l'effet de la montée capillaire de la solution et une conductance constante plus loin du réservoir.



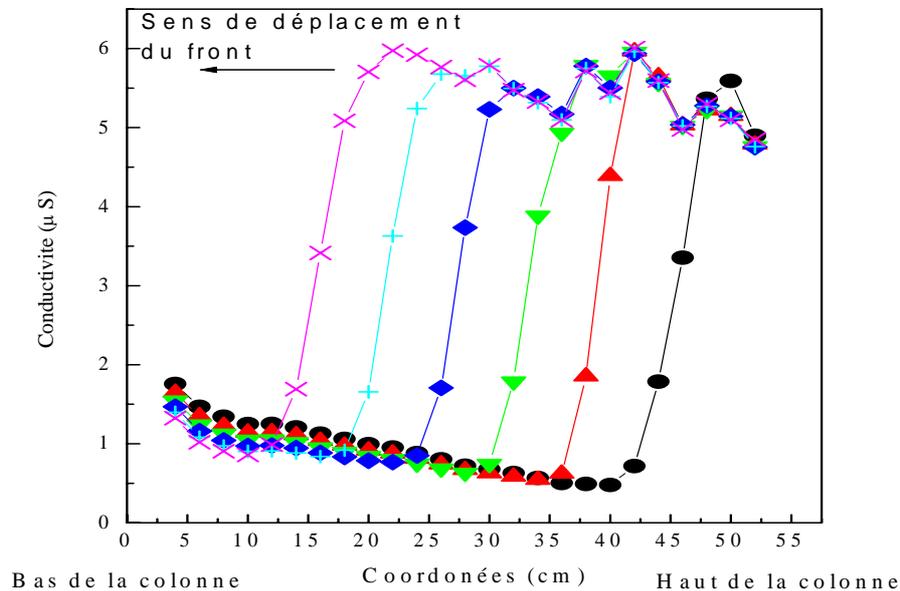
**Figure 3-12: Variation de la conductance d'une mousse sèche de TTAB en fonction de la coordonnée verticale.**

Afin de réaliser une expérience de drainage forcé, on injecte un débit de liquide constant à l'entrée de la colonne contenant une mousse sèche, on détermine alors la position et l'évolution du front de liquide qui s'écoule à travers la mousse en mesurant la conductance le long de la colonne à des instants successifs. La figure (3-13) décrit schématiquement l'expérience.



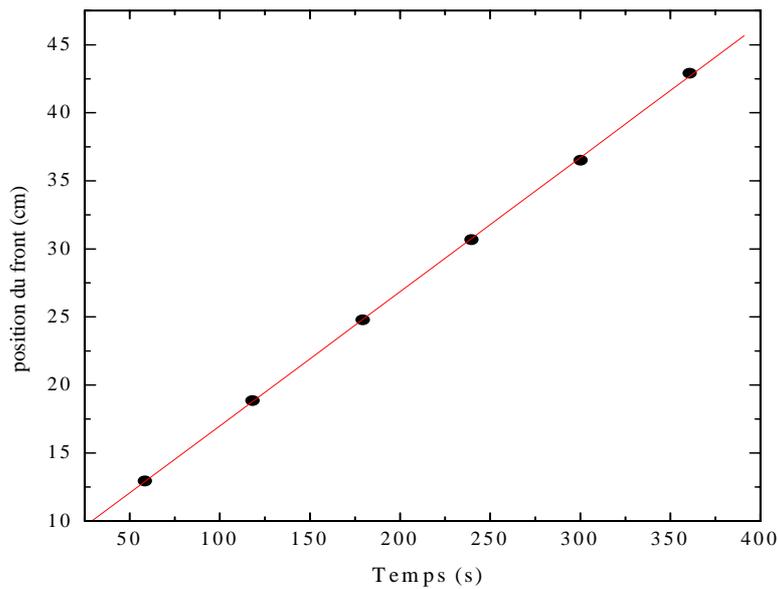
**Figure 3-13 : Description schématique de l'expérience de drainage forcé.**

La figure (3-14) représente une mesure typique du profil du front à 6 instants successifs. Comme on peut le constater le profil ne se déforme pas au cours du temps : on observe une "onde soliton" ce qui confirme les prévisions des deux modèles de drainage (chapitre 2).



**Figure 3-14 : Mesure de conductance à 6 instants successifs, qui permet d'obtenir la vitesse de déplacement du front**

La position du front est déterminée en repérant le point (figure 3-14), de conductance égale à la moitié de la conductance maximale mesurée (en faisant une régression linéaire). On en déduit ensuite la vitesse du front en traçant l'évolution de la position du front avec le temps comme cela est représenté sur la figure (3-15).



**Figure 3-15 : Mesure de la position du front, déterminée par une valeur fixée de la conductance à 6 instants successifs.**

#### vii. Relation entre la conductivité et la fraction de liquide

Il existe une relation entre la conductivité et la fraction du liquide, initialement proposée par Lemlich en 1978 <sup>[62]</sup>. Le modèle de Lemlich a été établi en estimant que le liquide est contenu essentiellement dans les bords de Plateau, chaque bord de Plateau représentant un conducteur de section  $A_{bP}$  et de longueur  $l_v$ , la contribution des nœuds et des films étant négligée. Il a également traité la mousse comme un milieu isotrope placé entre deux plaques infinies formant un condensateur plan. On peut écrire la relation entre la densité de courant  $j$  et le champ électrique  $E$  :

$$j = \sigma_m E \quad (3-1)$$

$\sigma_m$  étant la conductivité de la mousse. En définissant la conductivité relative de la mousse par :  $\sigma = \sigma_m / \sigma_l$ , où  $\sigma_l$  est la conductivité du liquide, la relation (3-1) s'écrit :

$$j = \sigma_l \sigma E \quad (3-2)$$

Lemlich a considéré que les bords de Plateau sont distribués de façon aléatoire dans la mousse chacun faisant un angle  $\theta$  avec l'axe  $x$ , et que seul le liquide est conducteur (figure 3-16). Le courant dans chaque conducteur s'écrit :

$$I = A_{bP} \sigma_l E \cos\theta \quad (3-3)$$

La composante du courant pour chaque conducteur selon la direction de l'axe x est :

$$I_x = A_{bp} \sigma_l E \cos^2 \theta$$

La densité de courant total dans la mousse contenue entre les deux plaques de volume V, constituée par des conducteurs (bord de Plateau) de longueur  $l_v$  s'écrit :

$$j = \rho_B A_p \sigma_l E l_v \langle \cos^2 \theta \rangle \quad (3-4)$$

où  $\rho_B$  est la densité des bords de Plateau.

Pour un système isotrope à 3D :  $\langle \cos^2 \theta \rangle = 1/3$  ; d'autre part la fraction de liquide est définie par

$$\phi_l = \rho_B A_p l_v, \text{ ce qui conduit à l'expression : } j = \phi_l \sigma_l E / 3$$

On obtient finalement la relation de Lemlich reliant la conductivité relative à la fraction de liquide:

$$\sigma = \frac{1}{3} \phi_l \quad (3-5)$$

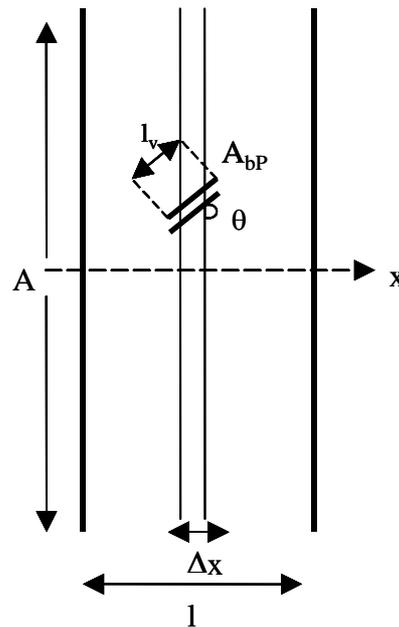


Figure 3-16 : Schéma pour le calcul de Lemlich.

Ce modèle néglige la contribution des nœuds et des films. S'il est vrai que le volume d'un film est négligeable devant celui d'un bord de Plateau (voir les estimations des volumes dans le chapitre 2), ceci n'est pas toujours valable dans le cas des jonctions, ce qui peut modifier significativement la conductivité de la mousse. Une étude numérique a été effectuée par Phelan et al <sup>[63]</sup>, basée sur le modèle de Lemlich mais en tenant en compte la contribution des

jonctions. Dans ce cas la fraction de liquide et de la conductivité s'expriment approximativement par :

$$\phi_l = \rho_B l_v A_p (1 + 1,50 \frac{r}{l}) \quad \text{et} \quad \sigma = \frac{1}{3} \frac{l_v A_p \rho_B}{1 - 1,27 \frac{r}{l}}$$

où 1,50 et 1,27 sont des facteurs déterminés numériquement. La relation entre la fraction de liquide et la conductivité se complique notablement et s'écrit :

$$\phi_l = l_v C_{bp} \left[ \frac{\sqrt{\left(\frac{1,27}{1} \frac{\sigma}{\sigma_m}\right)^2 + \frac{4}{3} l_v C_g \frac{\sigma}{\sigma_m} - \frac{1,27}{1} \frac{\sigma}{\sigma_m}}}{\frac{2}{3} l_v C_g} \right]^2 \times \left[ 1 + \frac{1,50}{1} \left[ \frac{\sqrt{\left(\frac{1,27}{1} \frac{\sigma}{\sigma_m}\right)^2 + \frac{4}{3} l_v C_g \frac{\sigma}{\sigma_m} + \frac{1,27}{1} \frac{\sigma}{\sigma_m}}}{\frac{2}{3} l_v C_g} \right] \right] \quad (3-6)$$

où  $C_{bp} = \sqrt{3} - \frac{\pi}{2} = 0,16$  et  $C_g$  est une constante qui dépend de la géométrie du canal ( $C_g = 8 \pi$  pour un canal cylindrique,  $C_g = 20 \sqrt{3}$  pour un canal dont la section est un triangle équilatéral). Cette relation a été vérifiée expérimentalement, la figure (3-17) montre un tel résultat. On remarque que le modèle de Phelan décrit mieux la relation entre la fraction de liquide et la conductivité que le modèle de Lemlich, toutefois il est limité à des fractions de liquide ne dépassant pas les 6% (le modèle de Lemlich n'étant valable que jusqu'à 2%). Il est important de noter qu'à ce jour il n'existe pas de modèle décrivant de façon satisfaisante la dépendance de la conductivité d'une mousse avec la fraction de liquide sur une gamme plus importante. Nous avons voulu vérifier l'accord de nos résultats expérimentaux avec ces théories, la figure (3-18) montre le résultat obtenu pour une solution de SDS/ dodécanol, qui semble plus proche du modèle de Phélan.

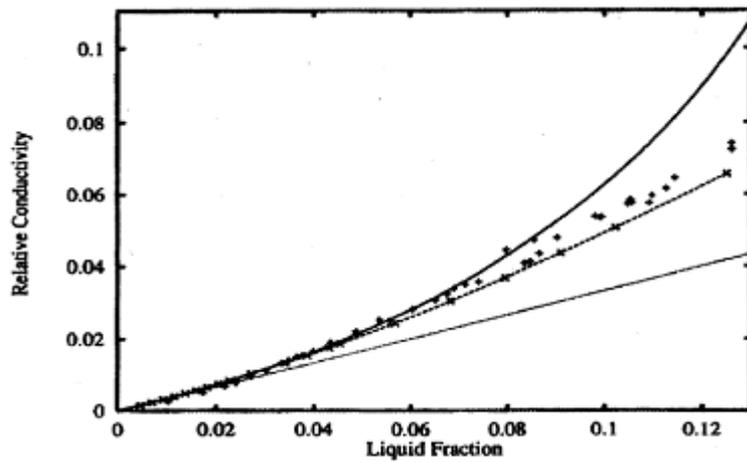


Figure 3-17 : Mesures expérimentales (+) de la conductivité relative dans la mousse. La droite correspond au modèle de Lemlich. La ligne continue correspond au modèle de Phelan. Tirée de <sup>[60]</sup>.

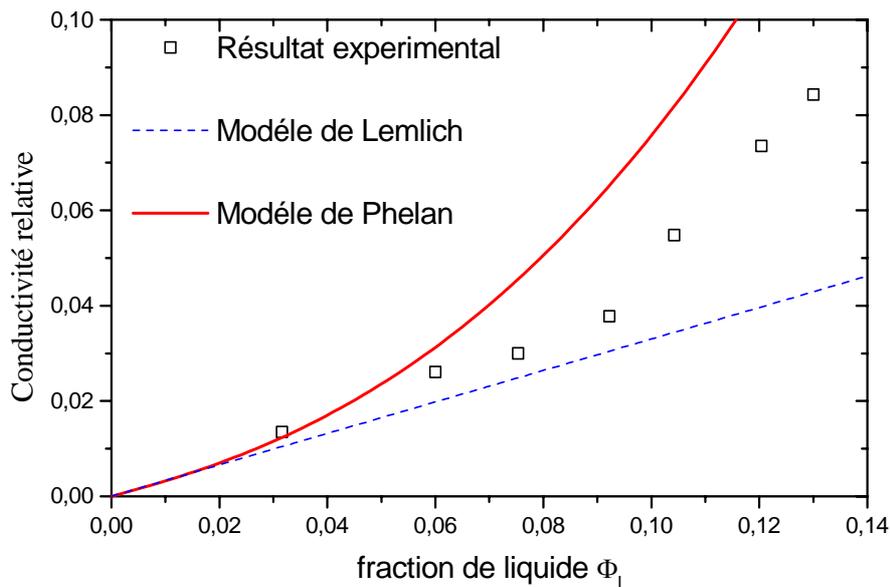


Figure 3-18 : Variation de la conductivité électrique en fonction de la fraction de liquide

Remarquons que bien que la relation  $\sigma(\phi_1)$  ne soit pas connue précisément, elle n'est pas nécessaire dans notre expérience où nous nous limitons à mesurer la position d'un front liquide dans la mousse.

## 3.2 Diffusion multiple de lumière

La technique de conductivité renseigne assez bien sur l'évolution du front en cours de la mesure. En revanche, elle n'a pas la résolution suffisante pour accéder au profil du soliton. Afin de vérifier la fiabilité des mesures par conductivité électrique, nous avons été amenés à coupler cette technique à celle de la diffusion multiple de la lumière qui permet de faire des mesures en continu et de façon plus précise.

### 3.2.1 Introduction

La diffusion multiple de la lumière est un développement récent des méthodes de diffusion de la lumière, elle permet l'étude sans perturbation de milieux très diffusants. Alors que la diffusion simple de la lumière (DLS) concerne la limite où les photons sont diffusés une fois, la diffusion multiple (DTS) concerne le cas où la direction de propagation de la lumière est rendue totalement aléatoire à la suite d'un grand nombre d'évènements diffusifs. Dans cette limite, on peut considérer que les photons traversent le milieu étudié en effectuant une marche aléatoire. Si  $l_s$  est la distance moyenne entre deux sites diffusants, dans un milieu dilué contenant  $\rho$  diffuseurs de section efficace  $\sigma$ , on a :  $l_s = \frac{1}{\rho \sigma}$ . D'autre part, la mémoire de la direction de propagation est conservée sur une longueur appelée libre parcours moyen de transport  $l^*$  ; si on note  $\theta$  l'angle entre les photons incident et diffusé,  $l^*$  est donnée par :

$$l^* = \frac{l_s}{1 - \langle \cos\theta \rangle}.$$

Le flux de photons à travers la mousse est décrit par une équation de diffusion :

$$\frac{\partial U(r,t)}{\partial t} - D \nabla^2 U(r,t) = 0$$

où  $U(r,t)$  est la densité d'énergie et  $D = c l^*/3$  le coefficient de diffusion,  $c$  étant la vitesse effective de la lumière dans le milieu. Un autre paramètre important est la longueur d'extrapolation  $z_e$  qui définit les conditions aux limites de l'équation de diffusion ;  $z_e$  correspond à la distance en dehors de l'échantillon à laquelle la concentration en photons diffusés s'extrapole à zéro (figure 3-19). Une étude expérimentale faite par Vera et al <sup>[61]</sup> a montré la dépendance entre le libre parcours moyen  $l^*$ , la taille des bulles, la fraction liquide, et la longueur d'extrapolation. Il en ressort que  $z_e$  varie linéairement avec la fraction liquide :  $z_e / l^* \approx 6,4 \phi_1$ , ceci étant valable pour des fractions liquides allant jusqu'à 35% ; le libre

parcours moyen est inversement proportionnel à la racine carré de la fraction liquide :  $l^*/D \propto \sqrt{1/\phi_l}$ . Le lecteur peut consulter la référence [62] pour la théorie de la diffusion multiple de lumière, que nous n'aborderons pas dans ce manuscrit. Dans une cellule d'épaisseur  $L$ ,  $I_T$  est proportionnelle à l'inverse de la racine carré de la fraction de liquide :

$$I_T \approx \frac{D}{L\sqrt{\phi_l}}$$

On en déduit que plus la fraction de liquide est importante, plus la mousse devient opaque. Mais, au-delà de  $\phi_l = 35\%$ , le système redevient progressivement transparent et ce modèle n'est plus valable. Dans nos expériences la fraction de liquide ne dépasse pas 20% et nous sommes largement dans le cadre de la validité de ce modèle.

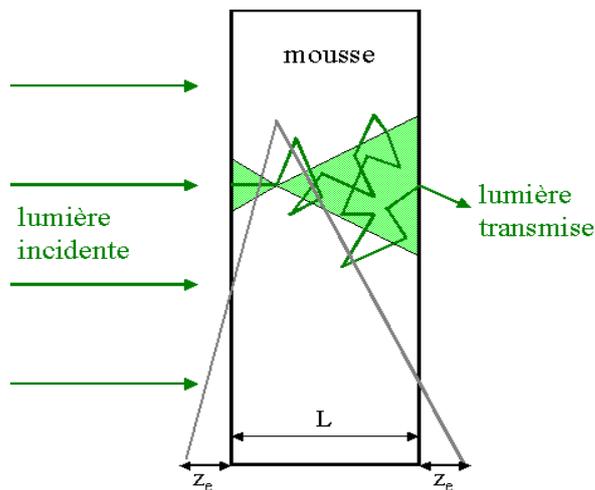


Figure 3-19 : Représentation de la diffusion multiple de la lumière.

### 3.2.2 Dispositif expérimental

Expérimentalement la DTS est une technique particulièrement simple, elle consiste à mesurer l'intensité transmise à travers la cellule. Le dispositif expérimental est représenté sur la figure (3-20). Plusieurs cellules ont été utilisées selon l'objectif de l'expérience et la pompe est la même que celle du montage précédent (pousse-seringue). Ici on présente les principales caractéristiques, l'étalonnage du dispositif est détaillé dans la référence .

#### i. la source de lumière

La source de lumière est constituée de deux tubes fluorescents disposés verticalement, de manière à assurer un éclairage uniforme le long de la colonne.

## ii. la caméra

Nous utilisons une caméra CCD noir et blanc (Pulnix TM-6CN) équipée d'un zoom, placée à environ 1 m de la cellule et reliée à un ordinateur. L'ouverture et le gain sont réglés de façon à rester dans un régime de réponse linéaire.

## iii. le logiciel Foamfront

Le logiciel foamfront a été développé par l'entreprise IT Concept (France). Il permet de traiter les films enregistrés par la caméra afin de visualiser le profil du front et sa propagation. Pour chaque image le logiciel fournit le niveau de gris allant de 0 à 255 moyenné sur la largeur de la colonne et cela sur toute la longueur de l'image. Il donne pour chaque image une courbe représentant la variation du niveau de gris moyen avec la position verticale le long de la colonne.

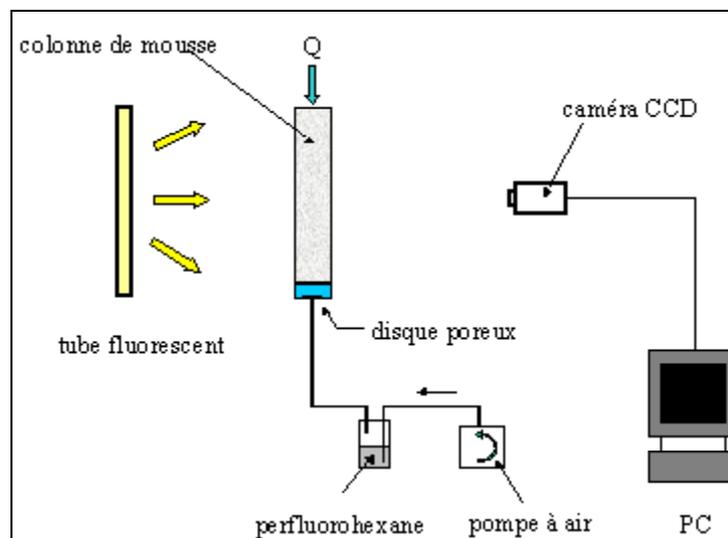


Figure 3-20 : Schéma du montage expérimental.

#### iv. *La mesure de la vitesse du front*

Le profil de la propagation du front dans la mousse est représentée sur la figure (3-21). La vitesse de déplacement du front dans la mousse est mesurée en repérant le déplacement d'un point d'intensité à mi-hauteur des niveaux de gris.

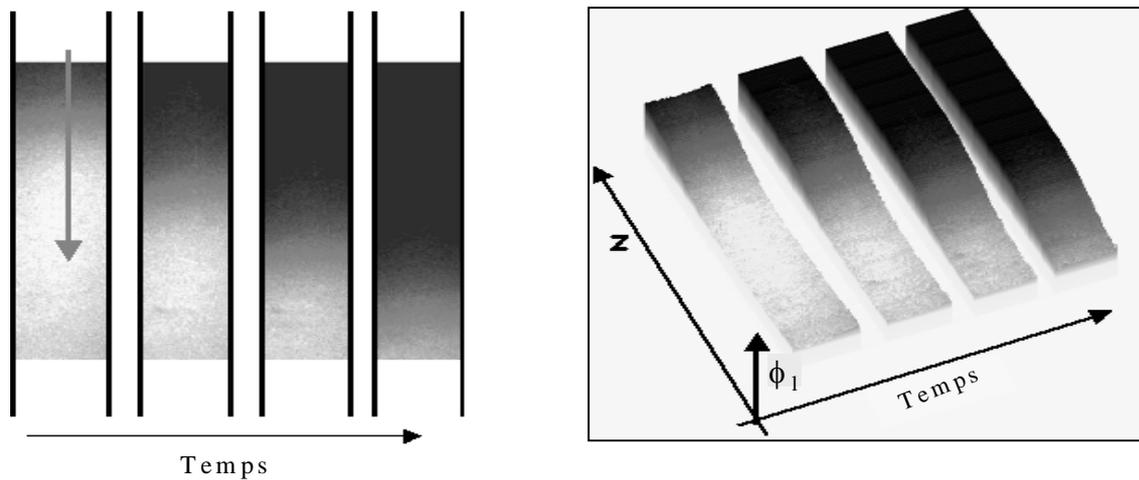


Figure 3-21: Profil du front au cours d'une expérience à 2D et 3D.

Sur la figure (3-22) on représente l'évolution du front en fonction du temps, on remarque que la vitesse reste constante tout au long de la propagation du front.

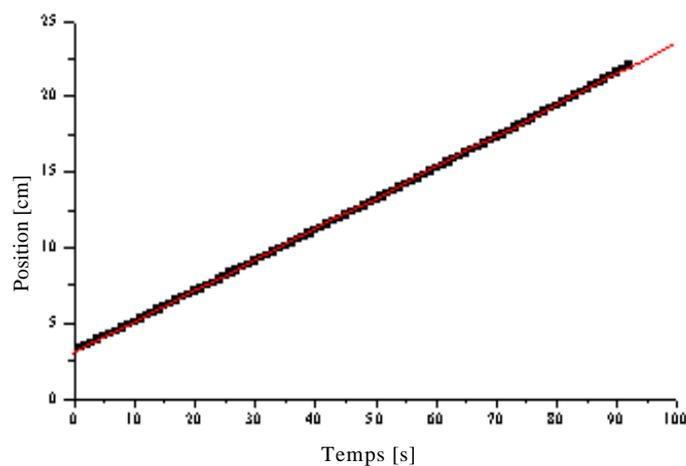


Figure 3-22 : Mesure de la vitesse du front déterminée en repérant le déplacement d'un point d'intensité donnée.



## **Chapitre 4 Effet de la compacité de surface et de la viscosité newtonienne en volume sur le drainage**



## 1 Introduction

Au cours de ce quatrième chapitre, nous allons étudier l'effet de la viscosité de surface et de la viscosité de volume avec un fluide newtonien: le glycérol, sur le drainage forcé de la mousse. On va tenter de relier les propriétés physico-chimiques de la mousse aux propriétés de l'écoulement en se basant sur les modèles théoriques.

Pour ce faire nous allons présenter les mesures de paramètres caractéristiques des solutions étudiées à savoir : l'élasticité de surface  $E$ , la viscosité de surface  $\eta_s$ , la tension superficielle  $\gamma$ , et la viscosité des solutions  $\eta$ .

## 2 Les paramètres rhéologiques

### 2.1 Mesure de la tension superficielle

#### 2.1.1 Solutions de tensioactifs

La figure 4-1 représente les mesures de tension superficielle pour une solution de TTAB à une concentration de  $10 \times \text{cmc}$ . La tension superficielle diminue et atteint un équilibre à  $36,8 \text{ mN/m}$  après un temps de l'ordre de  $100\text{s}$  lorsque l'adsorption des molécules à l'interface est complète. Quand on rajoute du dodécanol en solution, la tension superficielle atteint plus rapidement sa valeur d'équilibre à  $32,5 \text{ mN/m}$  pour  $R = 2000$  et  $1500$  (rappelons que  $R = \text{masse de tensioactif} / \text{masse de dodécanol}$ ). On remarque que cette tension est plus basse que celle de TTAB seul. Pour le rapport  $1000$  la tension d'équilibre est un peu plus basse,  $32 \text{ mN/m}$ . On en déduit que la présence de dodécanol abaisse la tension superficielle en rigidifiant les surfaces et en accélérant l'adsorption du tensioactif <sup>[63][64]</sup>.

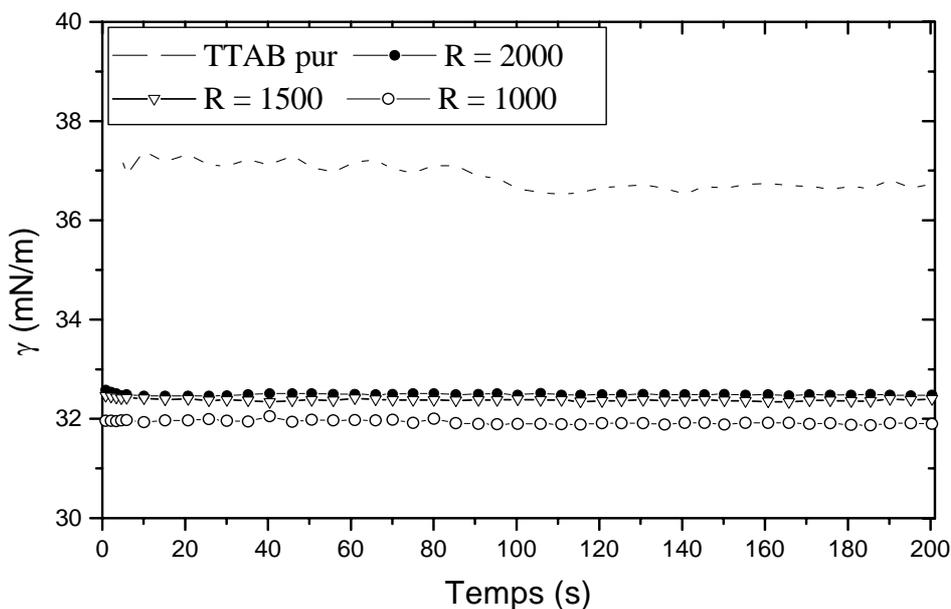


Figure 4-1: Variation de la tension superficielle en fonction du temps pour des solutions de TTAB (10 x cmc) avec ou sans dodécanol :  $R = m_{\text{TTAB}}/m_{\text{dodécanol}}$

### 2.1.2 Solutions de glycérol

Les tensions superficielles des solutions de glycérol ont été également mesurées. Sur la figure 4-2 on représente la variation de la tension superficielle pour des solutions composées de TTAB et dodécanol avec  $R = 1000$  et contenant des quantités croissantes de glycérol : 20, 40 et 70 %. On remarque que la tension superficielle est voisine pour les solutions de 20 et 40% avec une valeur moyenne de 32 mN/m. En revanche, elle diminue considérablement pour une concentration de 70%, l'équilibre est atteint en 200 s, alors que pour les autres solutions l'équilibre est atteint instantanément. C'est probablement le résultat de l'augmentation de la viscosité de volume (30 fois celle de l'eau pour cette solution), qui ralentit le transfert des tensioactifs vers la surface.

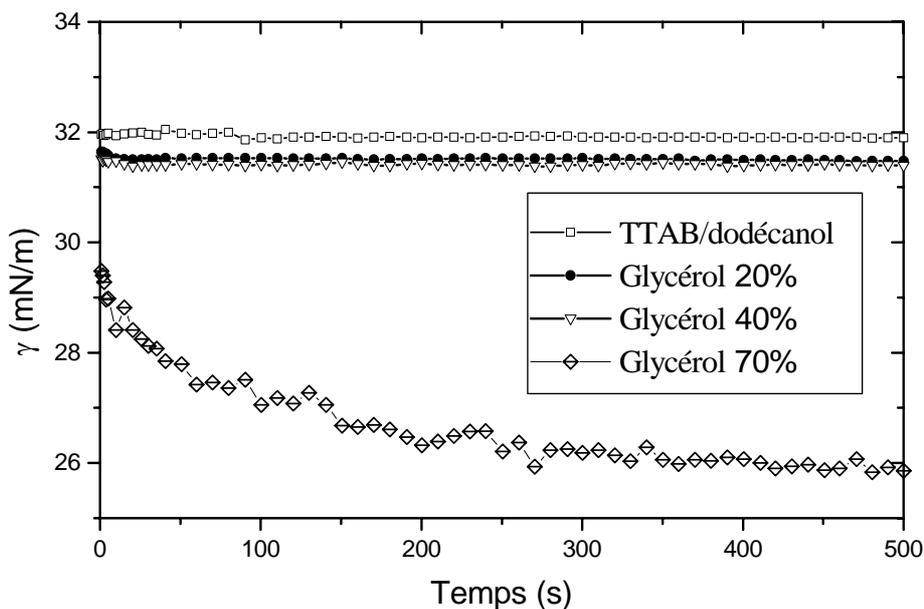


Figure 4-2 : Variation de la tension superficielle en fonction du temps et en fonction de la concentration en glycérol, comparé à une solution de tensioactif /dodécanol.

## 2.2 Mesures de la viscoélasticité de surface

### 2.2.1 Solutions de tensioactifs.

La figure 4-3 représente la variation de module élastique  $\epsilon_r$  et du module visqueux de  $\epsilon_i$  en fonction de la concentration en dodécanol. On remarque qu'en absence de dodécanol l'élasticité de surface est très faible et augmente légèrement avec la concentration pour les deux premières points correspondants à des rapports R de 2000 et 1500. En revanche pour un rapport 1000, le module élastique  $E_r$  et le module visqueux  $E_i$  augmentent significativement pour atteindre une valeur de 0,7 et 0,98 mN/m respectivement ; les propriétés de surface de cette solution montrent donc un caractère plus viscoélastique, dû à la présence de dodécanol en surface. On constate donc que l'ajout de dodécanol rend les surfaces plus viscoélastiques, ce qui explique notamment le caractère stabilisant du dodécanol.

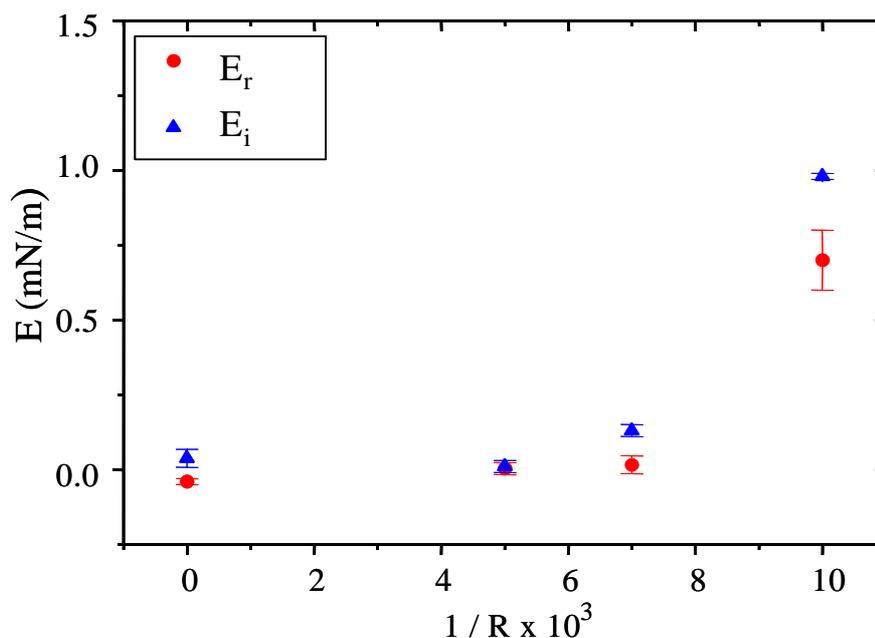


Figure 4-3: Variation du module élastique  $E_r$  et du module visqueux  $E_i$ , en fonction de la concentration en dodécanol dans une solution de TTAB à 10 fois la cmc.

### 2.2.2 Solutions de glycérol

Sur la figure 4-4, on montre l'évolution de  $E_i$  et  $E_r$  pour 4 concentrations en glycérol (20, 40, 55 et 70%), ainsi que les valeurs sans glycérol. On remarque que ces deux modules augmentent quand on augmente la concentration de glycérol et sont quasiment les mêmes pour 20 et 40%. En revanche les solutions à 55 et 70% montrent un module élastique plus important et plus grand que le module visqueux, alors qu'en absence de glycérol c'est l'inverse: la solution de TTAB/ dodécanol a un module visqueux plus important que le module élastique. Tout ceci peut paraître paradoxal. L'élasticité de surface aurait due être beaucoup plus élevée après ajout de dodécanol. En fait l'appareil de mesure produit des compressions lentes et le tensioactif a le temps de s'échanger entre la surface et le volume, ce qui fait que la résistance à la compression est quasi-nulle <sup>[65] [66] [67]</sup>. L'échange est contrôlé par la viscosité de volume, il devient donc plus lent avec le glycérol. Ceci est sans doute à l'origine de la remontée vue sur la figure 4-4. Ces mesures ne seront donc pas directement utilisables pour l'interprétation du drainage.

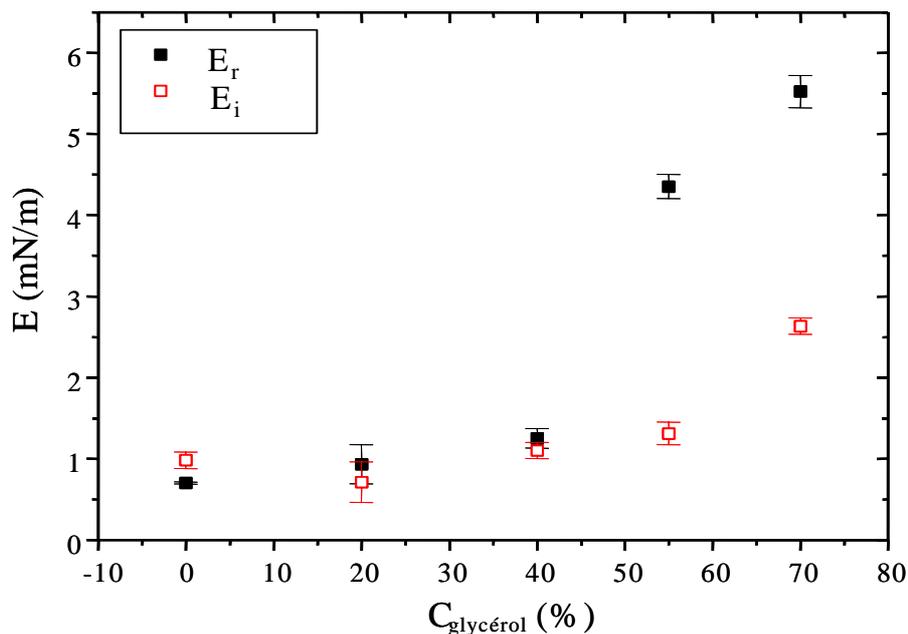


Figure 4-4: Evolution du module élastique et visqueux en fonction de la concentration en glycérol.

### 2.3 La viscosité de volume

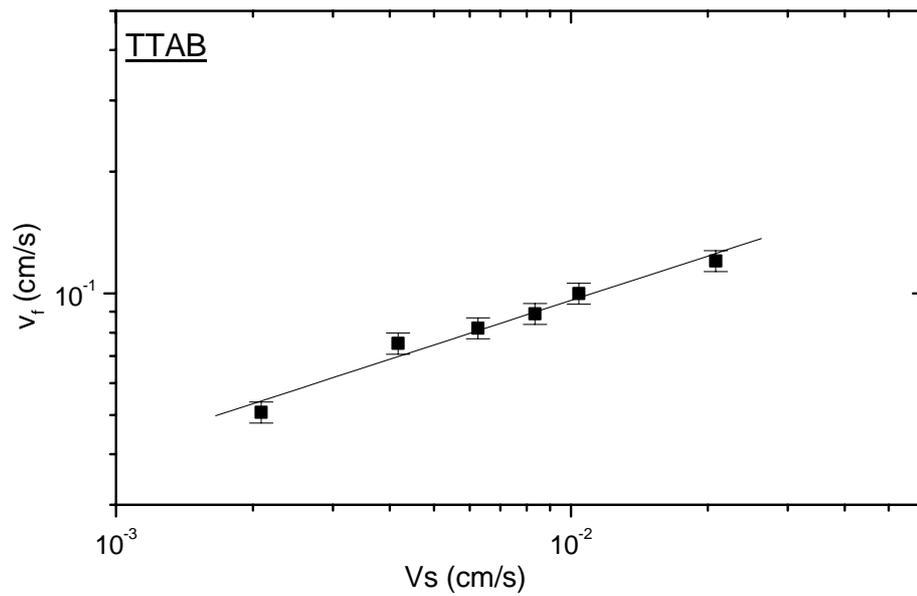
Les fluides étudiés dans ce chapitre sont des solutions de tensioactifs dans des mélanges eau-glycérol, ce sont des fluides newtoniens. Les mesures de viscosité ont été effectuées à l'aide du viscosimètre capillaire (introduit au chapitre 3). Plusieurs tailles de tube ont été utilisées, afin d'adapter le temps de la mesure à la viscosité de la solution. Les mesures ont été effectuées à température ambiante et reproduites au moins 3 fois pour chaque solution. Sur le tableau 4-I on résume les valeurs de viscosité obtenues pour toutes les solutions utilisées. Notons que la viscosité ne dépend pas de la quantité de tensioactifs ajoutée (faible, de l'ordre de 1% en poids).

% Glycérol	$\eta$ (mPa. s)
0	1,07
20	1,82
30	2,6
40	3,67
50	7
70	30

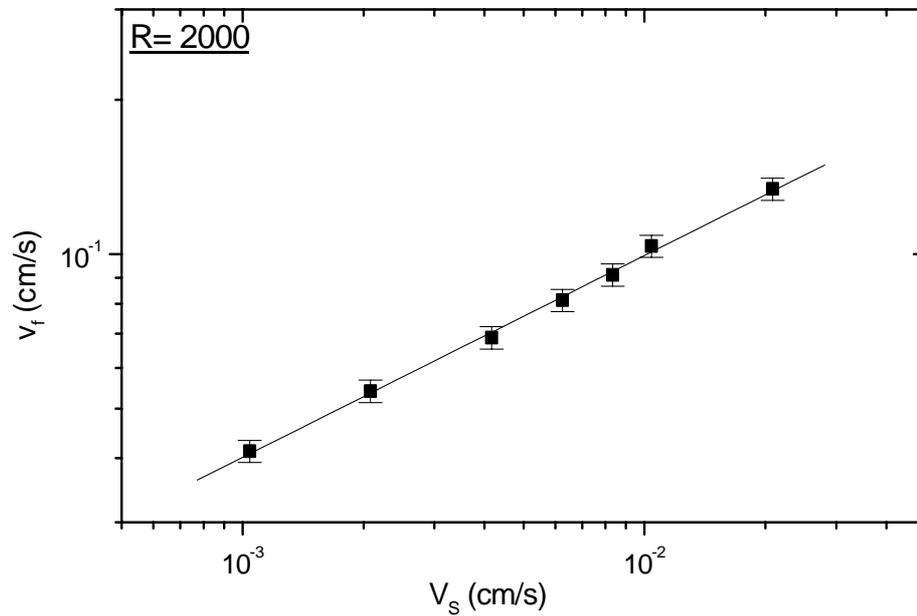
**Tableau 4-I: Viscosité des différentes solutions de glycérol**

### **3 Effet de la compacité de surface sur le drainage forcé**

Dans ce paragraphe, on va analyser l'influence de la compacité de surface sur le drainage, en utilisant la technique de la conductivité électrique, dont le principe a été expliqué dans le chapitre 3. Rappelons qu'elle consiste à mesurer la conductance le long de la colonne à des instants successifs, ce qui permet de localiser la position du front et par conséquent la vitesse de drainage, cette vitesse varie avec le débit surfacique imposé  $V_s$ . Dans ce qui suit, la taille des bulles est autour de  $(1 \pm 0,1)$  mm et la concentration en TTAB est de 10 fois la c.m.c (12,11 g/l). Sur les figures 4-5 à 4-8, on représente les résultats obtenus avec des solutions de TTAB et TTAB/dodécanol avec des rapports de masse R de : 2000, 1500 et 1000. Les points expérimentaux sont ajustés par la fonction  $V_f = a V_s^\alpha$ .



**Figure 4-5 : Relation entre la vitesse du front observé et le débit surfacique imposé pour une mousse faite avec une solution de TTAB à 10 fois la cmc.**



**Figure 4-6 : Relation entre la vitesse du front observé et le débit surfacique imposé pour une mousse faite avec une solution de TTAB/ dodécanol (R = 2000 ).**

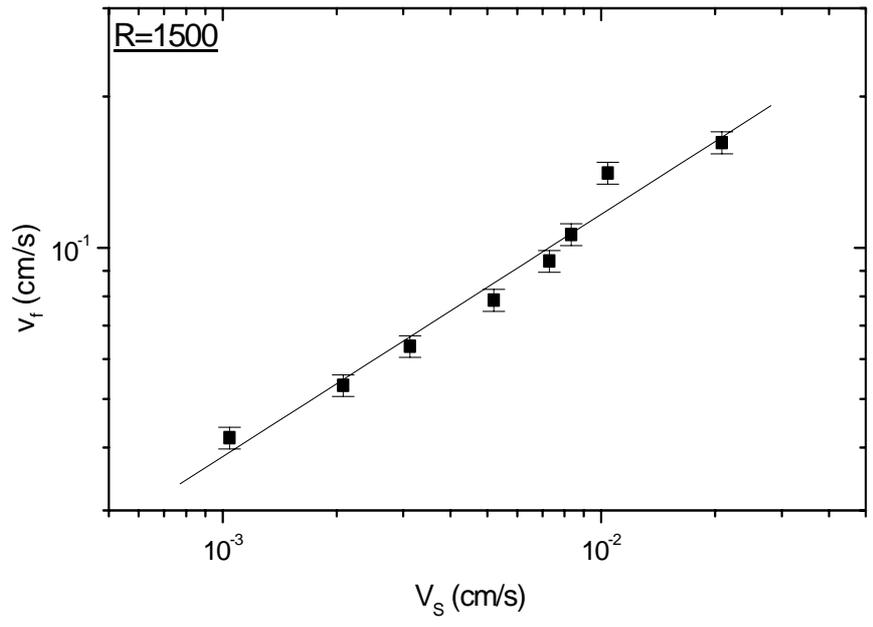


Figure 4-7 : Relation entre la vitesse du front observé et le débit surfacique imposé pour une mousse faite avec une solution de TTAB/ dodécanol (R = 1500 ).

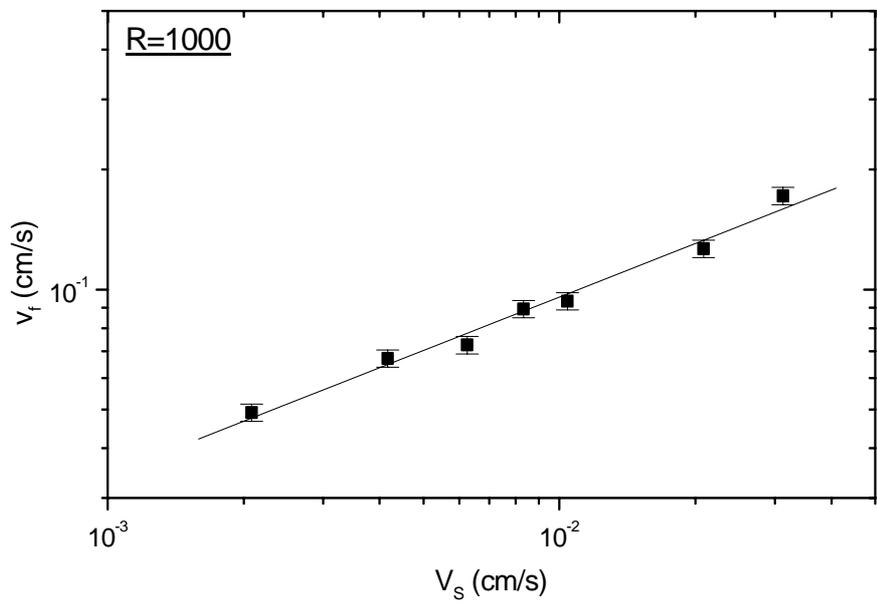


Figure 4-8 : Relation entre la vitesse du front observé et le débit surfacique imposé pour une mousse faite avec une solution de TTAB/ dodécanol (R = 1000 ).

On remarque qu'en absence du dodécaneol le coefficient  $\alpha$  (tableau 4-II) est de l'ordre de  $1/3$  ( $\alpha = 0,34 \pm 0,03$ ). Ce coefficient se rapproche de la valeur attendue, dans la limite "des surfaces fluides". Lorsque le dodécaneol est rajouté en solution et  $R = 2000$ , le coefficient  $\alpha$  augmente mais reste plutôt proche de  $1/3$  ( $\alpha = 0,4 \pm 0,01$ ). En revanche lorsque la concentration en dodécaneol est plus élevée ( $R = 1500$  et  $1000$ ) le coefficient  $\alpha$  se rapproche de  $1/2$  ( $\alpha = 0,48 \pm 0,04$  et  $\alpha = 0,48 \pm 0,03$ ), valeur prédite par la limite "des surfaces rigides".

A présent, examinons ces résultats d'une autre manière. En effet, ces mêmes théories prédisent une loi de puissance reliant la fraction de liquide dans la mousse ( $\phi_l = \frac{V_s}{V_f}$ ) et la vitesse du front :  $V_f = a_\beta \phi_l^\beta$  où  $\beta = \alpha / (1 - \alpha)$ ; dans la limite "des surfaces fluides" le coefficient  $\beta$  est de  $1/2$  et de  $1$  dans la limite "des surfaces rigides". Sur le tableau 4-II on a représenté les valeurs des coefficients obtenus expérimentalement. Comme attendu d'après les résultats sur  $\alpha$ , les valeurs de  $\beta$  évoluent entre les deux limites.

compositions	$\alpha$	$\beta$	$a_\alpha$	$a_\beta$
TTAB	$0,34 \pm 0,03$	$0,50 \pm 0,06$	$0,45 \pm 0,05$	$0,30 \pm 0,04$
$R = 2000$	$0,40 \pm 0,01$	$0,66 \pm 0,02$	$0,63 \pm 0,02$	$0,46 \pm 0,03$
$R = 1500$	$0,48 \pm 0,04$	$0,83 \pm 0,06$	$1,11 \pm 0,25$	$1,08 \pm 0,16$
$R = 1000$	$0,48 \pm 0,03$	$0,78 \pm 0,11$	$0,86 \pm 0,11$	$0,70 \pm 0,17$

**Tableau 4-II: Valeurs de  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $a_\alpha$  et  $a_\beta$  déduites des points expérimentaux, ajustés par les fonctions :**

$$V_f = a_\alpha V_s^\alpha \text{ et } V_f = a_\beta \phi_l^\beta$$

Ainsi en augmentant la concentration en dodécaneol, les surfaces des bords de Plateau se rigidifient, ce qui explique le passage à un écoulement de type Poiseuille à l'intérieur des canaux. La rigidification de la surface apportée par l'ajout de dodécaneol dans la solution est confirmée par les mesures de la viscoélasticité de compression, qui augmente avec la concentration en dodécaneol (paragraphe 2.2). Un résultat similaire a été obtenu pour des mousses faites avec des solutions de SDS/dodécaneol<sup>[71]</sup>.

Si on s'intéresse de plus près aux préfacteurs, on remarque qu'ils varient également avec la rigidité de surface. Les valeurs des coefficients de perméabilité sont représentées dans le tableau 4-III, calculés avec les expressions 2-45 et 2-46 (écoulement dominé

respectivement par les nœuds et par les bords de Plateau). On a ajusté les points expérimentaux par la fonction  $V_f = a V_s^{1/2}$  dans le cas des parois rigides, et par la fonction  $V_f = a V_s^{1/3}$  dans le cas des parois mobiles. On remarque que les valeurs de K correspondent assez bien aux prédictions.

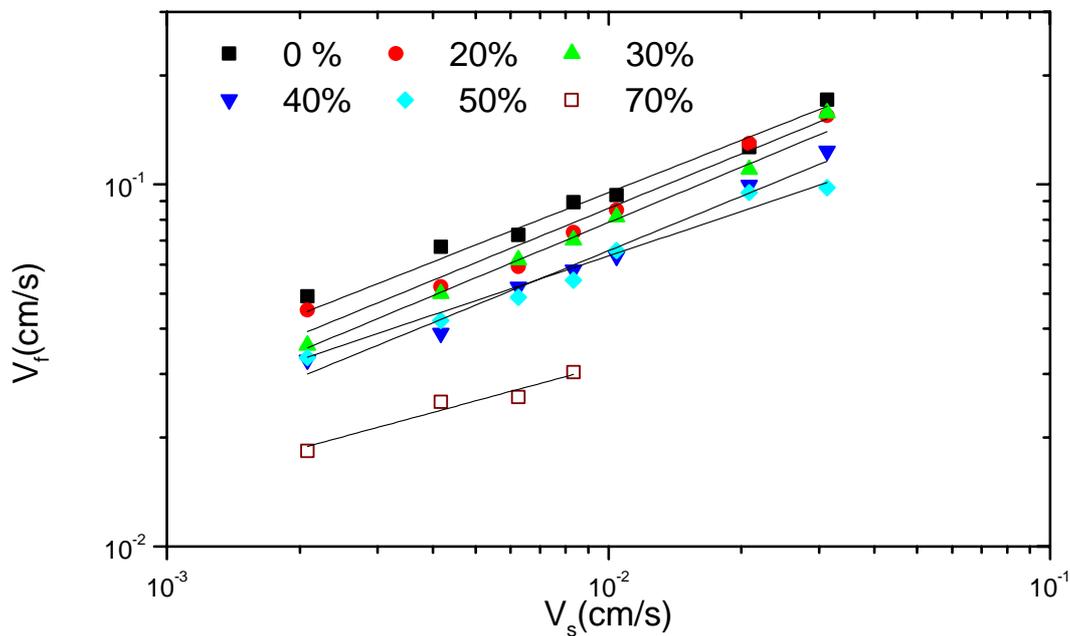
$R = m_{TTAB} / m_{doh}$	$K_c \times 10^{-3}$	$K_n \times 10^{-3}$
TTAB seul		2,6
2000	6,16	2,7
1500	6,10	
1000	5,56	

**Tableau 4-III : Coefficients de perméabilité K déduits des préfacteurs de la fonction :  $v_f = a V_s^\alpha$  avec  $\alpha = 1/2$  ou  $1/3$ .**

Les valeurs déterminées pour l'exposant  $\alpha$  ou pour le coefficient de la perméabilité K, indiquent que le passage d'un régime à l'autre ne se fait pas de façon brutale. Il est progressif, en passant par un régime intermédiaire où on a à la fois la contribution des nœuds et des bords de Plateau, dont on devrait pouvoir rendre compte avec le modèle de résistance en série : dans le cas limite des parois rigides, les interfaces présentent une forte résistance au cisaillement et donc la vitesse s'annule aux parois (écoulement Poiseuille). Quand on diminue la viscosité de surface, cette résistance diminue et la contribution des bords de Plateau diminue. Mais, elle est compensée par une apparition de la contribution des nœuds. Plus on diminue la viscosité de surface et plus la mobilité des interfaces augmente et plus la contribution des nœuds devient importante jusqu'à un état où elle domine complètement (écoulement Bouchon). Pour aller plus loin, il faudrait connaître la fonction  $f(M_L)$  (équation 2-52) et surtout la valeur de  $\eta_s$ .

#### 4 Effet de la viscosité de volume sur le drainage forcé.

Les solutions moussantes étudiées dans cette partie sont des solutions aqueuses de TTAB/dodécanol avec un rapport  $R = 1000$  et de glycérol à des concentrations de 20, 30, 40, 50 et 70 %. Les viscosités des solutions sont récapitulées dans le tableau 4-I. On a représenté sur la figure 4-9 la variation de la vitesse du front en fonction du débit surfacique pour les mousses avec et sans glycérol. On remarque dans un premier temps que la vitesse du drainage diminue quand on augmente la viscosité.



**Figure 4-9: Relation entre la vitesse du front observé et le débit surfacique imposé pour des mousses faites avec une solution de TTAB/dodécanol ( $R = 1000$ ), et à des concentrations croissantes en glycérol : 20, 30, 40 et 50 %. Les points expérimentaux sont ajustés par la fonction  $V_f = a V_s^\alpha$**

Dans le tableau 4-IV on a reporté les valeurs des coefficients  $\alpha$  obtenus avec un ajustement des points expérimentaux avec la fonction  $V_f = a V_s^\alpha$ . On constate que le coefficient  $\alpha$  est proche de  $1/2$  pour les 4 premières solutions ce qui correspond à un écoulement de type Poiseuille. En revanche,  $\alpha$  est de  $0,43 \pm 0,03$  pour la solution à 50% et  $0,34 \pm 0,05$  pour 70%. A cette dernière concentration, on semble passer à un régime Bouchon. Mais ce résultat est obtenu uniquement sur une décade. Pour les débits plus élevés, la vitesse du front augmente considérablement et les points ne sont plus ajustables par la même fonction (figure 4-10). C'est pour cette raison que nous ne sommes pas allés plus loin que 70%

% glycérol	0	20	30	40	50	70
$\alpha$	$0,48 \pm 0,03$	$0,49 \pm 0,04$	$0,52 \pm 0,02$	$0,52 \pm 0,01$	$0,43 \pm 0,03$	$0,34 \pm 0,05$

Tableau 4-IV

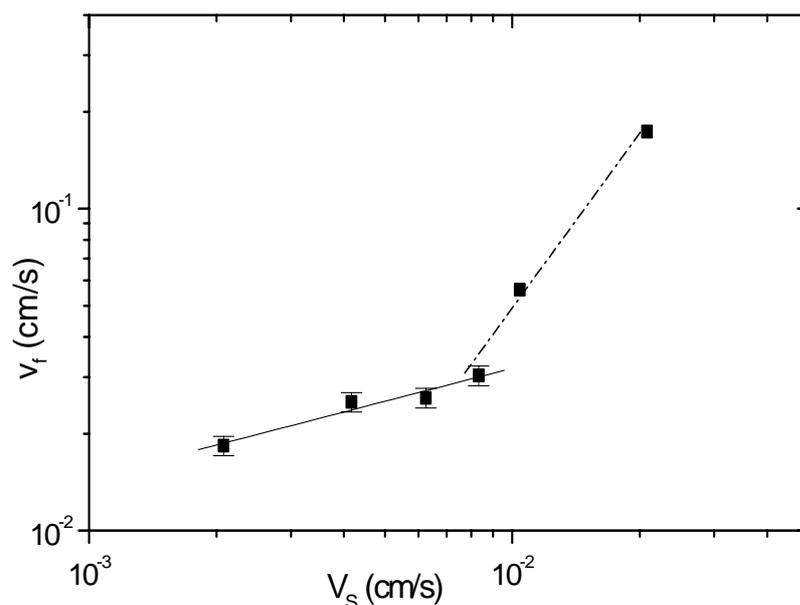
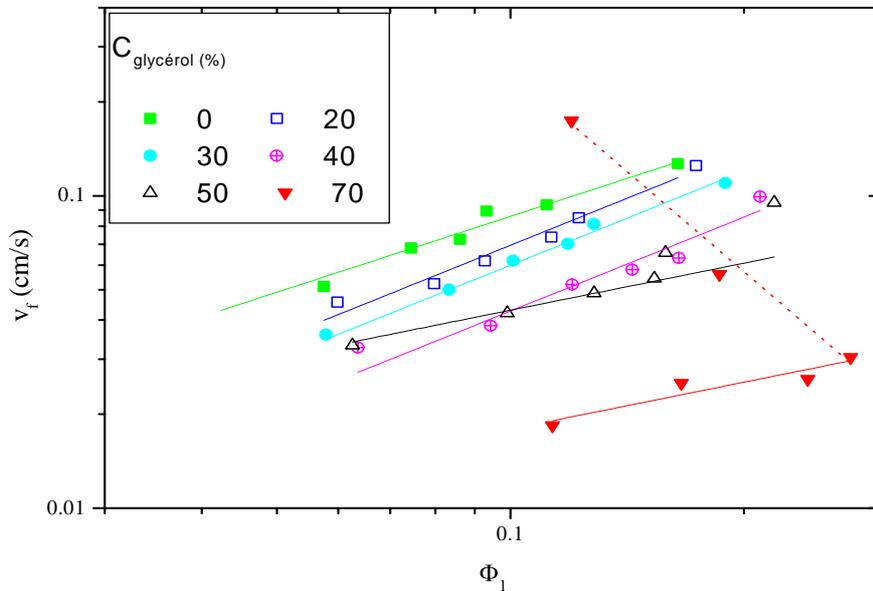


Figure 4-10 : Relation entre la vitesse du front observé et le débit surfacique imposé pour une mousse faite avec une solution de TTAB/ dodécanol ( $R = 1000$ ), à une concentration en volume de 70% en glycérol.

L'accélération de vitesse aux forts débits peut être due au fait que pour cette viscosité, on atteint la limite de la stabilité de la mousse. En effet des études <sup>[69]</sup> ont montré qu'au-delà d'une certaine valeur de fraction liquide dans la mousse, celle-ci devient instable ; cette instabilité se traduit par un mouvement convectif dans la mousse, la limite de fraction de liquide étant voisine de 20% pour la taille de bulle que nous utilisons. Sur la figure 4-11 on présente l'évolution de la fraction liquide en fonction du débit pour les différentes solutions de glycérol. On remarque que la fraction de liquide atteint effectivement un maximum de 27% pour la solution la plus visqueuse ; au-delà de cette valeur, la fraction de liquide diminue considérablement quand on augmente le débit, signe d'une anomalie probablement liée à l'instabilité mentionnée plus haut. Dans cette gamme de viscosité, le liquide n'est plus

transporté par le réseau fixe des bords de Plateau, mais les bulles bougent avec le liquide. Il a été proposé récemment par D. Weaire que le mécanisme de cette instabilité est lié aux effets de dilatance <sup>[73]</sup>.

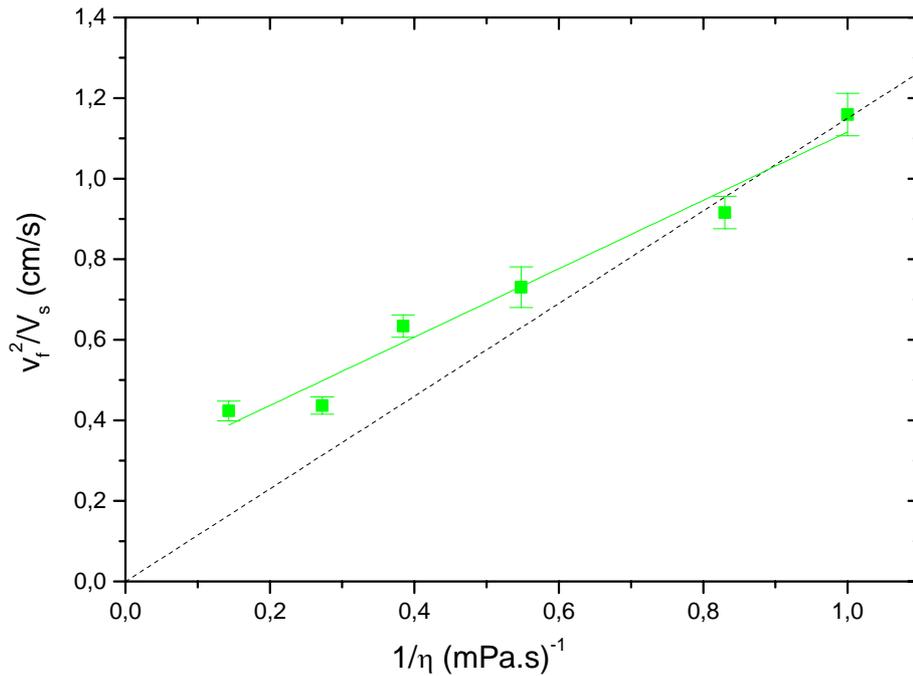


**Figure 4-11 : Evolution de la fraction liquide dans la mousse en fonction du débit surfacique imposé  $V_s$ , pour les différentes solutions de tensioactif et de glycérol.**

La figure 4-12 présente l'évolution de  $A = \frac{V_f^2}{V_s}$  en fonction de l'inverse de la viscosité

$\frac{1}{\eta}$  des solutions utilisées et où  $A$  est la valeur moyenne de la quantité  $\frac{V_f^2}{V_s}$  pour chaque

viscosité (équation 2-45). On remarque que  $A$  évolue linéairement en fonction de la viscosité. Cependant la courbe ne passe pas par l'origine comme prédit théoriquement (courbe en pointillé) dans le régime des surfaces rigides. Ceci peut être dû à la transition vers le régime Bouchon observée aux plus grandes concentrations en glycérol, au-delà de 50%.



**Figure 4-12 : Variation du paramètre  $A = V_f^2 / V_s$  en fonction de l'inverse de la viscosité pour les différentes solutions mixtes de tensioactives et glycérol.**

Sur la figure 4-13 on a représenté la variation des coefficients de perméabilité en fonction de la viscosité des solutions. On remarque que  $Kc$  n'est pas constant. En effet,  $Kc$  ne dépend pas que de la viscosité de surface, il dépend aussi de la viscosité de volume. Cette variation précède la transition observée à plus forte viscosité. Donc l'approche de la transition vers un écoulement Bouchon ( $\alpha \rightarrow 1/3$ ) s'accompagne d'une augmentation nette de  $Kc$ . Cela signifie une diminution de la résistance hydrodynamique des bords de Plateau.

Dans la figure 4-14, on a tracé  $Kc/Kc_0$  en fonction de la mobilité  $M_L = \frac{\eta r}{\eta_s} = \frac{\eta D_{\text{bulle}} \sqrt{\varepsilon_{\text{moyen}}}}{\eta_s}$ , en prenant un  $\varepsilon_{\text{moyen}}$  pour chaque pourcentage de glycérol (figure 4-12). On a alors pu déterminer  $\eta_s$  par ajustement de nos points avec la formule de Desai :  $Kc_0/Kc = 1 + 4,4 M_L$  (cf. paragraphe 6.5, chapitre 2 ). On remarque que pour nos résultats expérimentaux, la valeur de la viscosité qui permet un meilleur ajustement avec cette équation est de :  $\eta_s = 5 \cdot 10^{-3}$  g/s. Cette valeur est un peu plus élevée que celle trouvée pour les mousses faites avec du SDS ( $\eta_s = 2 \cdot 10^{-3}$  g/s) [71]. La courbe calculée avec cette deuxième valeur de  $\eta_s$  a été également tracée sur la figure 4-14 afin d'illustrer la sensibilité des mesures à la viscosité de surface.

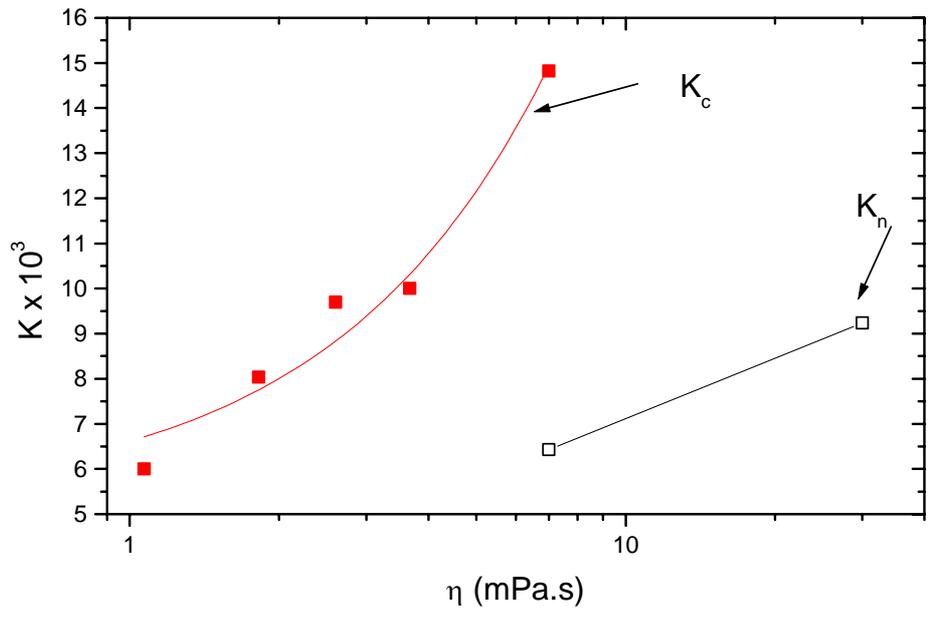


Figure 4-13 : Variation de la viscosité en fonction de la mobilité  $K_c$  (parois rigides) et  $K_n$  (parois mobiles).

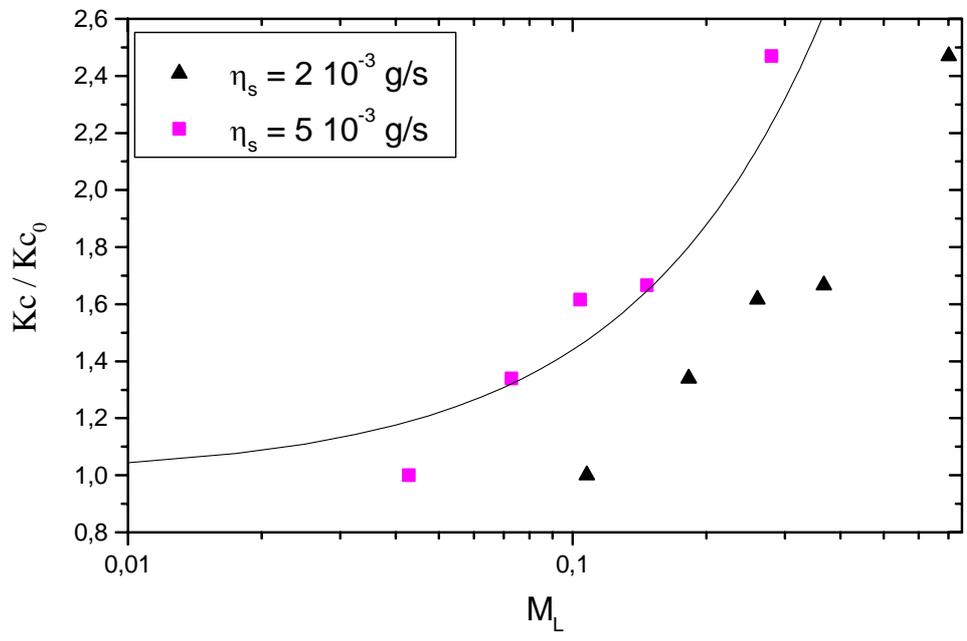


Figure 4-14 : Variation de la mobilité  $M_L$  en fonction du paramètre  $K_c/K_{c_0}$ , pour différentes viscosités de surfaces. En trait plein la fonction :  $K_c/K_{c_0} = 1 + 4.4 M_L$ .

D'autre part, le coefficient de perméabilité  $K_n$ , dans le cas de la solution de glycérol à 70% et de la solution sans glycérol et sans dodécanol sont très différents :  $K_{n70\%} = 9 \cdot 10^{-3} \gg K_{nTTAB} = 2,3 \cdot 10^{-3}$ . Or, dans ces deux cas les parois sont mobiles ( $\alpha \sim 1/3$ ), ce qui suggère que le changement de régime d'écoulement induit par le changement de la viscosité de surface n'est pas équivalent à celui induit par le changement de la viscosité de volume. Une étude faite dans notre équipe par Y. Zang et A. Saint. Jalmes, en variant la taille des bulles ( $0,5 \text{ mm} \leq D \leq 5 \text{ mm}$ ), a montré que le coefficient de perméabilité obtenu dans le cas des petites tailles de bulle ( $D \leq 0,5 \text{ mm}$ ) est du même ordre que celui de la solution de glycérol à 70% et que l'écoulement est de type Bouchon dans les deux cas <sup>[72]</sup>. Il n'est donc pas évident que nos observations s'expliquent en terme d'un changement de  $M_L$  : une augmentation de la mobilité est incompatible avec une diminution de la taille des bulles puisque  $M_L$  est proportionnel à  $r$ . Une autre possibilité est que la transition observée a  $\eta$  grand s'explique plutôt en terme de  $N = \frac{\eta D_s}{E_r}$  (cf. paragraphe 6-5, chapitre 2), c'est à dire que l'augmentation de la mobilité de surface est similaire à celle obtenue par une diminution de diamètre de bulle. Ceci reste à confirmer. Néanmoins, il paraît plus cohérent en terme de coefficient de perméabilité.

## 5 Conclusion

Nous avons confirmé la présence d'une transition de régime de drainage produite par une augmentation de la compacité de surface avec des mesures plus complètes que celle de Durand et al <sup>[68]</sup>. Nous avons également trouvé une transition similaire en augmentant la viscosité de volume.

Dans les deux cas nous avons observé des exposants  $\alpha$  similaires, en revanche les valeurs des coefficients de perméabilité n'évoluent pas dans le même sens : ils diminuent quand on diminue la compacité de surface et augmentent quand on augmente la viscosité en volume. Dans le premier cas,  $K$  est voisin des prédictions théoriques. Ceci suggère que la première transition pourrait être due à une augmentation de la viscosité de cisaillement de surface (paramètre  $M_L$ ). En revanche, on ne sait pas pour l'instant si la deuxième transition est reliée à  $M_L$  ou aux gradients de tension de surface ( $N$ ).

Ceci devra être confirmé par des mesures directes de  $\eta_s$ . La meilleure connaissance de  $\eta_s$  permettra également de tester plus à fond les théories sur la deuxième transition.

**Chapitre 5 : Effet d'un fluide viscoélastique sur le drainage : PEO**



## 1 Introduction

La déformation de polymères flexibles soumis à un écoulement entraîne des changements importants des propriétés du fluide. Ces comportements non-newtoniens jouent un rôle crucial dans de nombreuses applications industrielles. On peut citer l'exemple d'une étude récente faite par V. Bergeron et al <sup>[73]</sup>, montrant qu'un faible ajout de PEO est capable d'inhiber le rebond de gouttelettes d'eau sur une surface hydrophobe. Ceci améliore nettement la rétention des gouttes d'aérosols par les feuilles dans les applications en agriculture. Notre étude du drainage des mousses avec du PEO fait suite à une proposition de V. Bergeron.

## 2 Caractérisation des solutions de polyoxyéthylène : PEO

Dans ce paragraphe nous allons présenter quelques définitions des propriétés des fluides non-newtoniens en général et en particulier des solutions d'oxyde de polyéthylène. Le PEO est un polymère flexible, dont les solutions présentent sous écoulement des différences de contraintes normales non nulles et une viscosité élongationnelle élevée <sup>[74]</sup>. Les masses molaires des PEO utilisées sont :  $10^4$ ,  $2 \cdot 10^4$ ,  $2 \cdot 10^5$ ,  $6 \cdot 10^5$ ,  $10^6$  et  $5 \cdot 10^6$ . La concentration des solutions est de 3 g/l de polymère sauf pour  $M_w = 5 \cdot 10^6$  où l'on a pris 0,75 g/l ; cette concentration a été choisie parce que, d'une part, au-delà de cette concentration, il est difficile de solubiliser le polymère, et d'autre part, nous voulions rester dans la même gamme de viscosité que celle des solutions de glycérol du chapitre 4. Les méthodes de préparation des solutions ainsi que les techniques expérimentales ont été détaillées dans le chapitre 3.

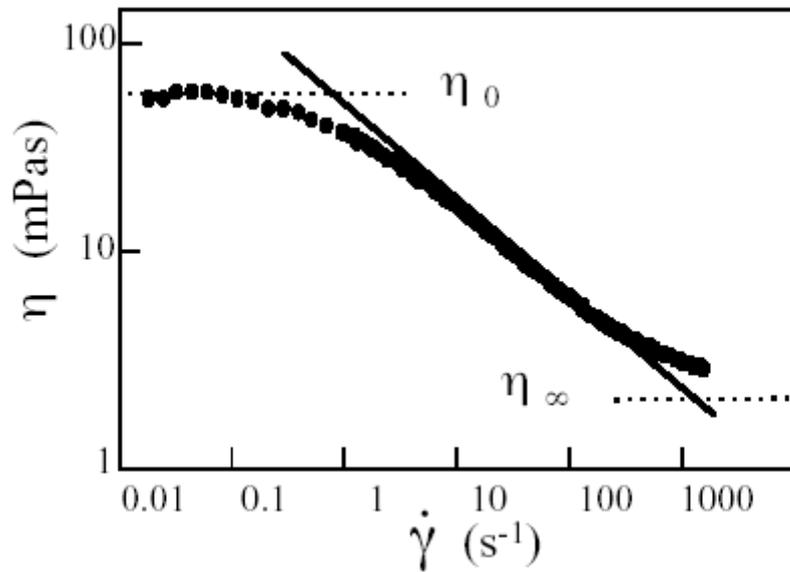
### 2.1 Quelques propriétés des fluides non-Newtoniens

#### 2.1.1 Viscoélasticité de cisaillement

Dans le cas d'un fluide non-newtonien, la viscosité de cisaillement n'est pas constante, elle dépend du taux de cisaillement  $\dot{\gamma}$ . Si la viscosité croît avec  $\dot{\gamma}$  le fluide est dit « rhéoépaississant », si elle décroît le fluide est dit « rhéofluidifiant » ; ce dernier cas est le plus fréquent. Sur la figure 5-1 tirée de <sup>[75]</sup>, on représente le comportement typique d'un fluide rhéofluidifiant. A bas taux de cisaillement la viscosité est constante et a pour valeur  $\eta_0$ , pour des taux de cisaillement plus grands, elle décroît et se stabilise pour des très grands taux à une valeur  $\eta_\infty$ . Dans la région intermédiaire elle peut être décrite par une loi de puissance (modèle d'Ostwald de Waele) :

$$\eta(\dot{\gamma}) = k_1 \dot{\gamma}^{n-1} \quad (5-1)$$

Ce modèle contient deux paramètres,  $k_1$  appelé indice de consistance et  $n$ , qui vaut 1 dans la limite d'un fluide newtonien.



**Figure 5-1: Comportement typique d'un fluide rhéofluidifiant, où la viscosité diminue en fonction du taux de cisaillement.**

On peut décrire la réponse linéaire à une contrainte sinusoïdale par un module complexe tel que :

$$\tilde{G} = G' + i G''(\omega) \quad (5-2)$$

où  $G'$  est le module élastique et  $G'' = \omega \eta$  représente le module visqueux. Les variations en fréquence de  $G'$  et  $G''$  sont liées par les relations de Kramers-Kronig.

## 2.1.2 La viscosité élongationnelle

Un écoulement élongationnel peut être de type : uniaxial, biaxial, ou plan <sup>[76]</sup>. Ces trois types d'écoulement sont représentés sur la figure 5-2. Dans la suite nous traitons uniquement le cas d'un écoulement uniaxial.

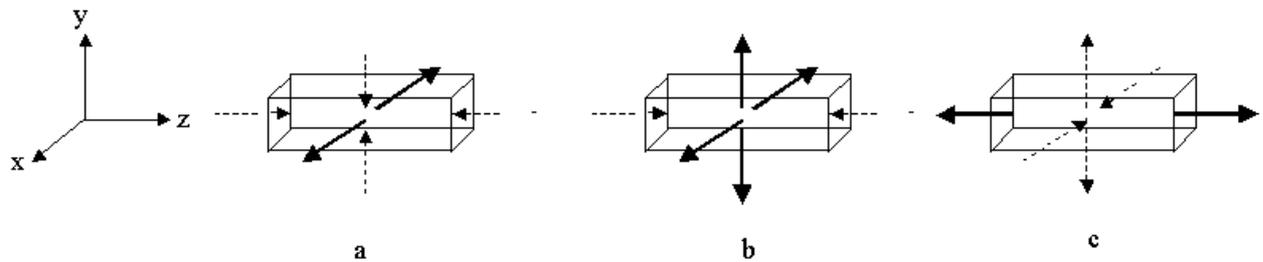


Figure 5-2 : présentation schématique des trois différents types d'écoulement élongationnels : (a) uniaxial (b) biaxial (c) plan

Lorsqu'une solution de polymère est soumise à un écoulement élongationnel, les chaînes de polymères subissent des déformations, et des forces apparaissent qui tendent à minimiser ces déformations, ces forces sont plus importantes dans le sens de l'écoulement. Dans le cas d'un écoulement uniaxial (cf. figure 5-2a), le champ de vitesse s'écrit :

$$\left\{ \begin{array}{l} v_x = \dot{\epsilon}_e X \\ v_y = -\dot{\epsilon}_e \frac{Y}{2} \\ v_z = -\dot{\epsilon}_e \frac{Z}{2} \end{array} \right.$$

$\dot{\epsilon}_e$  est le taux d'élongation. On déduit ainsi la distribution des contraintes :

$$\left\{ \begin{array}{l} \tau_{xx} - \tau_{yy} = \tau_{xx} - \tau_{zz} = \dot{\epsilon}_e \eta_e(\dot{\epsilon}_e) = \tau_e \\ \tau_{xy} = \tau_{xz} = \tau_{yz} = 0 \end{array} \right.$$

Ceci permet de définir simplement la viscosité élongationnelle, par analogie avec la viscosité de cisaillement :

$$\eta_e = \frac{\tau_e}{\dot{\epsilon}_e}$$

La viscosité élongationnelle est difficile à mesurer. Pour un fluide incompressible et newtonien, elle est égale à 3 fois la viscosité de cisaillement. Trouton a introduit en 1906 le rapport dit de Trouton ( $T_R$ ) :

$$T_R = \frac{\eta_e(\dot{\epsilon}_e)}{\eta(\dot{\gamma})}$$

Des études plus récentes<sup>[78]</sup> ont établi la relation :

$$\eta_e = 3\eta_{\text{sol}} + \frac{1}{3} \frac{\eta_{\text{sol}}\phi r^2}{\ln(\pi/\phi)}$$

$\eta_{\text{sol}}$  est la viscosité de cisaillement du solvant,  $\phi$  la fraction volumique du soluté et  $r$  le rapport d'aspect de la pelote sphérique du polymère. Cette relation permet d'estimer la valeur de la viscosité élongationnelle pour des solutions de polymères.

### 2.1.3 Les Contraintes normales

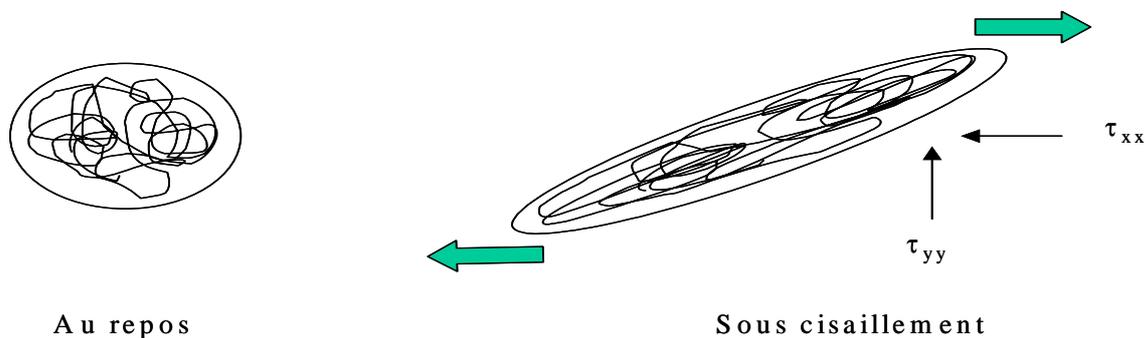
Pour une solution diluée de polymère et en absence de cisaillement, les chaînes de polymères se trouvent sous forme de pelote sphérique. Lorsque le polymère est soumis à une contrainte de cisaillement, la pelote se déforme et prend une forme ellipsoïdale (figure 5-3). Ceci se traduit par des différences de contraintes normales non nulles. Elles sont définies de la façon suivante dans le cas où la vitesse est suivant Ox et son gradient suivant Oy :

$$N_1 = \tau_{xx} - \tau_{yy} = \Psi_1(\dot{\gamma}) \dot{\gamma}^2$$

$$N_2 = \tau_{yy} - \tau_{zz} = \Psi_2(\dot{\gamma}) \dot{\gamma}^2$$

Où  $\dot{\gamma} = dv_x/dv_y$  et les fonctions  $\Psi_1$  et  $\Psi_2$  sont les coefficients de contraintes normales.

Pour des solutions diluées de polymère,  $N_2$  est négligeable devant  $N_1$ .



**Figure 5-3 : Déformation d'une chaîne de polymère flexible sous cisaillement. Cette chaîne qui est sous forme de pelote sphérique au repos est déformée en ellipsoïde lors du cisaillement.**

Sur la figure 5-4 tirée de<sup>[75]</sup>, on représente un comportement typique de  $N_1$  en fonction du taux de cisaillement pour une solution de PEO ( $M_w = 4 \cdot 10^6$ ) ; on remarque que  $N_1$  est non nul se manifeste à des grands cisaillements ( $\dot{\gamma} \geq 1000 \text{ s}^{-1}$ ). Dans notre étude nous n'avons pas pu mesurer ces contraintes parce que le rhéomètre utilisé ne permet pas d'aller à des taux de cisaillements supérieurs à  $1000 \text{ s}^{-1}$ . Par ailleurs le taux de cisaillement dans la mousse est de l'ordre de  $1$  à  $10 \text{ s}^{-1}$ , on ne s'attend donc pas à voir des forces normales élevées dans ce cas.

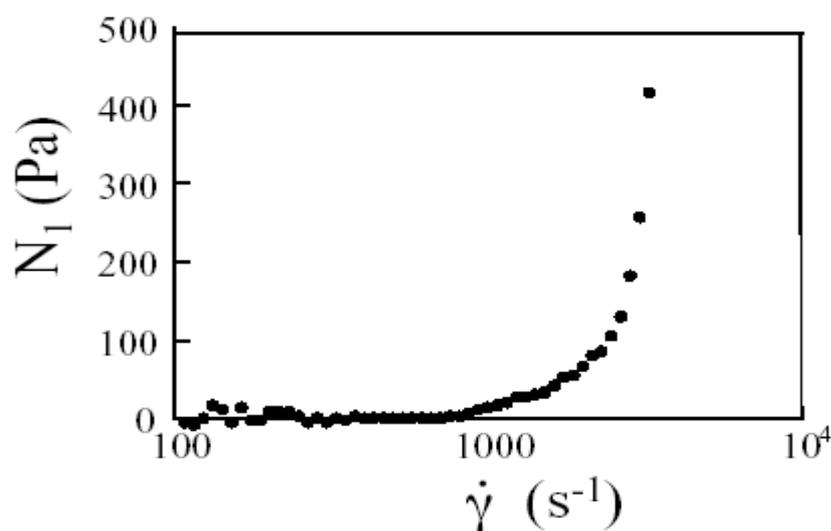


Figure 5-4 : Contrainte normale  $N_1$  en fonction du cisaillement  $\dot{\gamma}$  pour une solution de PEO ( $M_w = 4 \cdot 10^6$ ) à 1000 ppm.

## 2.2 Caractérisations des solutions de PEO

### 2.2.1 Mesures de la tension superficielle

Dans le but de vérifier que le PEO ne se complexe pas avec le TTAB aux interfaces, nous avons mesuré les tensions superficielles des différentes solutions mixtes : PEO, TTAB et dodécanol. Les mesures ont été effectuées à l'aide de la technique de la goutte pendante, décrite au chapitre 3 et à une température de  $24^\circ\text{C}$ . Sur la figure 5-5 on représente les mesures de tensions superficielles pour les solutions de tensioactifs avec et sans polymère. On remarque que l'équilibre est atteint rapidement (environ 20s) pour toutes les solutions et que la tension se stabilise à une valeur voisine, entre 31,8 et 31,5 mN/m. Ceci nous permet de dire

que le PEO ne se complexe pas en surface avec le TTAB. Notons que les produits sont utilisés sans purification préalable.

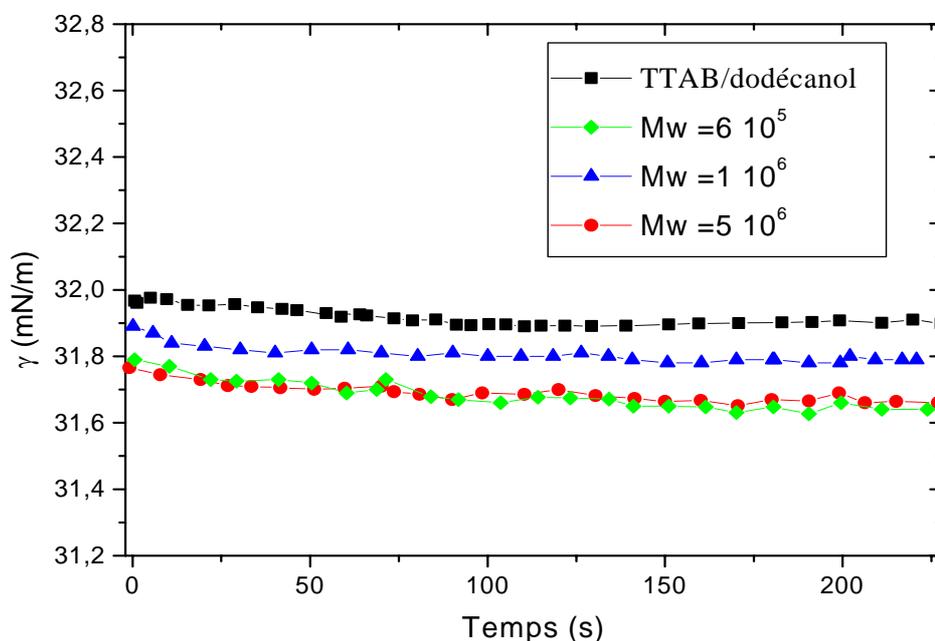


Figure 5-5 : Tension de surface des solutions de TTAB/dodécanol avec et sans PEO.

### 2.2.2 Mesure de la viscoélasticité de surface de compression

Les modules élastiques et visqueux ont été mesurés en utilisant le montage de la goutte pendante. Une bulle est formée, et une fois l'équilibre atteint, on fait osciller le volume de la bulle avec une amplitude de  $1,5 \mu\text{l/s}$ , choisie afin de ne pas produire de détachement de la bulle. Les mesures ont été effectuées à une température de  $24^\circ\text{C}$ . Sur les figures 5-6 et 5-7 on représente les variations de  $E_r$  et  $E_i$  en fonction de la masse moléculaire et de la concentration du PEO. On remarque que les variations sont faibles comparables à la barre d'erreur, ce qui confirme la faible influence du polymère sur la surface des solutions.

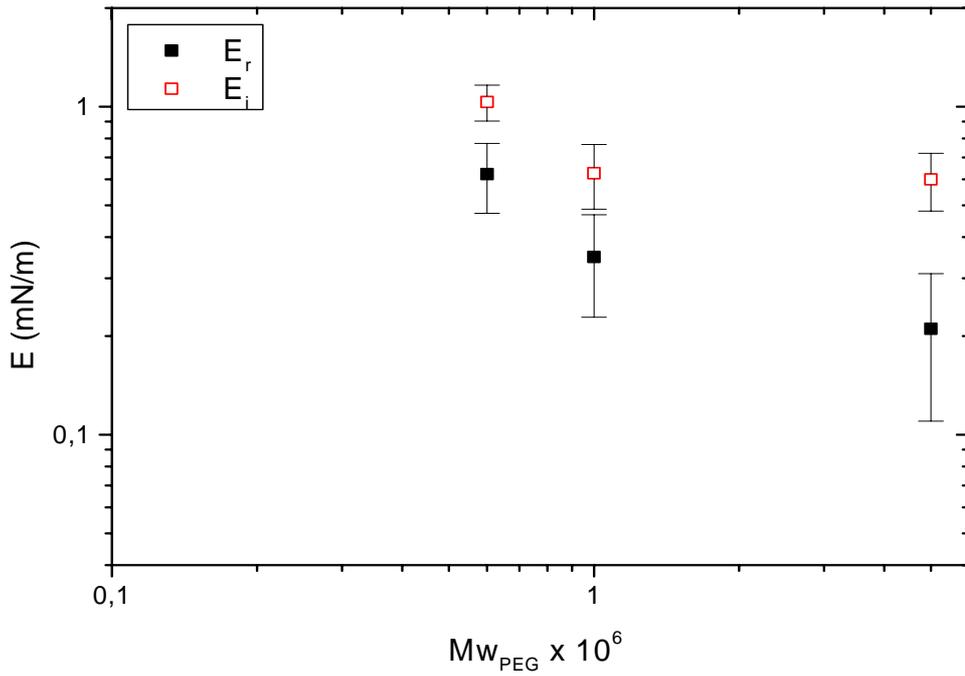


Figure 5-6 : Viscoélasticité de compression de surface en fonction de la masse moléculaire du PEO.

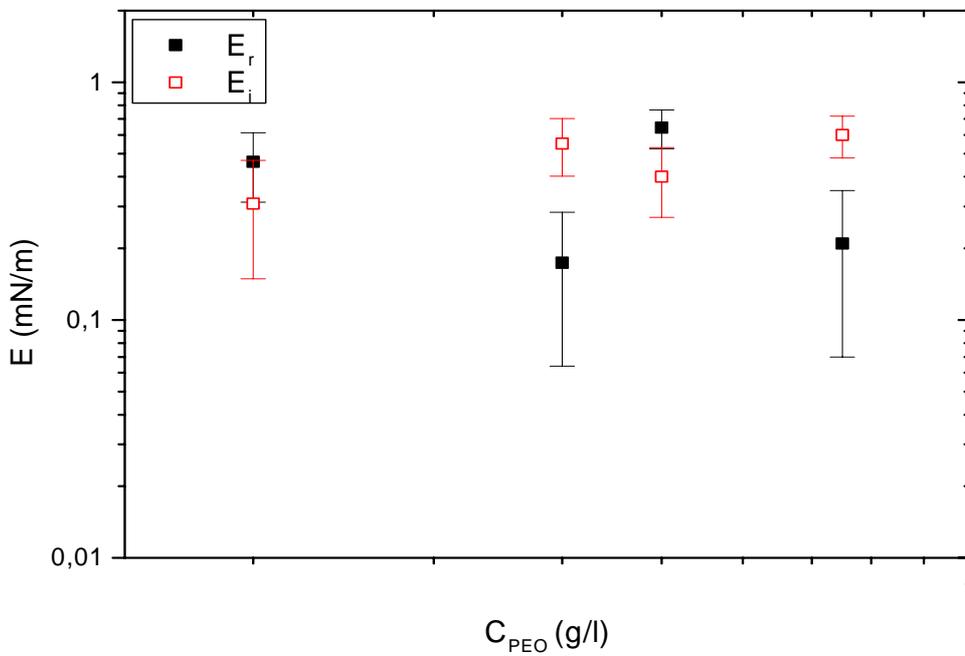
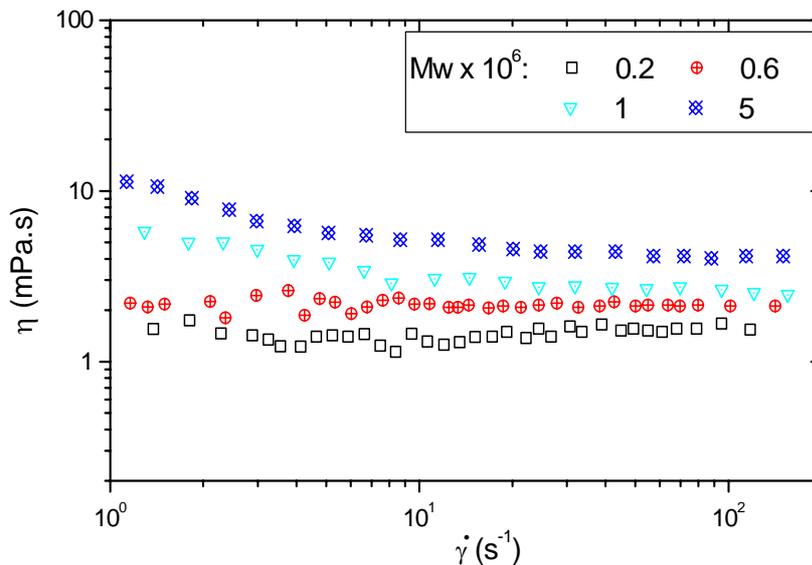


Figure 5-7 : Viscoélasticité de compression de surface en fonction de la concentration du PEO pour  $Mw = 510^6$

### 2.2.3 Mesures de viscosité $\eta(\dot{\gamma})$

La viscosité des solutions de PEO est mesurée à l'aide de deux appareils : le viscosimètre capillaire et le rhéomètre Physica MCR 300, décrits dans le chapitre 3, à une température de 20°C. Nous avons utilisé pour les mesures avec le rhéomètre la géométrie double gap DG. Les mesures ont été effectuées avec des solutions de PEO en présence de tensioactif. Sur la figure 5-8 on représente la viscosité ainsi obtenue en fonction du cisaillement pour les plus longues chaînes. On constate que la viscosité de ces solutions change très légèrement avec le cisaillement pour les longues chaînes ( $1 \cdot 10^6$  et  $5 \cdot 10^6$ ), et reste quasiment constante pour les plus courtes chaînes, ce qui permet de les considérer comme newtoniennes.



**Figure 5-8 : Viscosité en fonction du cisaillement pour les solutions de PEO de masse moléculaire de : 0.2, 0.6, 1 et  $5 \cdot 10^6$  et en présence de TTAB/dodécanol.**

Dans la mousse le taux de cisaillement est inférieur en moyenne à  $10 \text{ s}^{-1}$  ( $\dot{\gamma}_{\text{mousse}} \approx \frac{v_f}{r_{\text{BP}}}$ ,  $v_f \leq$

$1 \text{ mm/s}$  pour une taille de bulle de  $1 \text{ mm}$  de diamètre et  $r_{\text{BP}} \sim \frac{D_{\text{bulle}}}{10}$ ). Nous avons mesuré les

viscosités des solutions de PEO avec le tube capillaire où le taux de cisaillement est faible.

Les valeurs de viscosités pour ces solutions sont récapitulées dans le tableau 5-I. On remarque que les valeurs de viscosité obtenues avec le viscosimètre capillaire sont légèrement

supérieures à celles obtenues avec le rhéomètre. Ceci est normal, car le cisaillement dans le capillaire est plus faible.

$M_w \times 10^6$	0,01	0,02	0,2	0,6	1	5
$C_{PEO}$ (g/l)	3	3	3	3	3	0,75
$\eta$ (mPa.s)	1,22	1,28	1,85	3,65	4,9	13,69
$\dot{\gamma}_{\text{capillaire}}$ ( $s^{-1}$ )	0,12	0,12	0,1	0,15	0,1	0,13

**Tableau 5-I**

### 2.2.4 La concentration $c^*$

La concentration  $c^*$  est un paramètre qui indique la concentration à partir de laquelle se produit l'enchevêtrement des polymères en solution. Au-delà de cette concentration, la solution est dite semi-diluée.

A très basse concentration, les chaînes de polymères sont sous forme de pelotes isolées. La viscosité d'une suspension diluée de particules sphériques et rigides s'écrit d'après la relation d'Einstein <sup>[79]</sup> :

$$\eta_0 = \eta_{\text{sol}}(1 + 2.5\phi + \dots)$$

où  $\eta_0$  est la viscosité de la solution à cisaillement nul,  $\eta_{\text{sol}}$  est la viscosité du solvant et  $\phi$  la fraction volumique qui s'écrit :

$$\phi = \frac{4}{3} r_g^3 \pi c \frac{N_A}{M_w}$$

Où  $M_w$  est la masse moléculaire,  $N_A$  le nombre d'Avogadro,  $c$  est la concentration,  $r_g$  est le rayon de giration du polymère. La concentration  $c^*$  est définie comme la concentration pour laquelle le volume effectif occupé par les polymères est égal au volume total du système <sup>[80]</sup>. Ceci signifie que la fraction volumique est égale à 1 et il en découle :

$$c^* = \frac{M_w}{N_A \frac{4}{3} r_g^3 \pi}$$

On a déterminé  $c^*$  à partir des mesures de la viscosité pour la masse molaire la plus élevée  $M_w = 5 \cdot 10^6$ . Considérons la viscosité intrinsèque  $[\eta]$  définie par :

$$[\eta] = \lim_{c \rightarrow 0} \left( \frac{\eta_0 - \eta_{sol}}{c \eta_{sol}} \right)$$

Le produit de la viscosité intrinsèque et de  $c^*$  est souvent trouvé proche de 1 [81] : ceci est lié au fait que  $c^*$  représente la concentration à laquelle la fraction volumique de polymère vaut 1 (cette fraction volumique est proche de la fraction massique si la densité du polymère est proche de 1) :

$$[\eta] c^* = 1.$$

$\eta_0$ , la viscosité à cisaillement nul, se déduit des mesures de viscosité  $\eta(\dot{\gamma})$  pour des solutions de PEO à différentes concentrations. Nous avons déterminé  $\eta_0$  à l'aide d'un ajustement avec le

modèle :  $\eta(\dot{\gamma}) = \frac{\eta_0}{(1 + (\tau\dot{\gamma})^2)^m}$ , représenté sur la figure 5-9a. La variation de  $\left( \frac{\eta_0 - \eta_s}{c \eta_s} \right)$  en

fonction de la concentration, est représentée sur la figure 5-9b ainsi qu'un fit polynomial. Le coefficient d'ordre 0 de ce polynôme est égal à la viscosité intrinsèque  $[\eta]$ . On trouve ainsi  $[\eta] = 0,008$ , ce qui mène à une concentration  $c^* = 125$  ppm. La concentration utilisée pour ce polymère étant supérieure à  $c^*$ , la solution moussante est donc semi-diluée. Pour les autres longueurs de chaînes, la concentration choisie est aussi supérieure à  $c^*$ .

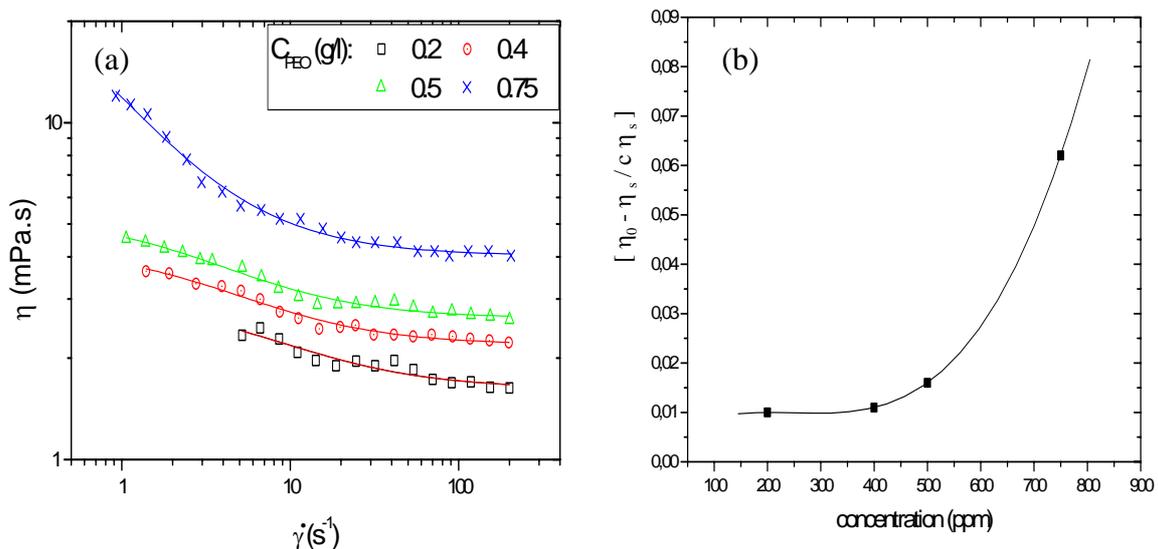


Figure 5-9 : a) Viscosité des solutions de PEO ( $M_w = 5 \cdot 10^6$ ) en fonction du cisaillement et ajustement pour déterminer  $\eta_0$  b) viscosité spécifique en fonction de la concentration  $c$ .

### 2.2.5 Mesure de $G'$ et $G''$

Nous avons mesuré les modules  $G'$  et  $G''$  des solutions de PEO (figure 5-10), en fonction de la fréquence angulaire et à une amplitude  $\gamma = 1$ , pour une solution de PEO de masse molaire de  $5 \cdot 10^6$  à une concentration de 0,75 g/l. La solution de PEO présente un caractère essentiellement visqueux :  $G'' > G'$ . On remarque que  $G'$  n'est pas mesurable à faible fréquence. Le caractère élastique se manifeste à fréquence élevée ; toutefois  $G'$  reste très inférieur à  $G''$ .

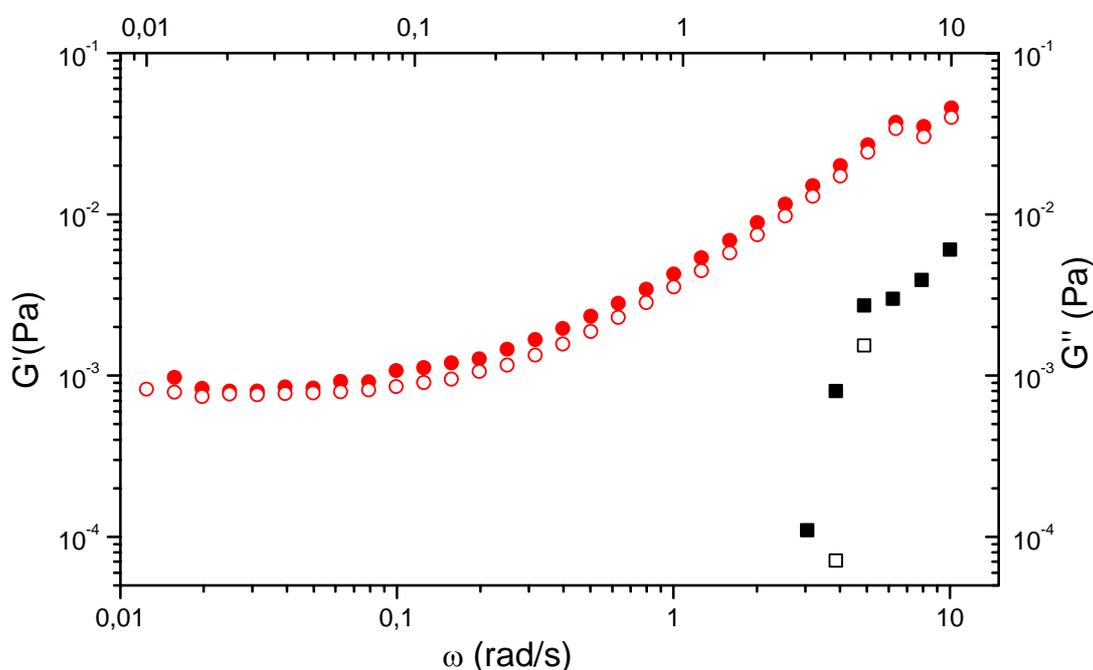


Figure 5-10 : Variation des modules élastiques ( $G'$ ) et visqueux ( $G''$ ) pour une solution de PEO :  $M_w = 5 \cdot 10^6$ , concentration de 0,75 g/l. Les cercles représentent le module visqueux et les carrés représentent le module élastique. Sur cette figure sont représentées deux mesures successives.

### 3 Drainage forcé : solutions de PEO/ TTAB/dodécanol

On a étudié l'effet de la viscosité non-newtonienne en volume sur le drainage forcé en utilisant d'abord des mousses faites avec des solutions de tensioactif/ PEO et ensuite des fluides de Boger composés de tensioactifs/ PEO/ glycérol. Les solutions servant à fabriquer les mousses contiennent la même quantité de tensioactifs et de dodécanol avec un rapport  $R =$

1000, concentration correspondant à des parois rigides ( cf. chapitre 4). L'étude du drainage forcé de ces mousses à été effectué en utilisant les deux techniques: conductivité électrique et diffusion multiple de la lumière.

### 3.1 Effet de la longueur de chaîne du polymère (PEO)

Dans cette partie le diamètre de bulle est fixé pour toutes les solutions à  $1 \pm 0,1$  mm. Sur les figures 5-11 on a représenté les résultats de drainage forcé obtenus avec les solutions des différents polymères. Les points expérimentaux sont ajustés par la fonction :  $V_f = a V_s^\alpha$ . On remarque que le coefficient  $\alpha$  est plus proche de 1/2 que de 1/3 (tableau 5-II) ce qui indique que l'écoulement est de type Poiseuille. On peut dire qu'augmenter la viscosité de volume en rajoutant du PEO (viscosité maximale de 13 mPa.s), ne semble pas modifier la nature de l'écoulement. Rappelons que dans le cas du glycérol (cf. chapitre précédent), la transition a été observée pour des viscosités plus grandes, 30 mPa.s.

Les coefficients de perméabilité  $K_c$  ont été déduits des courbes de vitesses du front en fonction du débit surfaciques (tableau 5-II) en ajustant les points expérimentaux par la fonction  $V_f = a V_s^{1/2}$  (équation 2-45, cas des parois rigides). On observe une augmentation du coefficient de perméabilité  $K_c$  en fonction de la viscosité, il atteint une valeur de  $51 \cdot 10^{-3}$ , alors que la valeur théorique est de  $6 \cdot 10^{-3}$ .

$M_w \times 10^6$	$\alpha$	$K_c \times 10^{-3}$
0	$0,52 \pm 0,07$	5,55
0,01	$0,47 \pm 0,03$	4,4
0,02	$0,46 \pm 0,04$	5
0,2	$0,51 \pm 0,02$	7,4
0,6	$0,53 \pm 0,07$	12
1	$0,47 \pm 0,03$	19,3
5	$0,47 \pm 0,01$	51,1

Tableau 5-II

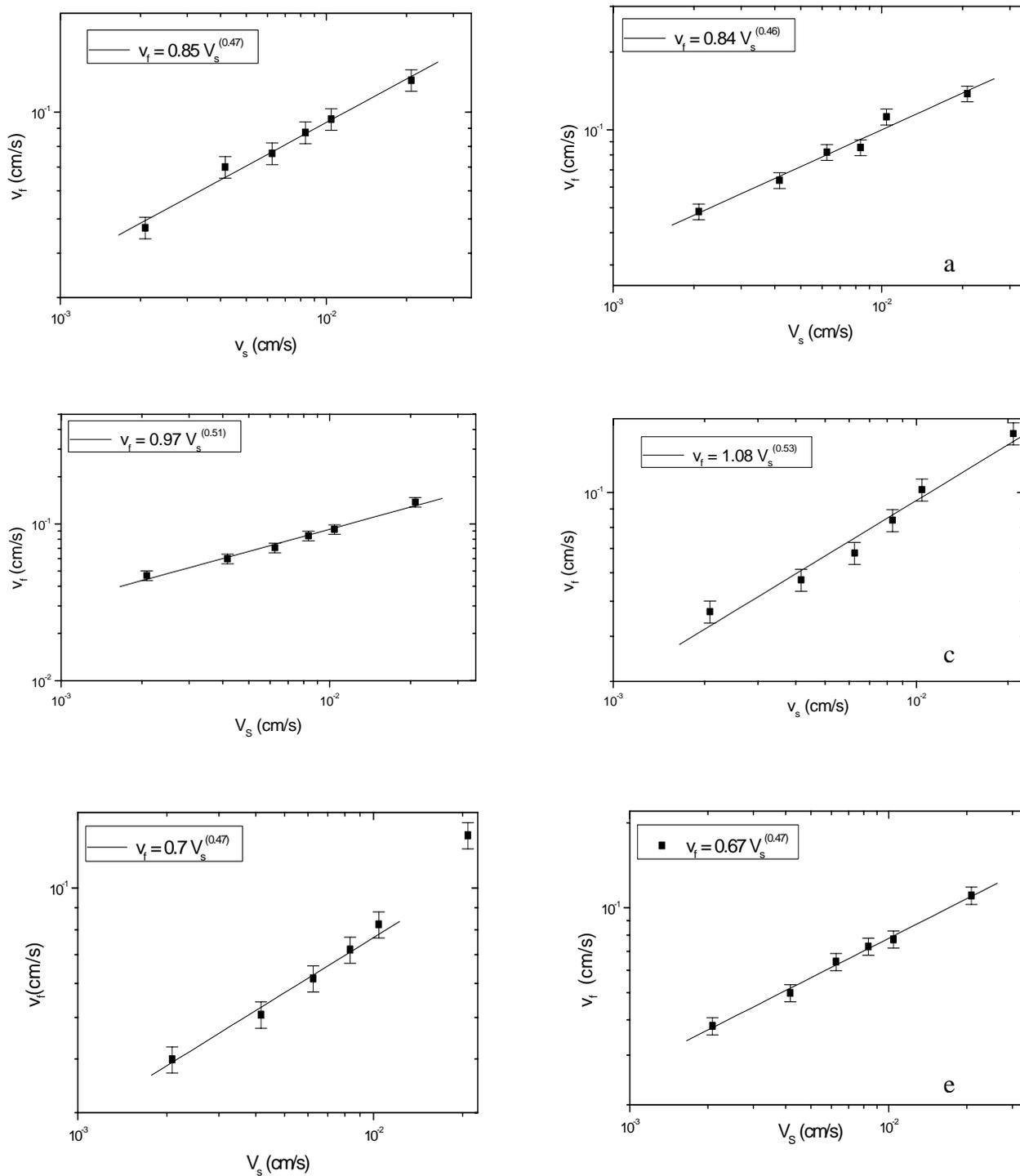
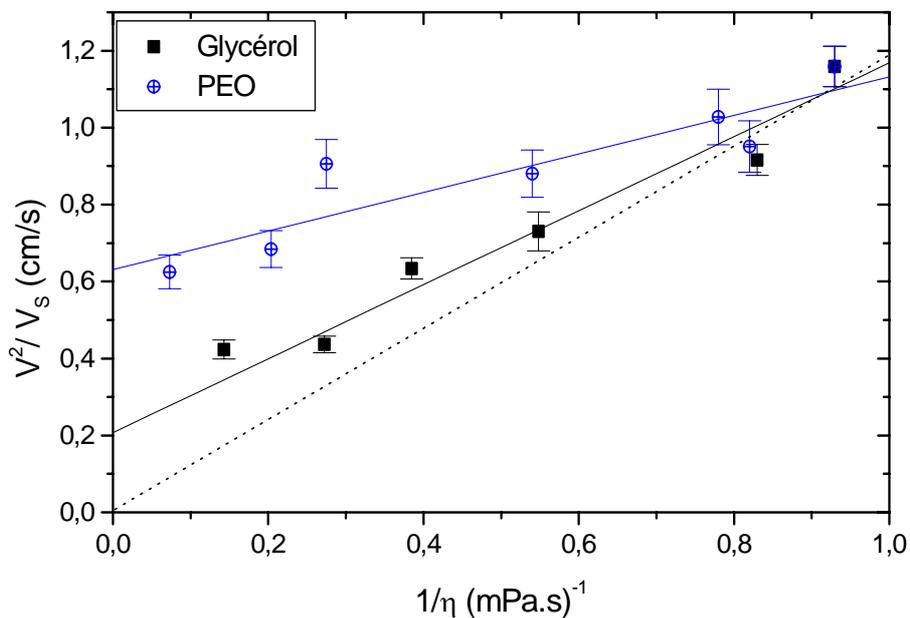


Figure 5-11 : Evolution de la vitesse du front en fonction du débit surfacique pour des solutions de PEO de différente masse, les points expérimentaux sont ajustés par la fonction  $V_f = a V_s^\alpha$  : a)  $M_w = 10^4$  b)  $M_w = 2 \cdot 10^4$  c)  $M_w = 2 \cdot 10^5$  d)  $M_w = 6 \cdot 10^5$ , e)  $M_w = 10^6$ , f)  $M_w = 5 \cdot 10^6$ .

On a représenté sur la figure 5-12 l'évolution de A en fonction de  $\frac{1}{\eta}$  pour les solutions de PEO et celle de glycérol pour comparaison. Les résultats sont voisins de ceux du glycérol pour les petites masses de PEO. Pour les grandes masses, les vitesses sont plus élevées que celles des solutions de glycérol de même viscosité, résultat surprenant. En effet, dans les milieux poreux, c'est l'inverse qui se produit : le drainage est nettement ralenti en présence de PEO [82] [83].

Ce résultat peut être représenté en terme de perméabilité (cf. paragraphe 6-4, chapitre 2). L'évolution de  $Kc/Kc_0$  en fonction de la viscosité est représentée sur la figure 5-13, pour les solutions du PEO et les solutions de glycérol. Comme attendu les coefficients de perméabilité sont plus élevés pour les grandes masses que pour les solutions de glycérol de viscosité voisine. Notons, que l'écart est plus grand quand la masse molaire du PEO est plus grande. A présent il va falloir comprendre l'origine d'un tel phénomène, pour cela nous avons besoin de plus d'informations et c'est l'objectif de ce qui suit.



**Figure 5-12: Variation du paramètre  $A = V_f^2 / V_s$  en fonction de l'inverse de la viscosité pour les différentes solutions.**

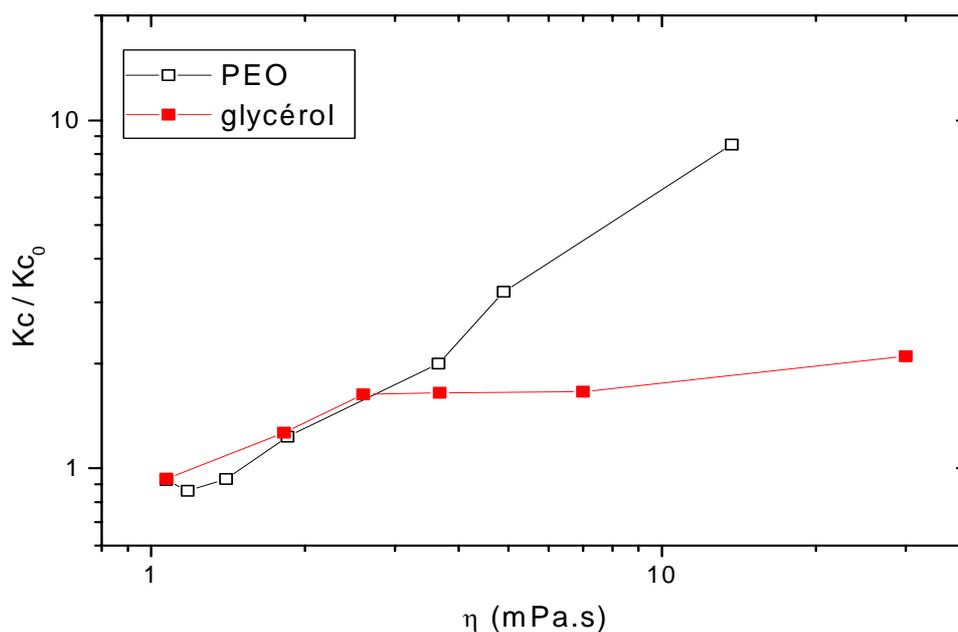


Figure 5-13 : Variation du coefficient de perméabilité en fonction de la viscosité, pour les solutions de PEO et de glycérol.

### 3.2 Effet de la concentration du polymère (PEO)

Dans le paragraphe précédent nous avons observé que les mousses faites avec des solutions de PEO drainent plus vite que celles de même viscosité faites avec du glycérol. Nous savons que les effets élongationnels sont importants pour les grandes masses. Nous avons décidé de faire varier la viscosité en changeant la concentration du PEO de plus grande masse ( $M_w = 5 \cdot 10^6$ ).

La variation de la vitesse en fonction du débit surfacique est représentée sur la figure 5-14, les points expérimentaux sont ajustés par la loi de puissance :  $V_f = a V_s^\alpha$ . Les coefficients  $\alpha$ ,  $K_n$  et  $K_c$  sont récapitulés dans le tableau 5-III ( $K_c$  est calculé avec un ajustement par la fonction  $V_f = a V_s^{1/2}$  et  $K_n$  par la fonction  $V_f = a V_s^{1/3}$ ). On remarque que le coefficient  $\alpha$  se rapproche de 1/3 aux faibles concentrations. Nous sommes assez surpris d'un tel résultat, il nous est difficile de donner une interprétation. Néanmoins, pour les concentrations supérieures,  $\alpha$  est plus proche de 1/2 et on peut donc tracer  $A = \frac{V_f^2}{V_s}$  en fonction

de  $\frac{1}{\eta}$ .

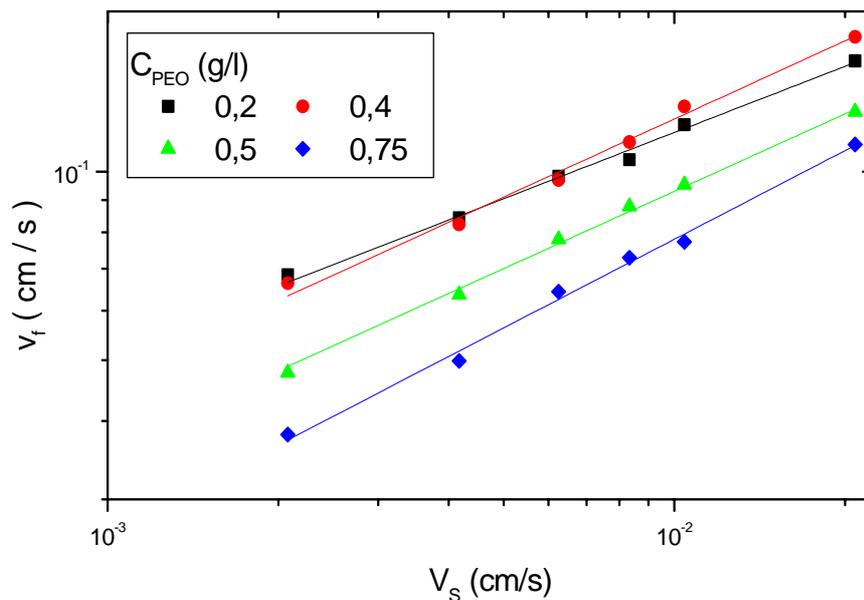


Figure 5-14 : Relation entre la vitesse du front observé et le débit surfacique imposé pour les mousses faites avec une solution de TTAB/ dodécanol ( $R = 1000$ ) et différentes concentration en PEO ( $5 \cdot 10^6$ ), les points expérimentaux sont ajustés par la fonction  $V_f = a V_s^\alpha$ .

$C_{\text{PEO}}$ (g/l)	$\alpha$	$\eta$ (mP.s)	Kc	Kn
0,2	$0,37 \pm 0,01$	1,37		3,2
0,4	$0,41 \pm 0,06$	2,03	15,2	4,8
0,5	$0,41 \pm 0,03$	2,16	16	5
0,75	$0,47 \pm 0,01$	13,69	51,1	

Tableau 5-III

Sur la figure 5-15, on a représenté l'évolution de  $A = \frac{V_f^2}{V_s}$  en fonction de  $\frac{1}{\eta}$ . On constate que comme pour l'augmentation de  $\eta$  via  $M_w$ , on retrouve des vitesses de drainage plus grandes qu'avec des solutions de glycérol. D'autre part, à  $\eta$  donnée, l'augmentation de la vitesse est à peu près similaire que l'on utilise des chaînes « courtes » concentrées ou des chaînes « longues » diluées.

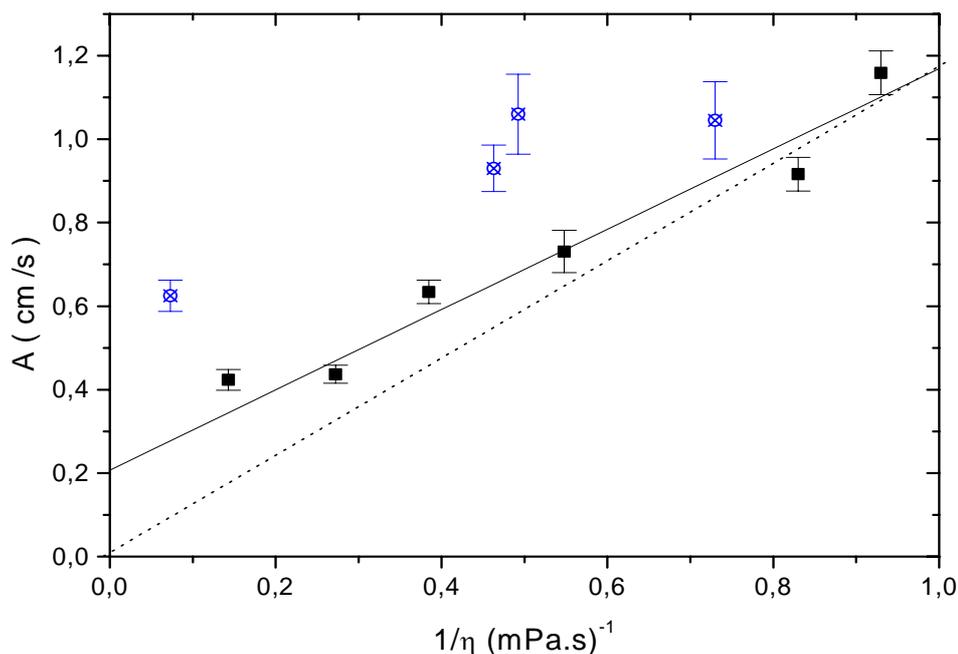


Figure 5-15 : Variation du paramètre  $A = V_f^2 / V_s$  en fonction de l'inverse de la viscosité pour les différentes solutions mixtes de tensioactives et PEO ( $5 \cdot 10^6$ ) (●) en comparaison avec les résultats obtenus dans le cas des solutions de glycérol (■).

### 3.3 Effet de la taille de bulle sur le drainage Forcé

Les expériences précédentes ont été effectuées avec une taille de bulle moyenne de ( $1 \pm 0,1$ ) mm. Nous avons fait varier la taille des bulles afin de voir si les phénomènes observés sont liés à la géométrie de la mousse. Pour cela, nous avons effectué les mêmes expériences de drainage forcé en augmentant la taille des bulles (jusqu'à 4 mm) et en la diminuant (jusqu'à 0,5 mm). Il est important de noter que changer la taille de bulle, c'est aussi changer la vitesse moyenne d'écoulement, et donc le taux de cisaillement dans la mousse.

Les solutions moussantes utilisées contiennent du TTAB ( $10 \times \text{cmc}$ ), du dodécanol ( $R = 1000$ ), et soit 45% de glycérol, soit 3g/l de PEO ( $M_w = 10^6$ ). La viscosité de cisaillement de ces solutions est respectivement de 4,45 et 4,9 mPa.s. On a varié la taille des bulles en variant la taille du fritté (cf. Chapitre 3), et les mesures ont été effectuées par un couplage des deux techniques expérimentales basées sur la conductivité électrique et la diffusion multiple de la lumière. Les résultats sont donnés sur la figure 5-16. Les points expérimentaux sont ajustés par la fonction  $V_f = a V_s^\alpha$ , les valeurs des coefficients  $\alpha$  et  $K$  sont récapitulés dans le tableau 5-IV.

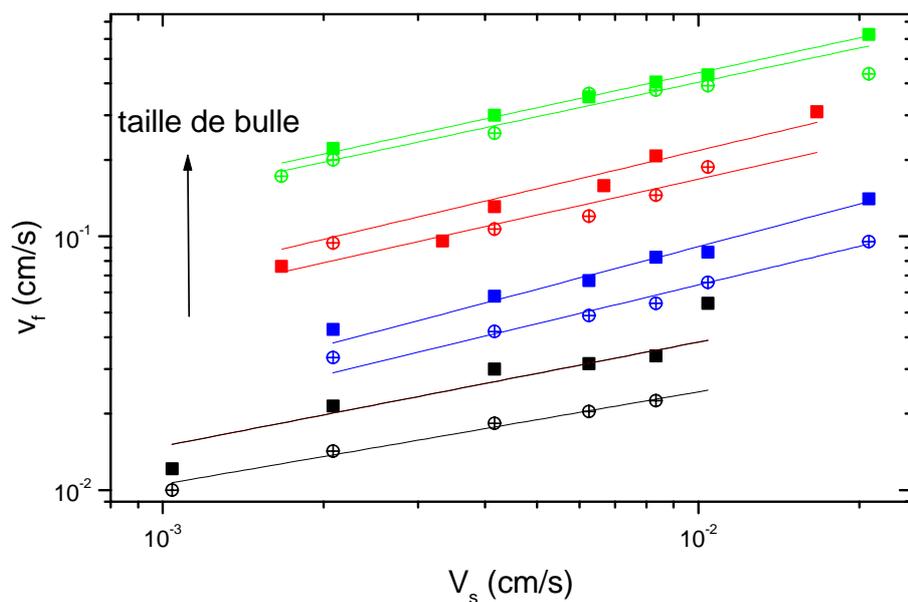


Figure 5-16 : Evolution de la vitesse du front en fonction du débit pour deux solutions de glycérol (⊕) à 45% et de PEO (■) à 3g/l ; pour des tailles de bulle croissantes : 0,5, 1, 2 et 4 mm

$D_{\text{bulle}}$ (mm)	Glycérol			PEO		
	$\alpha$	$Kc \times 10^{-3}$	$Kn \times 10^{-3}$	$\alpha$	Kc	Kn
0,5	$0,36 \pm 0,02$		4	$0,41 \pm 0,08$		8,42
1	$0,50 \pm 0,11$	10,1		$0,47 \pm 0,03$	19,3	
2	$0,58 \pm 0,02$	16,6		$0,47 \pm 0,11$	30,5	
4	$0,45 \pm 0,01$	40		$0,45 \pm 0,05$	48	

Tableau 5-IV

Trois principales conclusions peuvent être tirées de cette expérience.

- A petite taille de bulle (0,5 mm), la vitesse de drainage dans le cas du PEO est quasiment 2 fois plus grande que celle du glycérol.
- Cet écart se réduit de plus en plus quand on augmente la taille des bulles et finit par disparaître pour une taille de bulle de 4 mm.
- Le coefficient  $\alpha$  est proche de 1/3 pour la taille de bulle de 0,5 mm, ce qui indique que l'écoulement est de type Bouchon, résultat en accord avec une étude faite par A. St-Jalmes et al <sup>[72]</sup>.

## **4 Comparaison “ élancement ” / “ cisaillement ” : Les fluides de Boger**

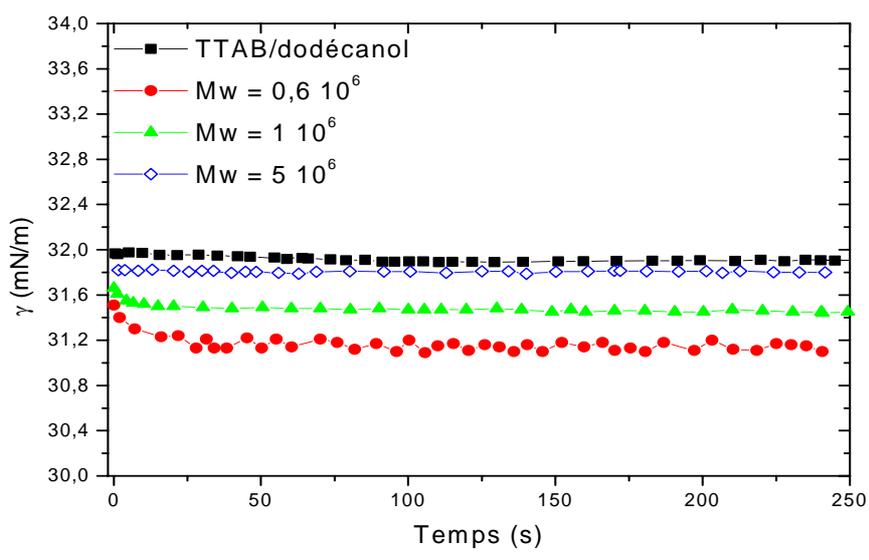
### **4.1 Introduction**

Le drainage est donc plus rapide pour des mousses faites avec des solutions de PEO qu'avec des solutions de glycérol de même viscosité. Cette « accélération » du drainage, est peut être due aux propriétés viscoélastiques des solutions de PEO. Dans le but de comprendre comment ces propriétés viscoélastiques, et principalement la viscosité élongationnelle, affectent le drainage des mousses, nous avons tenté de varier uniquement la viscosité élongationnelle en gardant les autres propriétés constantes. En effet, quand on change la longueur de chaîne (ou la concentration) on change à la fois la viscosité de cisaillement et la viscosité élongationnelle. Dans ce cas, il est difficile de séparer les effets et de comprendre l'origine des phénomènes observés. Pour cela, nous avons étudié des fluides dits de Boger, qui sont des mélanges de PEO, de glycérol et de tensioactif (TTAB/dodécanol) ayant la même viscosité de cisaillement et une viscosité élongationnelle variable. Les compositions des solutions utilisées tirées de <sup>[49]</sup> ont été données dans le chapitre 3.

### **4.2 Caractérisation des fluides de Boger**

#### **4.2.1 Mesure de la tension superficielle**

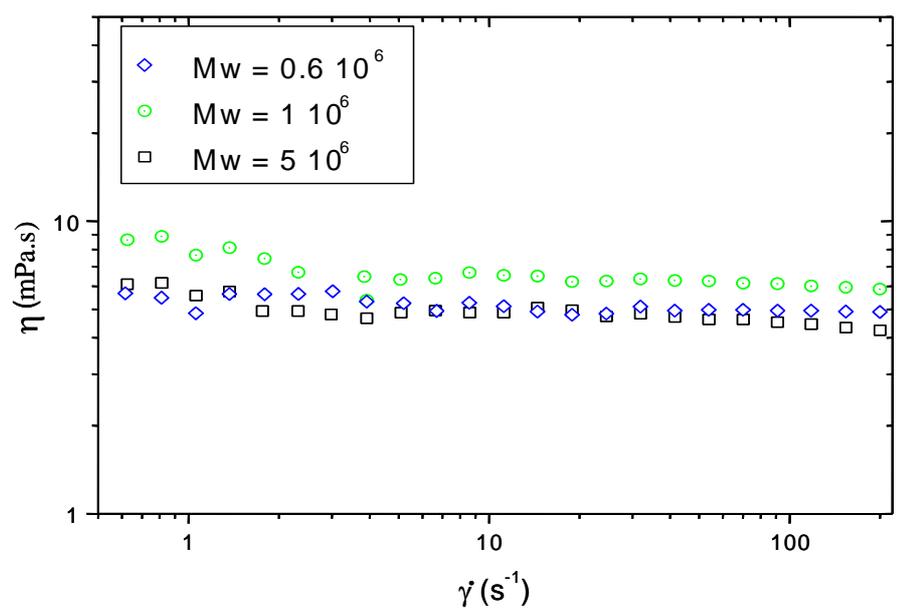
Les mesures de la tension de surface en fonction du temps sont représentées sur la figure 5-17. La tension superficielle d'équilibre, aux erreurs près, est la même pour les trois solutions (31,6 mN/m), et comparable à celle de la solution de tensioactif/dodécanol (32 mN/m). Ceci confirme que ni le PEO ni le glycérol ne s'adsorbent en surface.



**Figure 5-17: Variation de la tension superficielle en fonction du temps pour les solutions de Boger faites avec des masses de PEO différentes :  $0,6 \cdot 10^6$ ,  $1 \cdot 10^6$  et  $5 \cdot 10^6$ .**

#### 4.2.2 Mesure de la viscosité de cisaillement

Sur la figure 5-18, on a représenté la viscosité de cisaillement des différentes solutions étudiées en présence de tensioactif (TTAB/dodécanol) en fonction du taux de cisaillement. Les viscosités sont voisines, et varient très peu avec le cisaillement ( pour  $\dot{\gamma} = 5 \text{ s}^{-1}$ , la viscosité est à peu près égale et proche de 5 mPa.s). On peut donc considérer qu'elles sont newtoniennes.



**Figure 5-18 : Viscosité en fonction du cisaillement pour les solutions de Boger ( PEO/glycérol) de masse moléculaire :  $0,6$ ,  $1$  et  $5 \cdot 10^6$ .**

### 4.3 Drainage forcé avec les fluides de Boger

Les variations des vitesses de drainage avec le débit surfacique obtenues pour les fluides de Boger et pour une solution de tensioactif (TTAB/dodécanol), sont représentées sur la figure 5-19. La taille des bulles est d'environ  $(1 \pm 0,1)$  mm ; les points expérimentaux sont ajustés par la fonction  $V_f = a V_s^\alpha$ , les valeurs de  $\alpha$  sont récapitulées dans le tableau 5-V.

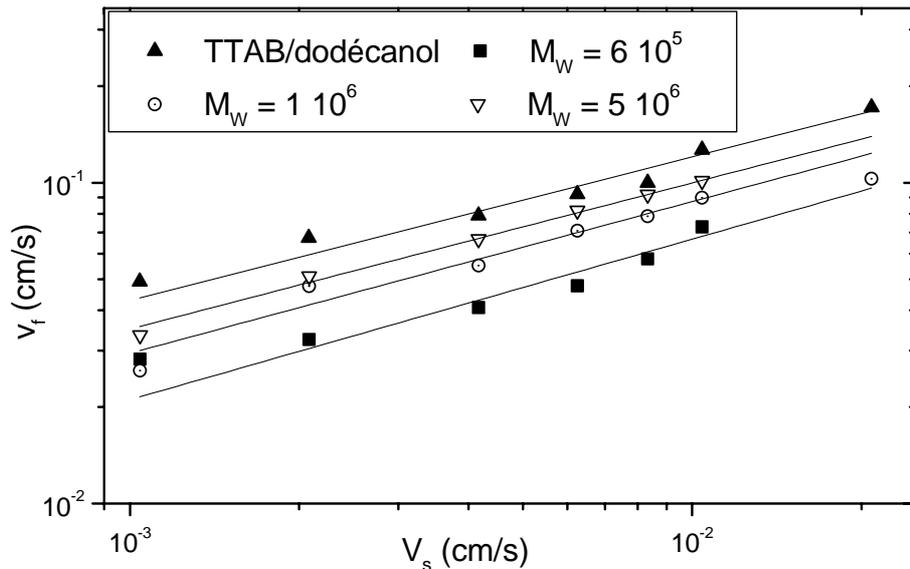


Figure 5-19 : Relation entre la vitesse du front observé et le débit surfacique imposé pour une mousse faite avec les solutions de Boger/Tensioactif/dodécanol, les points expérimentaux sont ajustés par la fonction

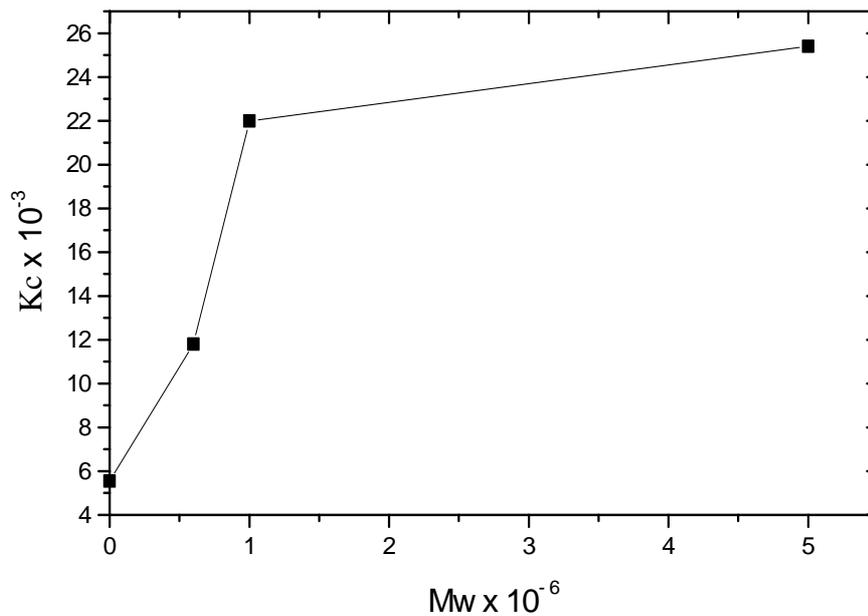
$$V_f = a V_s^\alpha .$$

Ce résultat montre une nette augmentation de la vitesse de drainage quand on augmente la masse molaire du polymère, qui se rapproche de celle de la solution de tensioactif ayant une viscosité proche de celle de l'eau ( $\eta_{\text{tensioactif}} = 1,07$  mPa.s). Ceci revient à dire qu'augmenter la viscosité élongationnelle (en augmentant la longueur de chaîne du polymère) provoque une accélération du drainage. D'autre part, la valeur des coefficients  $\alpha$  est proche de  $1/2$  et quasiment le même pour les trois solutions. Donc à viscosité de cisaillement constante, le drainage est effectivement plus rapide en ajoutant des chaînes de plus en plus longues et cela malgré l'abaissement de la concentration en polymère.

Mw x 10 <sup>6</sup>	$\alpha$	$\eta$ (mPa.s)
TTAB/dodécanol	0,48 ± 0,03	1,07
0,6	0,46 ± 0,07	4,99
1	0,47 ± 0,04	4,56
5	0,46 ± 0,01	4,7

Tableau 5-V

Le coefficient de perméabilité  $K_c$  augmente avec la longueur de chaîne (figure 5-20), et semble atteindre un palier. Ceci est probablement lié au fait que la vitesse ne peut pas être finalement plus rapide que celle de l'eau ( $\eta = 1\text{mPa.s}$ )

Figure 5-20 : Variation de la perméabilité  $K_c$  en fonction de la masse molaire du PEO.

Il paraît maintenant assez clair que tous ces effets d'augmentation de la vitesse de drainage sont liés au caractère viscoélastique de la solution de PEO.

## 5 Observations locales

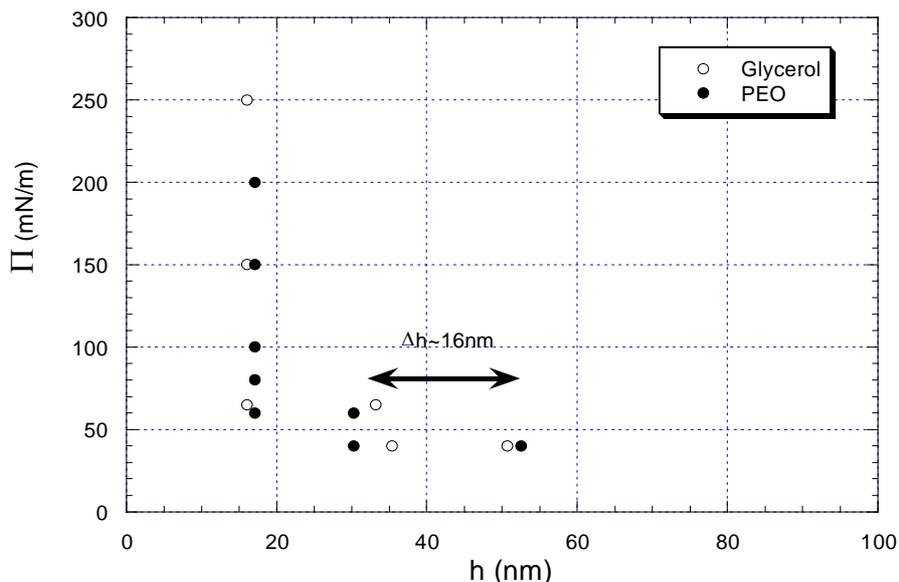
Jusqu'à maintenant, nous avons étudié des mousses contenant un grand nombre de bords de Plateau et de bulles. Nos mesures de drainage sont macroscopiques et moyennées sur un grand nombre de bulles. Pour mieux comprendre les phénomènes observés à ces échelles, on peut aussi étudier les processus aux échelles intermédiaires sur des structures isolées de la mousse : films et bords de Plateau.

### 5.1 Les films de savon

#### 5.1.1 La pression de disjonction

La mesure de la pression de disjonction se fait à l'aide d'un dispositif connu sous le nom de « balance à film »<sup>[84][85]</sup> dont on va donner ici uniquement le principe de mesure. Un film épais est formé sur un support de verre fritté circulaire, percé d'un trou de diamètre voisin de 1 mm. Au départ, la pression à l'intérieur et à l'extérieur du film est la pression atmosphérique, ensuite on augmente la pression exercée sur le film : le disque fritté est scellé à un capillaire en contact avec la pression atmosphérique, alors que le disque lui-même est enfermé dans une enceinte à une pression supérieure de  $\Delta P$  ; à l'équilibre  $\Delta P = \Pi_d$ . On mesure simultanément la différence de pression  $\Delta P$  avec des capteurs et l'épaisseur du film  $h$  par interférométrie.

La figure 5-21 représente l'isotherme de pression de disjonction pour deux films formés avec des solutions de TTAB/dodécanol ( $10 \times \text{cmc}$ ,  $R=1000$ ) contenant soit 50% de glycérol, soit 3g/l de PEO  $M_w = 10^6$ .  $\Pi_d(h)$  a un comportement classique : l'épaisseur du film décroît avec la pression, de 50 à 15 nm, ce qui correspond à des films noirs communs. On observe des sauts d'épaisseur  $\Delta h$  dus à l'éjection de couches de micelles (ces films se stratifient) ; pour le PEO  $\Delta h \sim 20$  nm alors que pour le glycérol  $\Delta h \sim 16$  nm. A l'équilibre, les deux films arrivent à la même épaisseur. Ceci est cohérent avec le fait que ni le polymère, ni le glycérol, ne se complexent en surface.



**Figure 5-21: Epaisseur du film ( $h$ ) en fonction de la pression pour une solution de glycérol ( 50 % ) et une solution de PEO ( 3 g/l )**

### 5.1.2 Drainage des films

Nous avons étudié le drainage de ces films en appliquant une pression constante (150 mN) et en mesurant l'épaisseur du film en fonction du temps. Sur la figure 5-22 on représente la variation de l'épaisseur  $h$  du film en fonction du temps pour les deux films contenant le PEO et le glycérol. On remarque que le film contenant le PEO draine plus rapidement que celui de glycérol. Le film de PEO arrive à un premier plateau à moins de 50 s alors que dans le cas du glycérol, il ne l'atteint qu'après 200 s. Ensuite on observe un saut dû au départ de micelles et l'épaisseur des deux films se stabilise à la même valeur (  $\sim 18$  nm). S. Cohen-Addad et J. M. Di Meglio ont précédemment étudié le drainage des films contenant du PEO <sup>[86]</sup> et un tensioactif anionique ( $C_{12}E_5$ ). Le même phénomène a été observé : drainage plus rapide quand la masse molaire du PEO augmente.

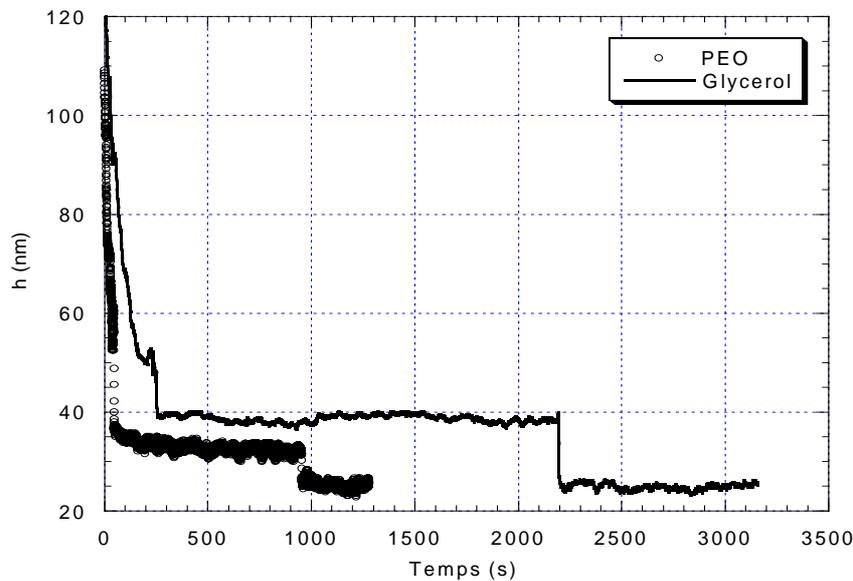


Figure 5-22 : Variation de l'épaisseur du film  $h$  en fonction du temps pour les deux solutions de glycérol et de PEO à une pression constante ( $\Pi = 150 \text{ mN/m}$ ).

Le drainage des films est donc aussi plus rapide dans le cas des solutions de PEO. Il est important de noter que ce résultat n'est pas lié directement au drainage dans les mousses. En effet la fraction de liquide contenue dans les films est négligeable devant celle contenue dans les bords de Plateau et les nœuds (cf. chapitre 2). Cette étude ne permet pas d'expliquer l'accélération du drainage dans les mousses par celui des films. Toutefois, ces deux phénomènes sont probablement liés à la viscosité élongationnelle.

## 5.2 Bord de Plateau unique

### 5.2.1 Introduction

Un bord de Plateau est l'intersection de trois films faisant entre eux des angles égaux de  $120^\circ$  (figure 5-23). Supposons ces films verticaux : leur poids est équilibré par la tension de surface <sup>[87]</sup>; quand un film s'épaissit son poids augmente et un gradient de tension de surface se développe verticalement ( effet Marangoni ) :

$$\frac{d\gamma}{dz} = \frac{\rho g h}{2}$$

où  $z$  est la hauteur du film. La différence de pression entre l'intérieur et l'extérieur du bord de Plateau est négative :

$$\Delta P = P_{\text{inter}} - P_{\text{ext}} = -\frac{\gamma}{r}$$

r étant le rayon de courbure du bord de Plateau. Dans cette partie nous allons étudier le drainage dans un seul bord de Plateau et mesurer la variation de sa section.

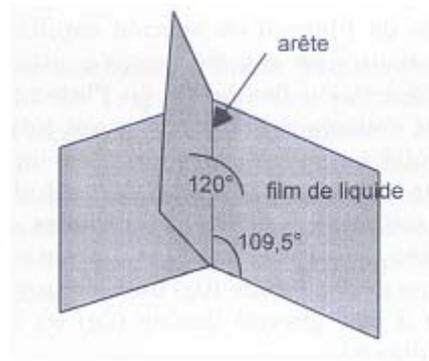


Figure 5-23 : Représentation d'un bord de Plateau, décrit par les lois de Plateau

### 5.2.2 Principe de la mesure

Ces mesures ont été effectuées sur un montage réalisé par O. Pitois ( Laboratoire de Physique des Matériaux Divisés et des Interfaces-Université de Marne la Vallée). Le bord de Plateau est formé sur un support constitué de trois tubes métalliques d'environ 1 mm de diamètre, faisant un angle de  $120^\circ$  entre eux. Le support est en contact avec un réservoir de la solution à étudier. L'ensemble (réservoir et support) est placé dans une boîte circulaire permettant la saturation du milieu. Un tube connecté à un débitmètre permet d'injecter le liquide au-dessus de bord de Plateau. Le bord de Plateau est formé en plongeant le support dans le réservoir de solution, sa hauteur est de 2 cm ( figure 5-24 ). Une caméra CCD placée au-dessous du dispositif permet de visualiser la section du bord de Plateau. Sur la figure 5-25, on représente un cas typique de la variation de la section d'un bord de Plateau en fonction d'un débit imposé. Ce montage permet également de mesurer les pertes de charge hydrodynamique dans le bord de Plateau lors de l'écoulement.

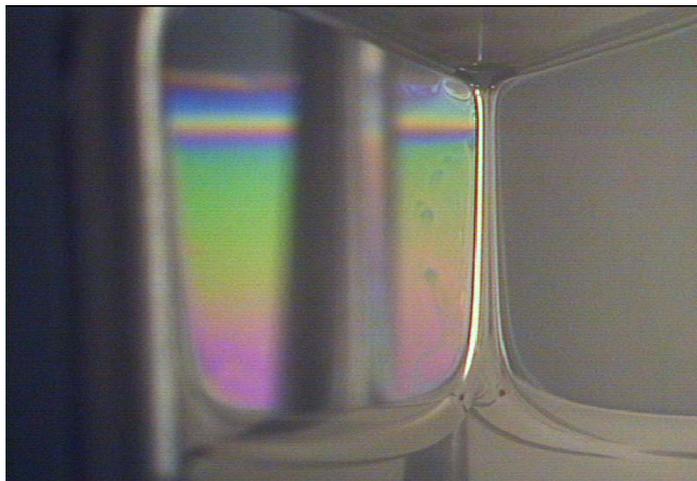
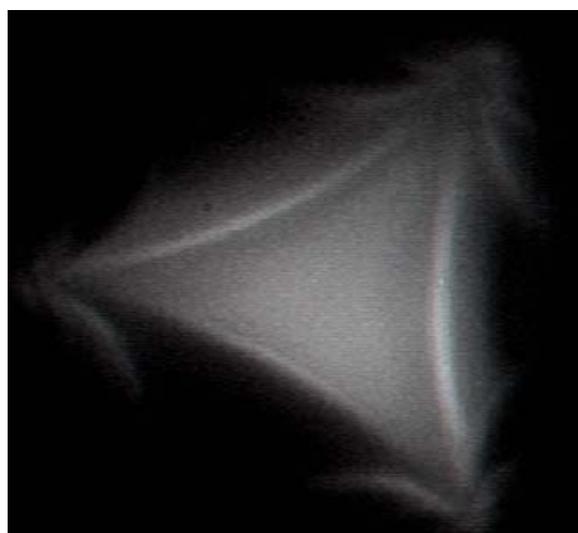


Figure 5-24 : Bord de Plateau fait avec une solution de PEO.



$Q = 0 \mu\text{l}/\text{min}$



$Q = 40 \mu\text{l}/\text{min}$

Figure 5-25 : Section du bord de Plateau à 2 débits différents, dans le cas de la solution de PEO.

### 5.2.3 Résultats

Sur la figure 5-26 on représente la variation ( $A/A_0$ ) en fonction du débit imposé. On constate que la variation de la section est plus importante dans le cas du glycérol que dans celui des solutions de PEO. En revanche, on remarque dans le cas de la solution de glycérol un plateau au-dessus de 20  $\mu\text{l}/\text{min}$ , on atteint probablement des fractions liquide importantes dépassant le seuil de la stabilité du bord de Plateau. Dans notre laboratoire, nous avons également pris quelques images avec une caméra rapide de la forme de l'ouverture d'un bord de Plateau, et observé des différences qualitatives analogues. Ces résultats restent préliminaires et d'autres investigations doivent être faites.

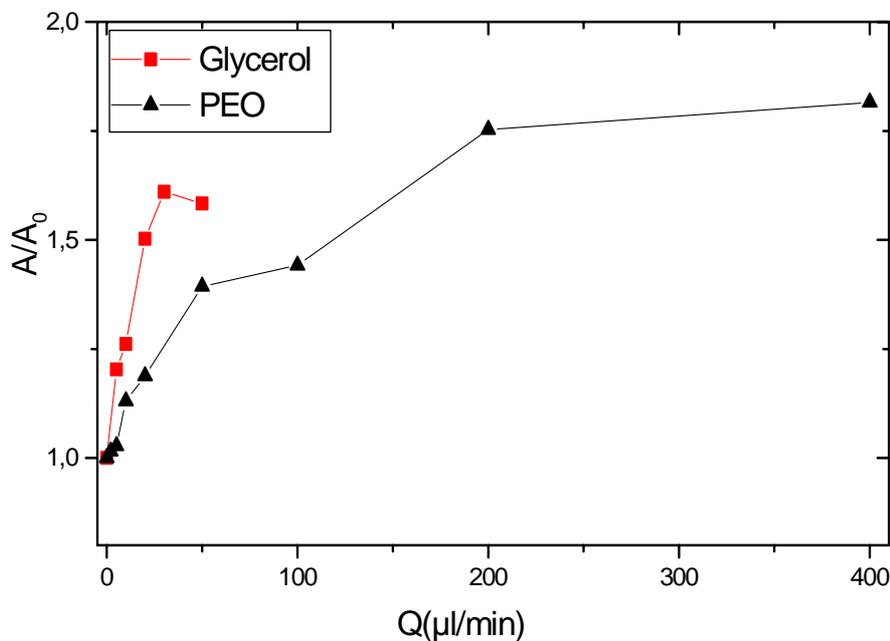


Figure 5-26 : Variation de la section de bord de Plateau en fonction du débit.

Sur la figure 5-27 on représente la variation des pertes de charge ( $\Delta P$ ) dans le bord de Plateau en fonction du débit, pour les deux solutions ( PEO et glycérol). On remarque que les pertes de charges sont plus importantes dans le cas de la solution de glycérol, ce qui est en accord avec la variation de la section. On ne sait pas pour l'instant donner une analyse plus approfondie de cette courbe.

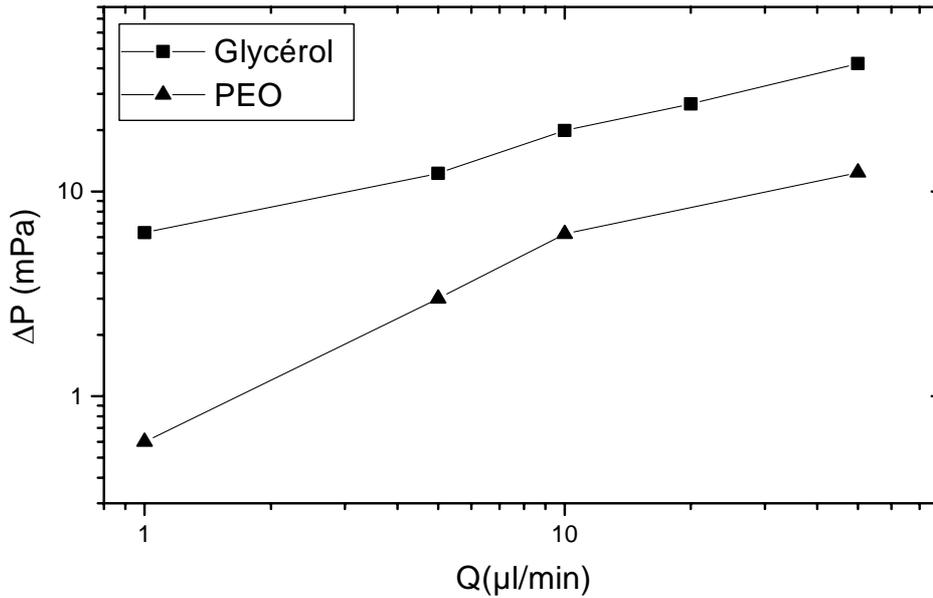


Figure 5-27 : Variation des pertes de charge dans le bord de Plateau en fonction du débit.

## 6 Discussion : Mécanismes possibles

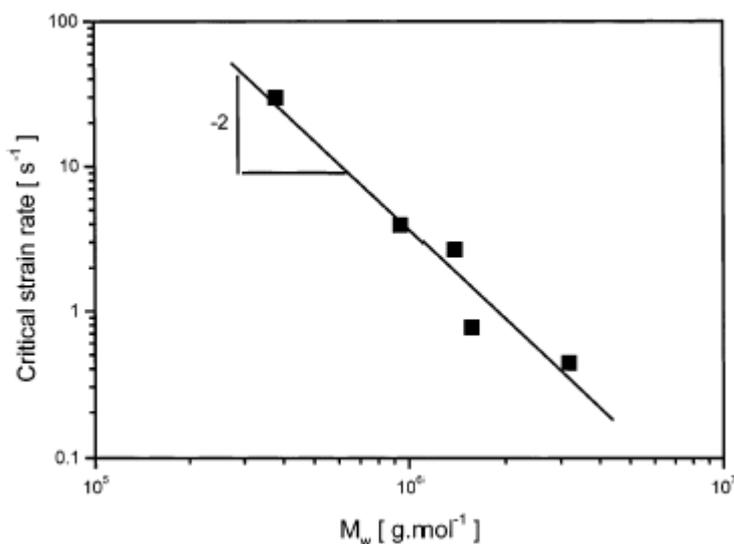
La question qui se pose est : d'où vient l'augmentation de la vitesse du drainage avec les solutions du PEO et comment est-elle liée à la viscosité élongationnelle ?

Il est connu que les forces normales se manifestent à des taux de cisaillements très élevés ( $\dot{\gamma} \geq 1000 \text{ s}^{-1}$ ) [75]. Or, dans la mousse  $\dot{\gamma}$  ne dépasse pas  $10 \text{ s}^{-1}$ . Ceci nous mène à exclure un effet des forces normales et à examiner de plus près le rôle de la viscosité élongationnelle  $\eta_{el}$ .

Il est connu qu'un changement de géométrie (contraction ou extension) de canal produit des contraintes élongationnelles [76]. Dans le drainage des mousses, lors du passage du front, la section des canaux s'élargit, ce qui implique une variation locale de section des canaux et donc des contraintes élongationnelles. Ces contraintes élongationnelles sont-elles suffisantes pour obtenir un effet significatif ?

Dans le cas d'une mousse avec une taille de bulle moyenne ( $\sim 1 \text{ mm}$ ), la vitesse de drainage est de l'ordre de  $1 \text{ mm/s}$ . Ceci correspond à un taux de cisaillement de  $10 \text{ s}^{-1}$ . Une étude récente a montré que le seuil critique d'élongation, dépend de la masse molaire du polymère et varie comme :  $\dot{\epsilon}_c \propto M^{-2}$  [88]. De plus, ces taux d'élongation critique sont plus

faibles qu'on ne le pensait auparavant : pour une masse de PEO de  $10^6$ ,  $\dot{\epsilon}_c \approx 5 \text{ s}^{-1}$  (figure 5-28). Ces seuils sont comparables au taux de cisaillement dans la mousse. Donc dans une mousse il y a assez de contraintes élongationnelle pour étirer significativement les chaînes et induire des effets non-newtoniens.



**Figure 5-28: Variation du seuil critique d'élongation en fonction de la masse molaire des solutions de Polyacrylamide à une concentration massique de 0,08%. Tirée de<sup>[88]</sup>.**

Dans le cas où le polymère est flexible (cas du PEO), il est connu qu'il manifeste un comportement de « tension thickening »<sup>[76]</sup>, c'est à dire qu'il présente une résistance à l'élongation ( $\eta_{el}$ ) qui augmente en fonction du taux d'élongation (figure 5-29)<sup>[88]</sup>. Dans le cas d'un changement de section, le polymère aura tendance à faire disparaître l'élongation pour revenir à son état initial, en modifiant la géométrie locale (si c'est possible). Le caractère élastique des canaux de la mousse permet ce changement. Lors de l'écoulement de la solution de PEO dans la mousse, l'ouverture des bords de Plateau provoque un changement de section et donc une augmentation de la viscosité élongationnelle, ceci aura pour conséquence la modification de la géométrie de manière à faire disparaître l'élongation et à éviter les changements de section brusque, comme cela est schématisé sur la figure 5-30. Donc si  $S_{PEO} < S_{Glycérol}$  à débit fixe alors  $V_{PEO} > V_{Glycérol}$ . C'est le même phénomène qui explique la stabilité de la section d'un jet liquide avec les solutions de polymère, où le phénomène de « tension thickening » empêche la rupture du jet<sup>[76]</sup>.

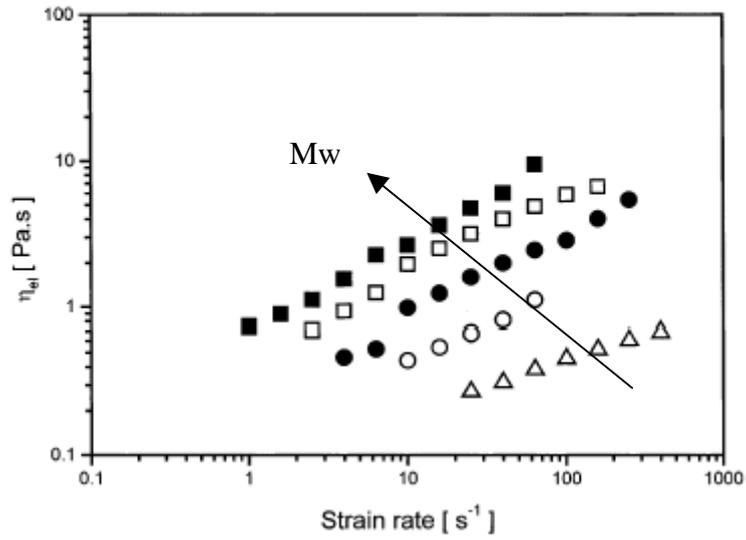


Figure 5-29 : Variation de la viscosité élongationnelle en fonction du taux d'élongation pour différentes masses de polyacrylamide : ( $\Delta$ )  $0,38 \cdot 10^6$  ( $\circ$ )  $0,94 \cdot 10^6$  ( $\bullet$ )  $1,38 \cdot 10^6$  ( $\square$ )  $1,56 \cdot 10^6$  ( $\blacksquare$ )  $3,18 \cdot 10^6$ . Tirée de<sup>[88]</sup>.

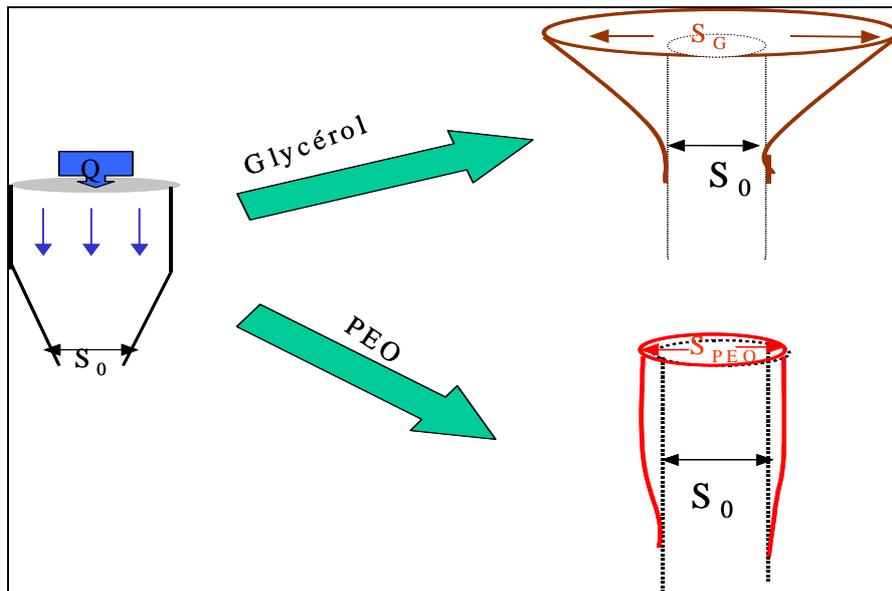


Figure 5-30 : Représentation schématique du mécanisme possible.

Cette analyse permet d'expliquer l'effet observé quand on augmente la taille des bulles : dans le cas du drainage de mousse faite avec des tailles de bulle plus grandes ( $D > 1$  mm), le drainage est plus rapide et la fraction de liquide dans la mousse plus petite. Ce qui implique que les sections des bords de Plateau s'ouvrent moins, on a moins d'élongation et donc moins d'effet de la viscosité élongationnelle.

L'effet pourrait être similaire avec les films de savon : le film est formé sur un support avec des connections sur les bords (figure 5-31). Là aussi, on a des changements de section, qui peuvent dépendre de la viscosité élongationnelle.

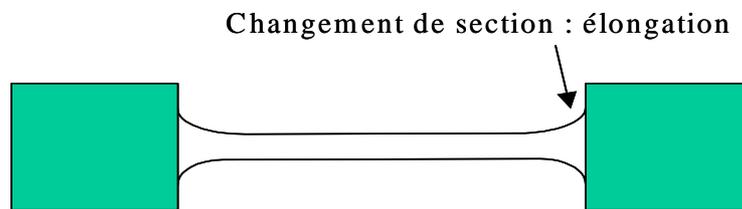


Figure 5-31: film de savon.

## 7 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons étudié l'effet d'un fluide viscoélastique sur le drainage forcé. On pensait ralentir le drainage en ajoutant le PEO dans nos solutions moussantes, l'effet a été opposé. Nous avons attribué cet effet à une manifestation de la viscosité élongationnelle du PEO due à une variation de la section des bords de Plateau au passage du front lors de l'écoulement.

L'augmentation de la vitesse du drainage permet de réduire localement la fraction liquide et donc réduire l'ouverture du bord de Plateau lors du passage du front. L'écart de vitesse entre une mousse faite avec une solution de glycérol et une solution de PEO disparaît quand on augmente la taille de bulle, ce résultat va dans le sens de nos hypothèses. Pour observer le phénomène à une échelle locale, nous avons étudié le drainage dans un seul bord de Plateau et mesuré la variation de la section pour deux solutions de glycérol et de PEO de même viscosité. L'ouverture de la section du bord de Plateau est plus importante dans le cas de la solution de glycérol. Ces observations sont encore préliminaires mais vont dans le sens de notre interprétation.

## **Chapitre 6 Effet des fluides rhéofluidifiants sur le drainage**



## 1 Introduction

Nous avons étudié l'effet de fluides rhéofluidifiants sur le drainage forcé : les solutions de Xanthane et de Carbopol. Nous avons caractérisé également les propriétés de surface (la tension superficielle et l'élasticité) et les propriétés de volume des solutions ( $\eta(\dot{\gamma})$ ,  $G'$  et  $G''$ ).

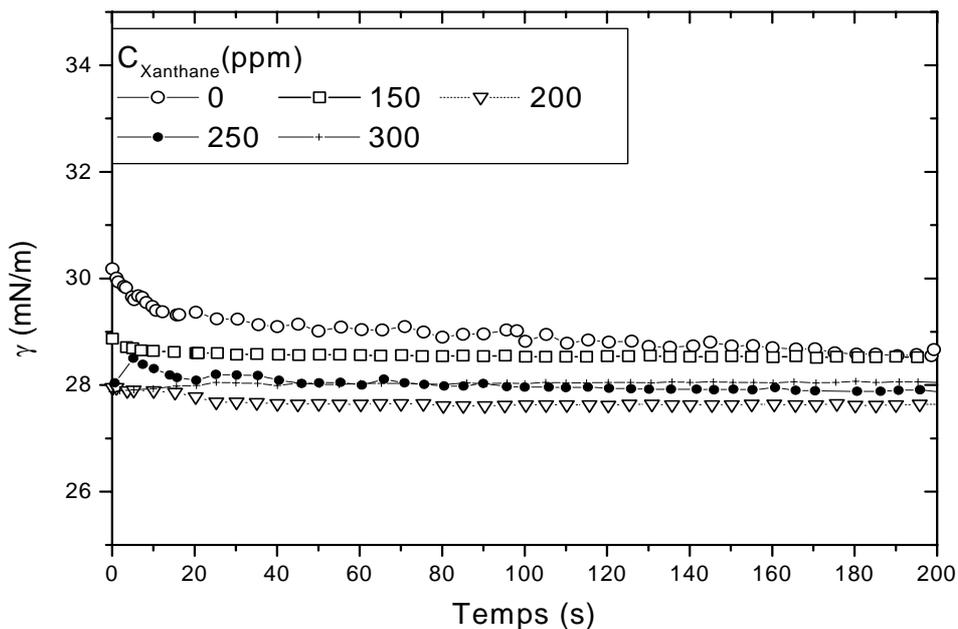
## 2 Caractérisations des solutions

### 2.1 Solutions de Xanthane

Le Xanthane est un polysaccharide chargé négativement. Afin d'éviter une éventuelle complexation avec les tensioactifs, nous avons choisi de travailler avec le SDS (sulfate de dodécyle et de sodium) tensioactif chargé également négativement. Nous avons étudié des solutions de Xanthane à différentes concentrations : 150, 200, 250 et 300 ppm. Comme pour les solutions de PEO, nous travaillons à une concentration en tensioactif largement au-dessus de la cmc. La concentration en SDS est de 4 fois la cmc (12 mM) et celle du dodécanol correspond à un rapport massique  $R = 1000$ .

#### 2.1.1 Mesures de la tension superficielle

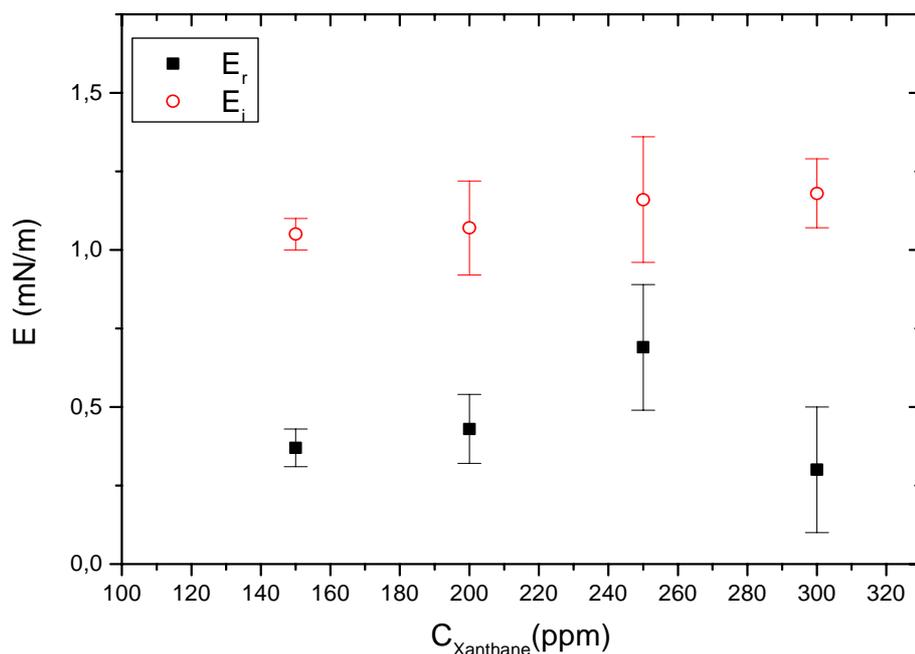
Afin de vérifier que le Xanthane ne s'adsorbe pas en surface en présence du SDS, nous avons effectué des mesures des tensions superficielles des solutions. Ces mesures sont présentées sur la figure 6-1. On remarque qu'en absence de polymère, le SDS et le dodécanol s'adsorbent au bout de 100 s. En revanche, en présence de polymère, l'équilibre est atteint instantanément. Par ailleurs, la tension superficielle à l'équilibre est légèrement plus basse pour les solutions de Xanthane et en moyenne de 28 mN/m alors que pour la solution de tensioactif elle est de 29 mN/m. Cette différence est faible, ce qui permet de dire que le Xanthane ne s'adsorbe pas en surface de manière significative.



**Figure 6-1: Tension superficielle en fonction du temps, pour les différentes solutions de Xanthane en présence du SDS/dodécanol ( $R = 1000$ ).**

### 2.1.2 Mesures de l'élasticité de surface

Les mesures d'élasticité de surface ont été effectuées à l'aide de la technique de la goutte pendante, à une température de  $23^{\circ}\text{C}$  et à une fréquence de  $0,1\text{ Hz}$ . Sur la figure 6-2, on représente l'évolution de la partie réelle  $E_r$  (décrivant le module élastique) et la partie imaginaire  $E_i$  (décrivant la dissipation visqueuse) en fonction de la concentration en Xanthane. On remarque, que le module visqueux est plus grand que le module élastique et que ces modules ne varient pas avec la concentration en Xanthane. En l'absence de Xanthane,  $E_i$  et  $E_r$  valent respectivement  $0,96$  et  $1,7\text{ mN/m}$ . Ceci confirme que le Xanthane ne s'adsorbe pas en surface de façon significative.



**Figure 6-2 : Variation de l'élasticité de compression de surface en fonction de la concentration en Xanthane.**

### 2.1.3 Mesures de la viscosité $\eta(\dot{\gamma})$

Le Xanthane est un polyélectrolyte chargé. La conformation de la molécule et la viscosité de la solution sont donc très sensibles à la présence de sels. Nous avons donc mesuré la viscosité en fonction du cisaillement pour les solutions de Xanthane en absence et en présence de SDS et de dodécanol (figure 6-3). Les mesures ont été effectuées à une température de 20°C. On remarque que la viscosité est peu affectée par la présence du SDS en solution, la légère augmentation de la viscosité pourrait être due aux micelles.

Sur la figure (6-4), on représente la variation de la viscosité en fonction du cisaillement pour les différentes concentrations en Xanthane en présence du SDS et du dodécanol. Cette courbe, montre que la viscosité des solutions décroît fortement avec le cisaillement. Ceci rend bien compte du caractère rhéofluidifiant des solutions de Xanthane, qui comme on peut le constater varie en fonction de la concentration. La viscosité peut être décrite par une loi de puissance de Ostwald de Waele :  $\eta(\dot{\gamma}) = k_I \dot{\gamma}^{n-1}$  où  $0 < n < 1$ .

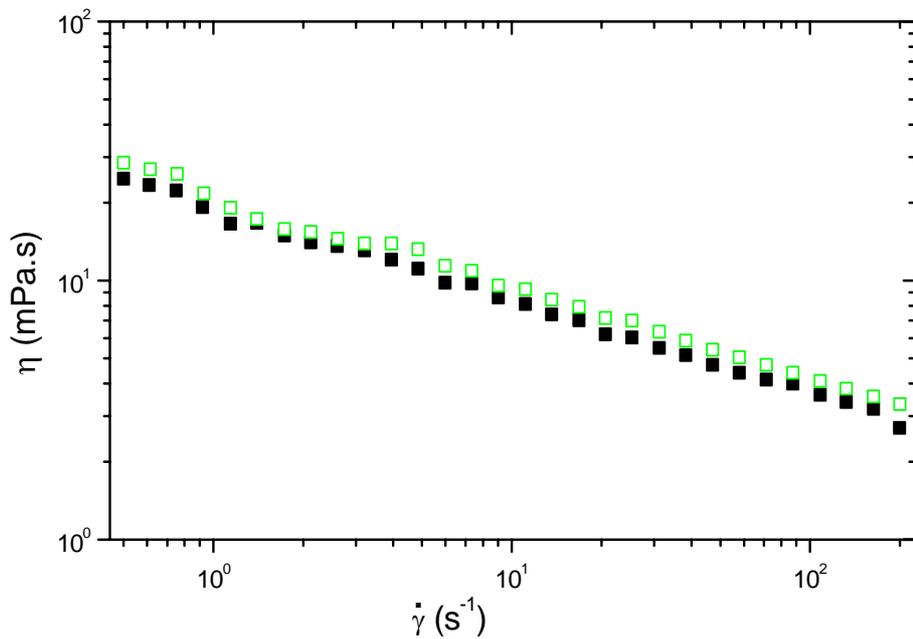


Figure 6-3 : Viscosité en fonction du cisaillement pour une solution de Xanthane à 300 ppm, (■) en absence et (□) en présence de SDS et de dodécanol.

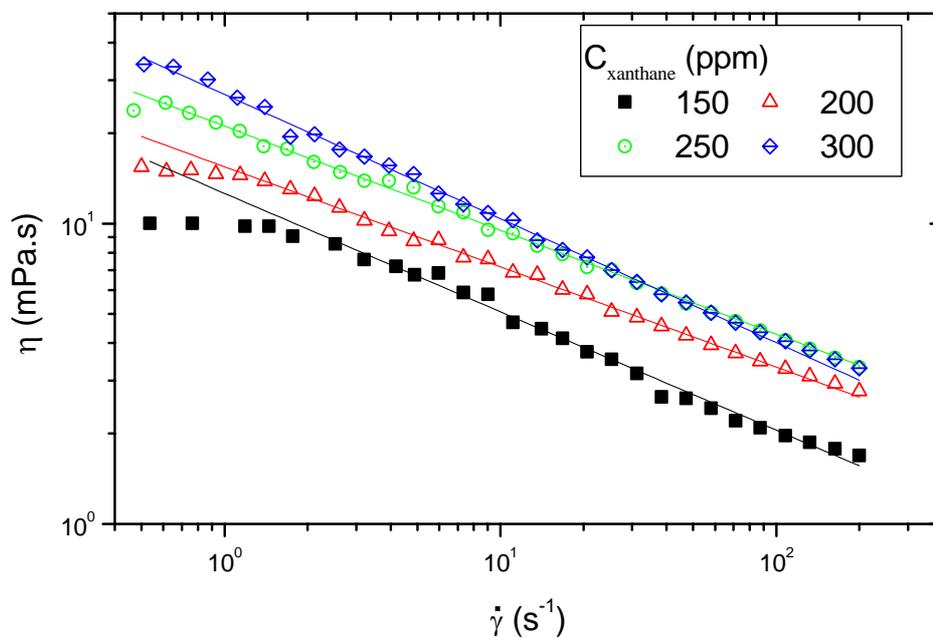


Figure 6-4 : Variation de la viscosité en fonction du cisaillement pour les différentes solutions de Xanthane/tensioactif. Les points expérimentaux sont ajustés par la fonction  $\eta(\dot{\gamma}) = k_1 \dot{\gamma}^{n-1}$

L'ajustement des données expérimentales  $\eta(\dot{\gamma})$  avec ce modèle (équation 6-1) est également présenté sur la figure 6-4, et les valeurs de  $n$  et  $k$  sont reportés dans le tableau 6-I. Le coefficient  $n$  est proche de 1 pour des solutions faiblement rhéofluidifiantes et diminue quand le fluide devient plus fortement rhéofluidifiant.

Concentrations (ppm)	$k_1$	$n$
150	12,6	0,61
200	15,46	0,57
250	21,08	0,54
300	26,88	0,47

**Tableau 6-I: Les paramètres  $k$  et  $n$ , déterminés à partir des données expérimentales.**

#### 2.1.4 La concentration $c^*$

La concentration  $c^*$  a été déduite des mesures de viscosité  $\eta(\dot{\gamma})$  en suivant la même procédure que pour les solutions de PEO. Sur la figure (6-5) on présente la variation de  $\frac{\eta_0 - \eta_s}{c \eta_s}$  en fonction de la concentration. On en déduit une viscosité intrinsèque  $[\eta] = 0,063$ , ce qui mène à  $c^* = 15,8$  ppm. On remarque que cette valeur est très petite par rapport à celle du PEO (125 ppm). La concentration  $c^*$  étant proportionnelle à l'inverse du volume effectif occupé par un polymère, ceci signifie que le volume effectif occupé par le Xanthane est plus grand que celui occupé par le PEO. Ceci est dû à sa grande longueur de persistance ( $\sim 150$  nm) du fait de sa conformation en double hélice <sup>[89]</sup>.

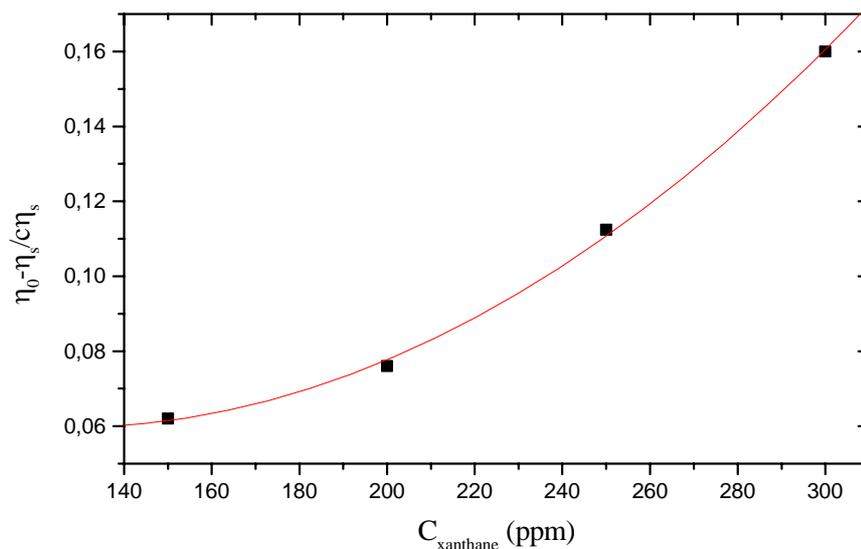


Figure 6-5 : Viscosité réduite en fonction de la concentration  $c$  en Xanthane des solutions.

### 2.1.5 Mesures de $G'$ et $G''$

Nous allons donner ici les résultats obtenus dans le cas d'un cisaillement oscillant ( $\omega = 1$  rad/s). La réponse en phase avec le cisaillement est de nature élastique ( $G'$ ) et la partie en quadrature de phase est de nature visqueuse ( $G''$ ).

Sur la figure (6-6), on représente l'évolution de  $G'$  et  $G''$  en fonction de la déformation. On remarque que les solutions de Xanthane présentent un module visqueux ( $G''$ ) plus grand que le module élastique ( $G'$ ). D'autre part, le module élastique ne semble pas être affecté par l'augmentation de la concentration, il est quasiment le même pour toutes les solutions ( $G' = 30$  mPa), sauf pour 150 ppm ( $G' = 0,46$  mPa). Par ailleurs,  $G'$  et  $G''$  dépendent peu de la déformation dans la gamme étudiée.

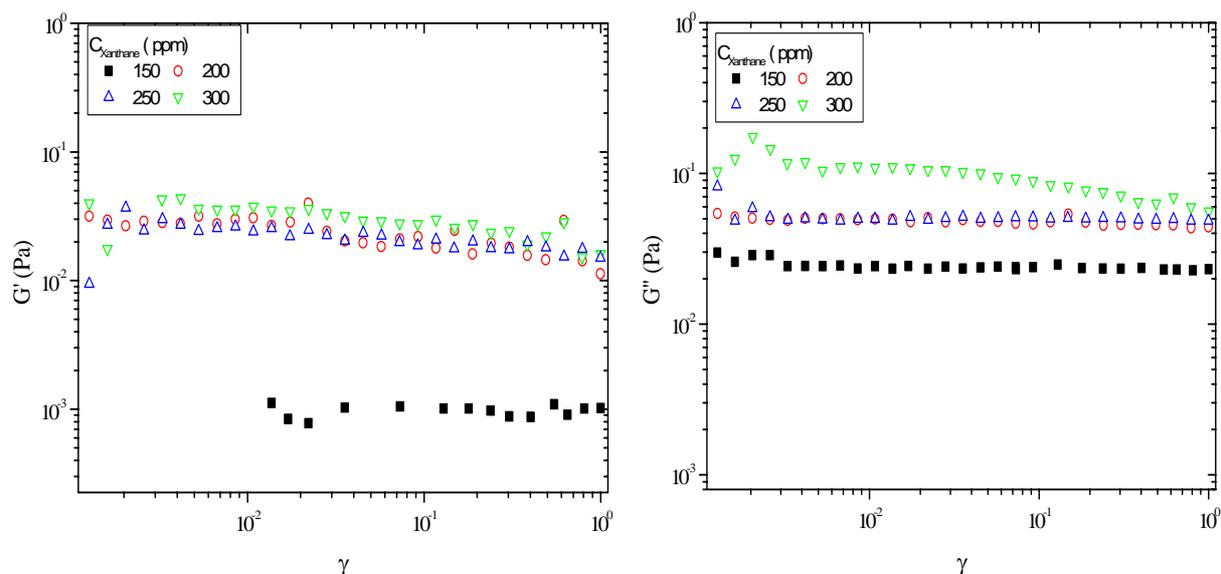


Figure 6-6 : Mesure de  $G'$  et  $G''$  des différentes solutions de Xanthane à une fréquence de 1 rad/s.

## 2.2 Solutions de Carbopol®

Le Carbopol® est un acide polyacrylique réticulé ; il forme des gels en solution aqueuse <sup>[90] [91]</sup>. Notre intérêt s'est porté sur le Carbopol à la fois pour son pouvoir stabilisant connu pour les émulsions et les mousses, et d'autre part afin d'étudier l'effet d'un autre polymère rhéofluidifiant. Différentes concentrations de carbopol ont été étudiées: 0,1 , 0,2 , 0,5 et 1 g/l. Nous avons aussi utilisé le SDS comme tensioactif, car il a une charge de même signe, afin d'éviter la complexation de surface. Comme pour les solutions de Xanthane, la concentration en tensioactif est 4 fois la cmc (12 mM) et la concentration en dodécanol correspond à un rapport massique (SDS/dodécanol)  $R = 1000$ .

### 2.2.1 Mesures de la tension superficielle

Sur la figure (6-7) on représente la variation de la tension superficielle en fonction du temps pour les différentes solutions de Carbopol en présence du SDS et de dodécanol. On remarque que la tension superficielle diminue quand on augmente la concentration en Carbopol®. Ceci indique l'existence d'une interaction entre le Carbopol et le SDS en surface, bien que les solutions de Carbopol/SDS soient homogènes et ne présentent aucun indice de présence de gros agrégats. Cette complexation en surface peut être due à des interactions hydrophobes <sup>[92]</sup>.

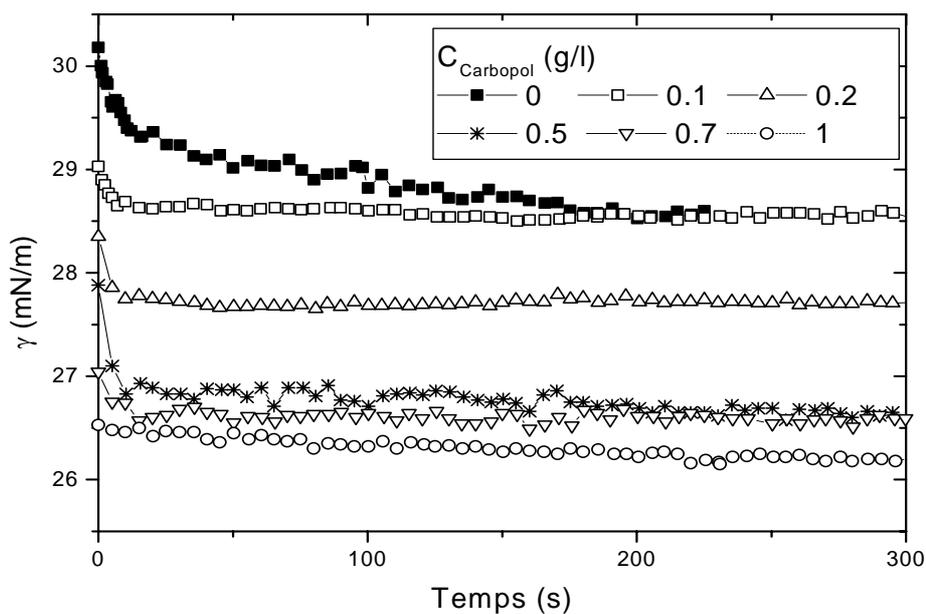


Figure 6-7 : Tension superficielle en fonction du temps, pour les différentes solutions de Carbopol en présence de SDS et dodécanol (R = 1000).

## 2.2.2 Mesures de l'élasticité de surface

L'élasticité des solutions a été mesurée à une fréquence de 0,1 Hz. La figure 6-8 représente la variation de la partie réelle ( $E_r$ ) et la partie imaginaire ( $E_i$ ) en fonction de la concentration en Carbopol. On remarque que  $E_r$  et  $E_i$ , augmentent, atteignent un maximum, puis diminuent. D'autre part, le module élastique est plus grand que le module visqueux, alors qu'en absence de Carbopol et dans le cas des solutions de xanthane c'est l'inverse. A ce jour, on ne comprend pas l'origine de ce phénomène et une étude plus approfondie doit être faite.

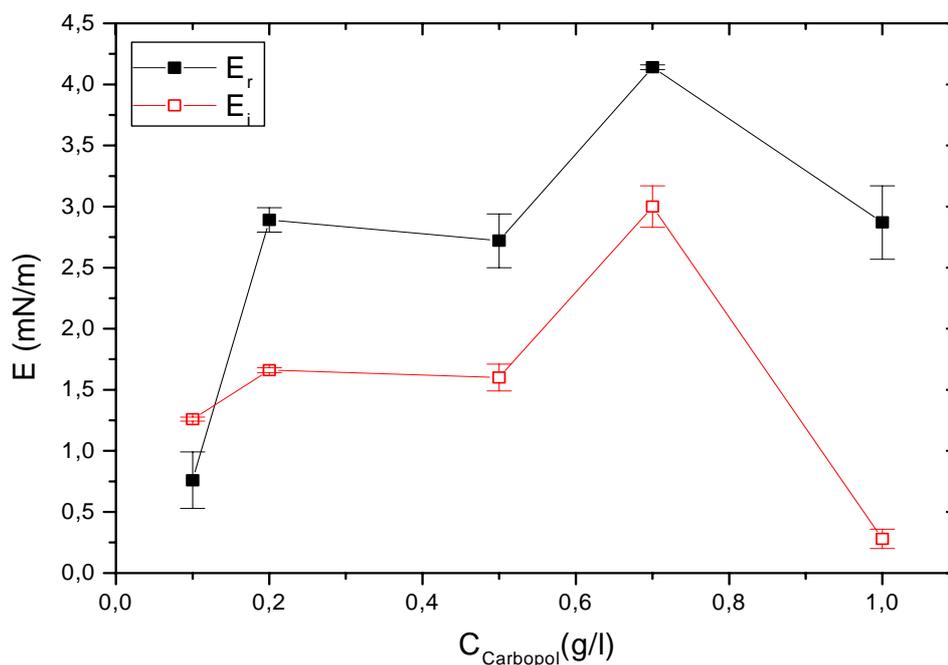


Figure 6-8 : Variation de  $E_r$  et  $E_i$  pour les solutions de Carbopol.

### 2.2.3 Mesures de la viscosité $\eta(\dot{\gamma})$

Nous avons mesuré la viscosité de cisaillement pour les solutions de Carbopol en présence et en absence de tensioactif. Sur la figure 6-9, on présente le résultat obtenu. La viscosité des solutions de Carbopol est affectée par la présence de tensioactif. On remarque que la viscosité des solutions de polymère seul est beaucoup plus élevée qu'en présence de tensioactif. D'autre part, les solutions de Carbopol® sont rhéofluidifiantes, et cette propriété disparaît en présence du tensioactif. Dans le tableau 6-II on résume, les valeurs de l'indice  $n$  et  $k$  obtenus, avec le modèle en loi de puissance de Ostwald de Waele (cf. au paragraphe précédent). On remarque qu'aux incertitudes près, l'indice  $n$  reste constant dans les deux cas et proche de 1 en présence de tensioactif, contrairement aux solutions de Xanthane. Ceci indique que les solutions de Carbopol en présence de tensioactif ont plutôt un comportement newtonien, signe d'une transformation de la configuration du polymère en présence de SDS.

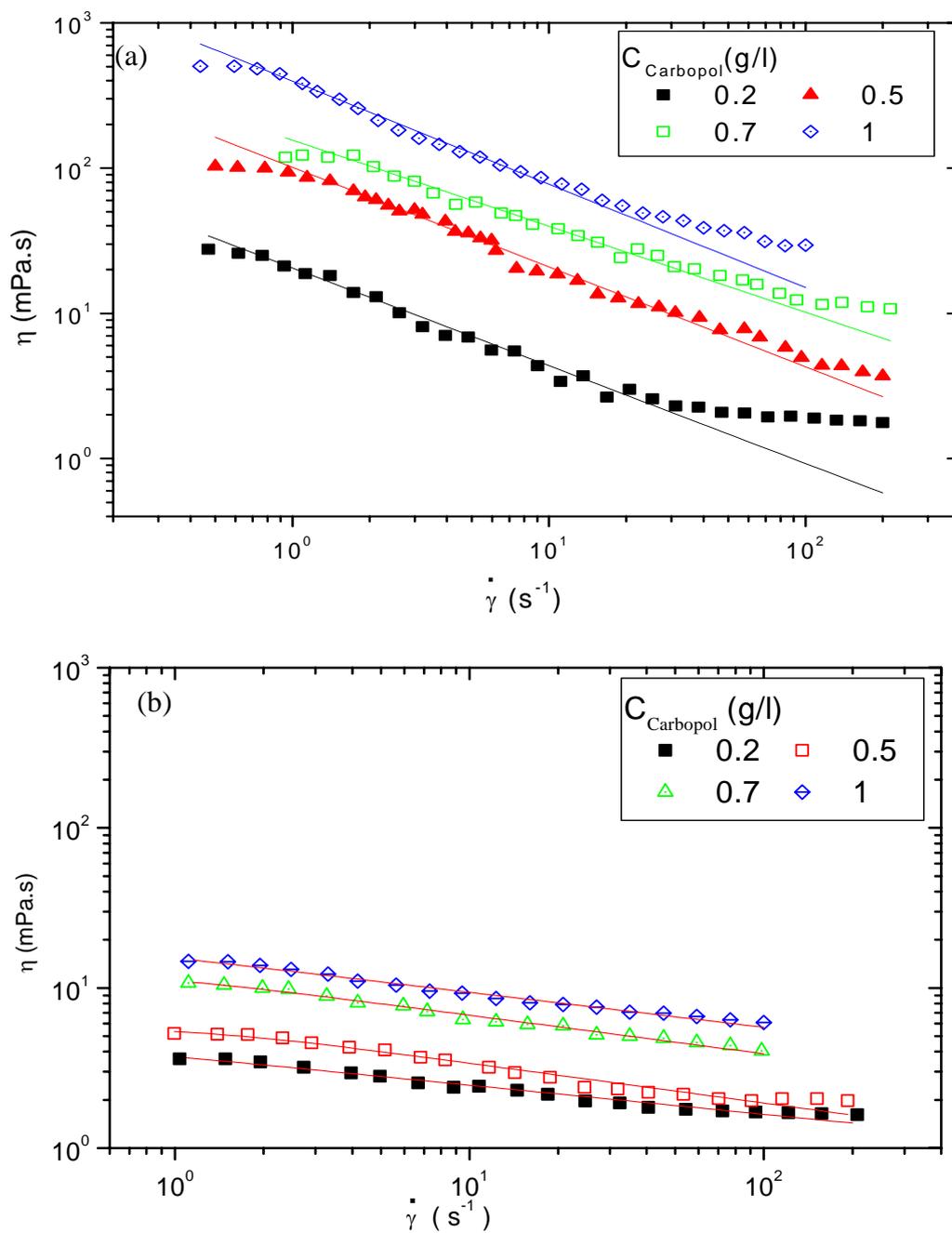


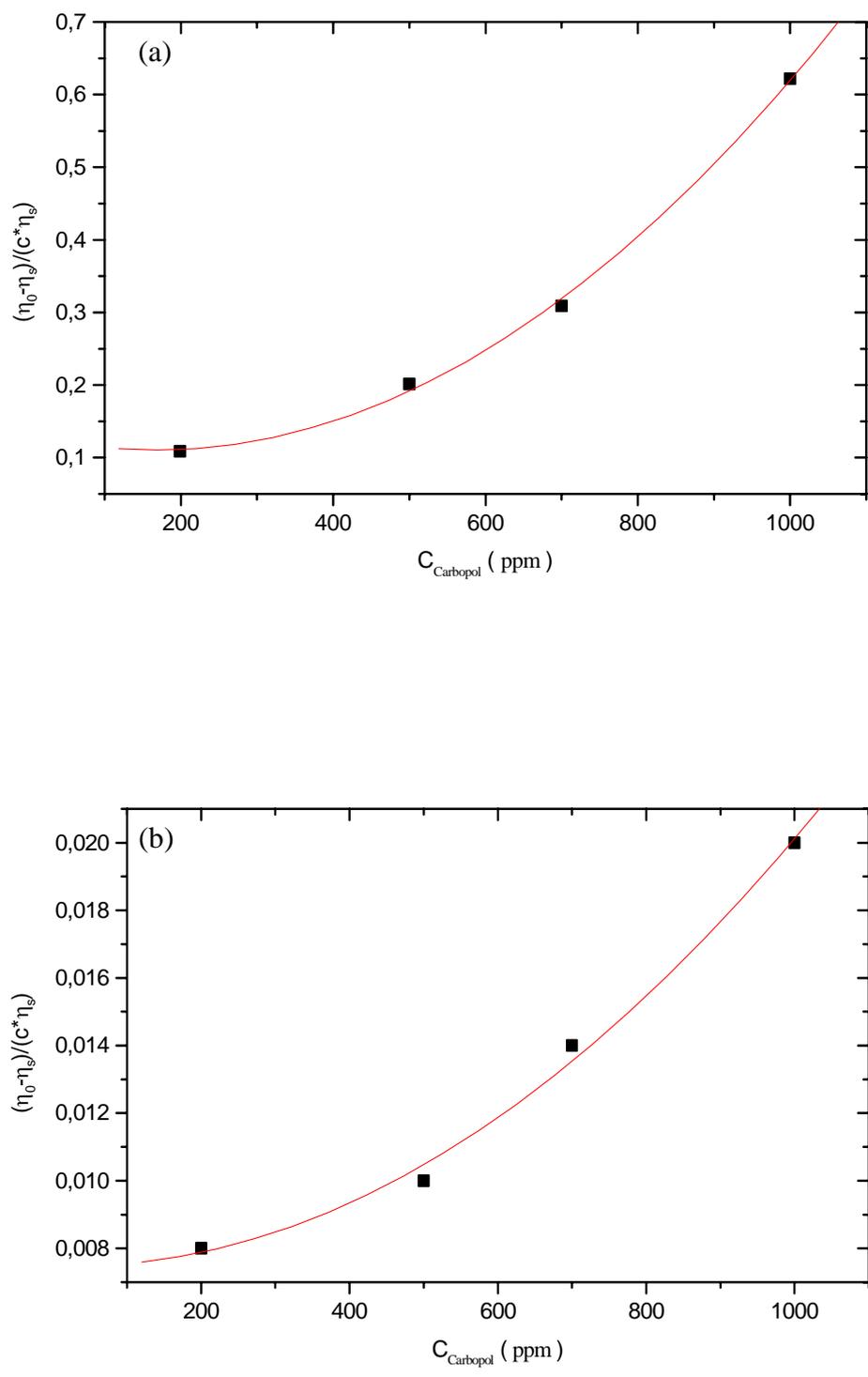
Figure 6-9 : Mesures de  $\eta(\dot{\gamma})$  des solutions de Carbopol (a) dans de l'eau (b) en présence de SDS/Dodécane

C <sub>Carbopol</sub> (g/l)	En absence de SDS/dodécanol		En présence de SDS/dodécanol	
	K	n	k	n
0.2	22,11	0,4	3,91	0,8
0.5	102,3	0,31	6,23	0,76
0.7	147,31	0.43	11,43	0,76
1	400	0,41	15,45	0,77

**Tableau 6-II: Paramètres k et n, déterminés à partir des données expérimentales, pour les solutions de Carbopol.**

#### 2.2.4 La concentration c\*

La concentration c\* a été déduite des mesures de viscosité  $\eta(\dot{\gamma})$ . Sur la figure (6-10), on présente la variation de  $\frac{\eta_0 - \eta_s}{c \eta_s}$  en fonction de la concentration pour les solutions de Carbopol® en absence et en présence de SDS/dodécanol. La viscosité intrinsèque déterminée est respectivement de :  $[\eta] = 0,13$  et  $[\eta] = 7,5 \cdot 10^{-3}$ , ce qui mène à :  $c^* = 7,7$  ppm et  $c^* = 133,5$  ppm. On remarque que la concentration change dramatiquement en présence de tensioactif. Il se peut que l'addition de SDS conduise à une destruction des microgels de Carbopol<sup>[93]</sup>, mais ce n'est qu'une hypothèse. Notons que, habituellement, l'ajout de tensioactif à une solution de polymère conduit à une augmentation de viscosité en cas de complexation simple. Les valeurs de c\* suggèrent que les solutions étudiées sont semi diluées.



**Figure 6-10 :** Rapport  $\left( \frac{\eta_0 - \eta_s}{c \eta_s} \right)$  en fonction de la concentration  $c$  en Carbopol des solutions ajusté avec un polynôme en  $c$  afin d'obtenir la viscosité intrinsèque  $[\eta]$  : (a) dans de l'eau (b) en présence de SDS/dodécanol.

### 2.2.5 Mesures de $G'$ et $G''$

Sur la figure (6-11), on représente l'évolution de  $G'$  et  $G''$  en fonction de la contrainte appliquée. On remarque que les solutions de Carbopol ont un module visqueux ( $G''$ ) plus grand que le module élastique ( $G'$ ) et croissent avec la concentration. On voit que  $G'$  décroît avec la déformation, ce qui indique une évolution de la structure avec la déformation.

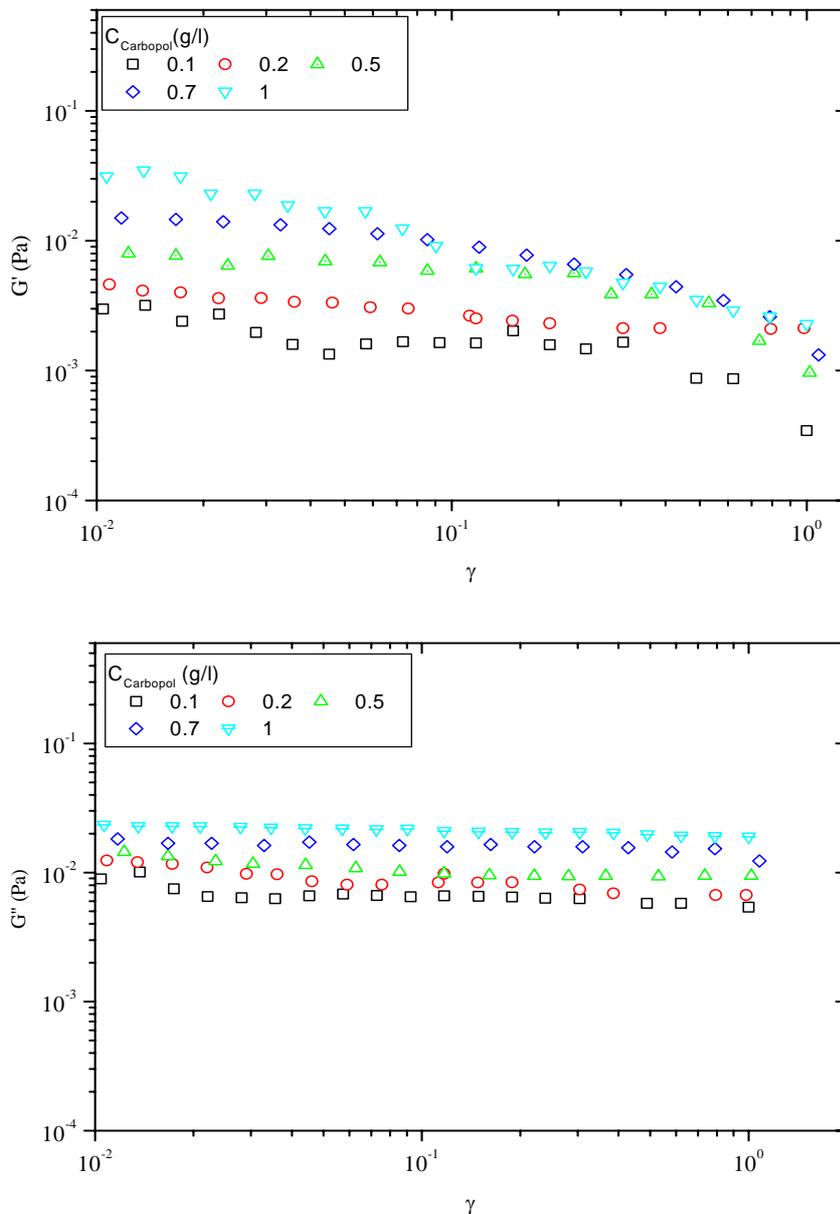


Figure 6-11 : Mesure de  $G'$  et  $G''$  des différentes solutions de Carbopol à une fréquence de 1 rad/s.

### 3 Résultats sur le drainage forcé

#### 3.1 Mousses des solutions de Xanthane

La variation de la vitesse du front en fonction du débit surfacique, obtenue avec des tailles de bulles de  $(1 \pm 0,1)$  mm est présentée sur la figure (6-12). Les points expérimentaux sont ajustés par la fonction :  $V_f = a V_s^\alpha$ . On remarque que le coefficient  $\alpha$  (Tableau 6-III) est proche de  $1/2$  pour les trois premières solutions : écoulement dominé par les bords de Plateau. En revanche, il est proche de  $1/3$  ( $\alpha = 0,35 \pm 0,06$ ) pour la plus grande concentration (300 ppm). Comme pour les solutions de glycérol, on remarque une transition de régime d'écoulement quant on augmente la viscosité

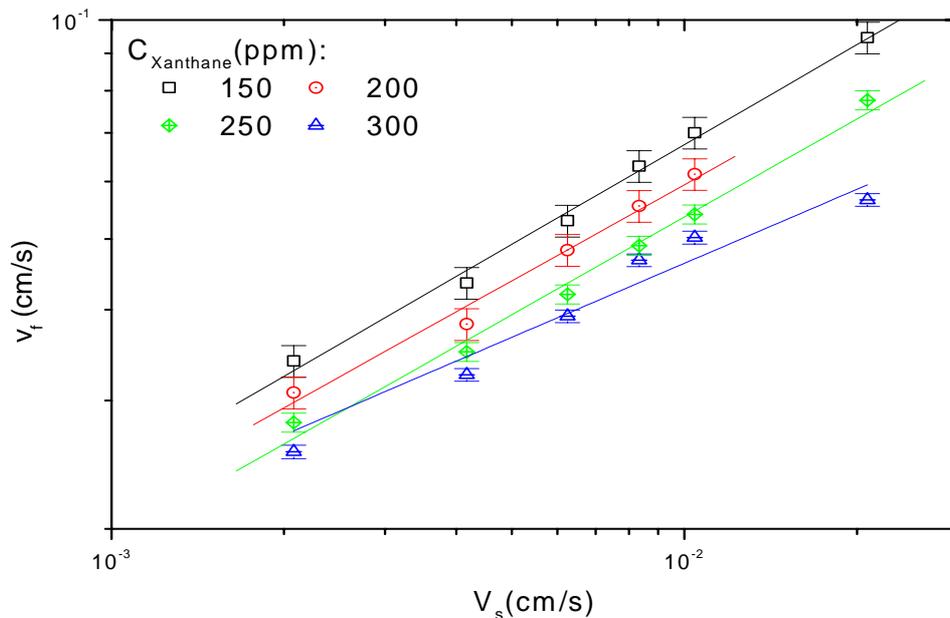


Figure 6-12: Evolution de la vitesse en fonction débit surfacique, les points expérimentaux sont ajustés par la fonction  $V_f = a V_s^\alpha$ .

Comme la viscosité des solutions de Xanthane dépend du cisaillement, la viscosité effective dans la mousse doit être déterminée à partir du cisaillement induit dans la mousse. La vitesse de drainage en moyenne est différente pour chaque solution, le cisaillement dans la mousse ( $\dot{\gamma} = \frac{V_f}{r}$  et  $r \sim \frac{D_{bulle}}{10}$  avec  $D_{bulle} = 1$ mm) pour chaque solution est donné dans le

tableau 6-III, ainsi que les viscosités correspondantes déduites de la courbe de la viscosité en fonction du cisaillement (figure 6-4).

$C_{\text{Xanthane}}$ (ppm)	$\alpha$	$\dot{\gamma}_{\text{mousse}}$ ( $\text{s}^{-1}$ )	$\eta$ (mPa.s)
150	$0,46 \pm 0,01$	7	6
200	$0,45 \pm 0,03$	6	8
250	$0,47 \pm 0,02$	5	13,2
300	$0,35 \pm 0,04$	5	15,6

Tableau 6-III

Sur la figure 6-13, on a représenté la variation  $A = \frac{V_f^2}{V_s}$  en fonction de  $1/\eta$  pour les trois premières concentrations (où l'écoulement est de type Poiseuille), comparée aux solutions de glycérol. On peut constater que les solutions de Xanthane présentent un comportement très similaire à celle des solutions de glycérol en prenant en compte la viscosité effective dans la mousse.

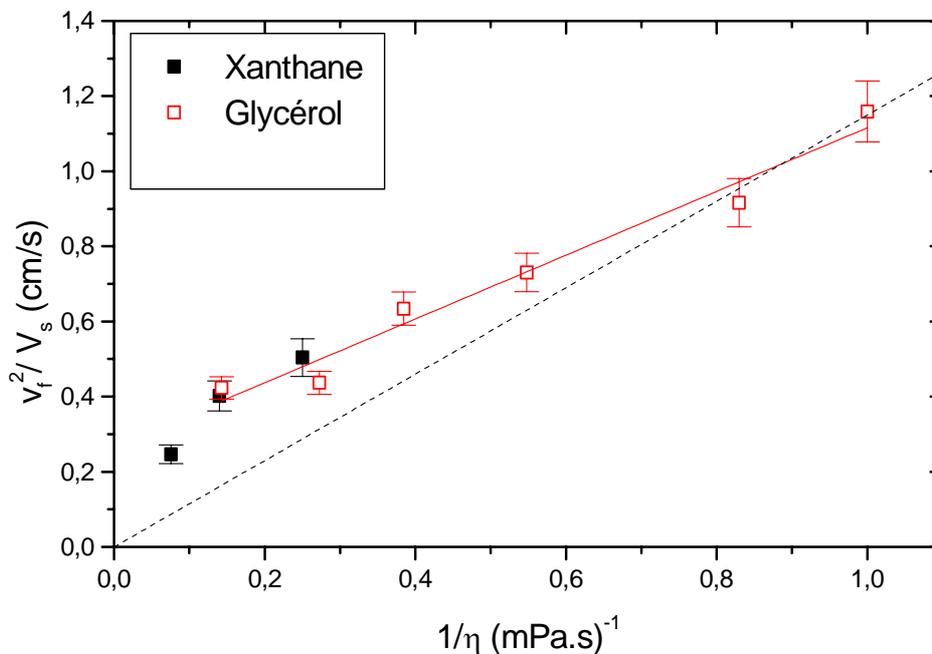


Figure 6-13 : Variation du paramètre  $A = V_f^2 / V_s$  en fonction de l'inverse de la viscosité pour les différentes solutions mixtes de tensioactif et de Xanthane en comparaison avec les résultats obtenus dans le cas des solutions de glycérol

Le coefficient de perméabilité  $K$  a été calculé à partir du préfacteur  $a$ , en utilisant la loi  $V_f = a V_s^{1/2}$  pour les 3 premières solutions et la loi  $V_f = a V_s^{1/3}$  pour la solution à 300 ppm. Comme dans le cas du drainage avec les solutions de glycérol, on remarque que l'approche de la transition vers un écoulement Bouchon ( $\alpha \rightarrow 1/3$ ) s'accompagne d'une augmentation nette de  $K_c$ , comme cela est représenté sur la figure 6-14. Cela suggère une diminution de la résistance hydrodynamique des bords de Plateau. Toutefois, on peut constater que dans le cas des solutions de Xanthane,  $K_c$  augmente beaucoup plus que dans le cas des solutions de glycérol avant la transition. Ceci indique que dans ce cas, il y a une résistance supplémentaire, dont nous ne pouvons pas préciser l'origine.

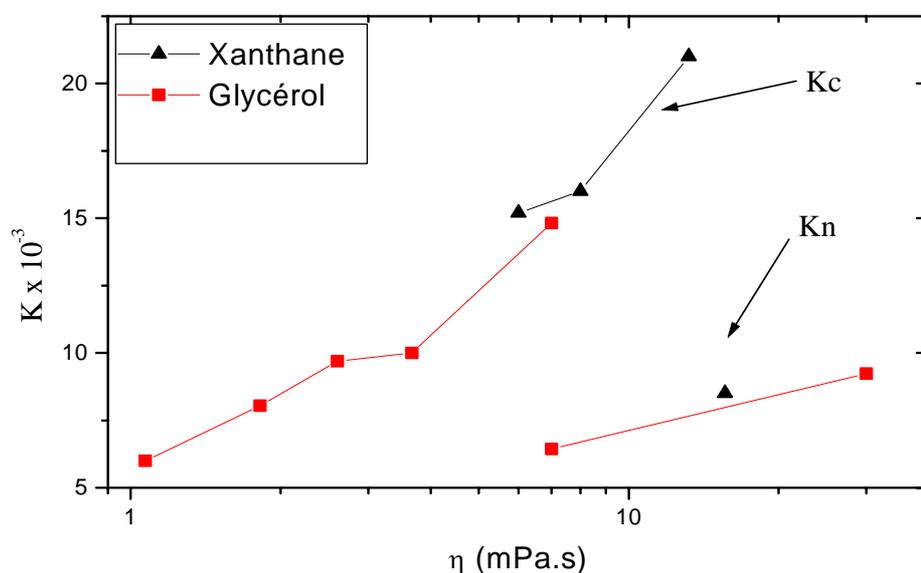


Figure 6-14 : Variation du coefficient de la perméabilité en fonction de la viscosité des solutions de xanthane en comparaison avec celle des solutions de glycérol.

### 3.2 Mousses des solutions de Carbopol®

Nous avons vu lors de la caractérisation des solutions de Carbopol que la présence de tensioactif affecte la rhéologie. Le comportement des solutions SDS/Carbopol est plutôt newtonien. Nous avons également remarqué une diminution de la tension superficielle quand la concentration en Carbopol augmente, ce qui indique une interaction entre le SDS et le Carbopol à la surface. A présent nous allons étudier l'effet de telles solutions sur le drainage. Sur la figure 6-15, on représente la variation de la vitesse du front en fonction du débit

surfacique. Les points expérimentaux sont ajustés par la fonction :  $V_f = a V_s^\alpha$ . On remarque que la vitesse du front diminue quand on augmente la concentration en Carbopol. Les valeurs de  $\alpha$  (tableau 6-IV) indiquent que l'écoulement est voisin d'un écoulement Poiseuille ( parois rigides) pour toutes les solutions.

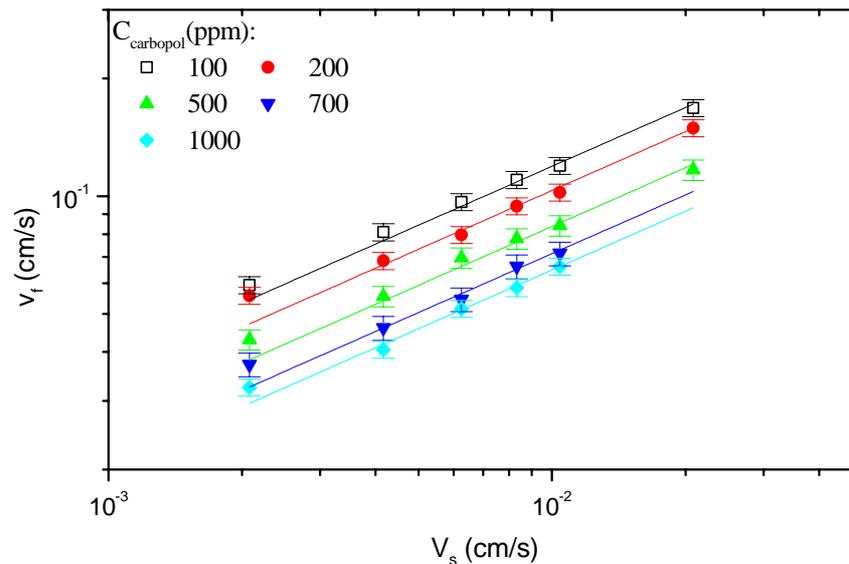
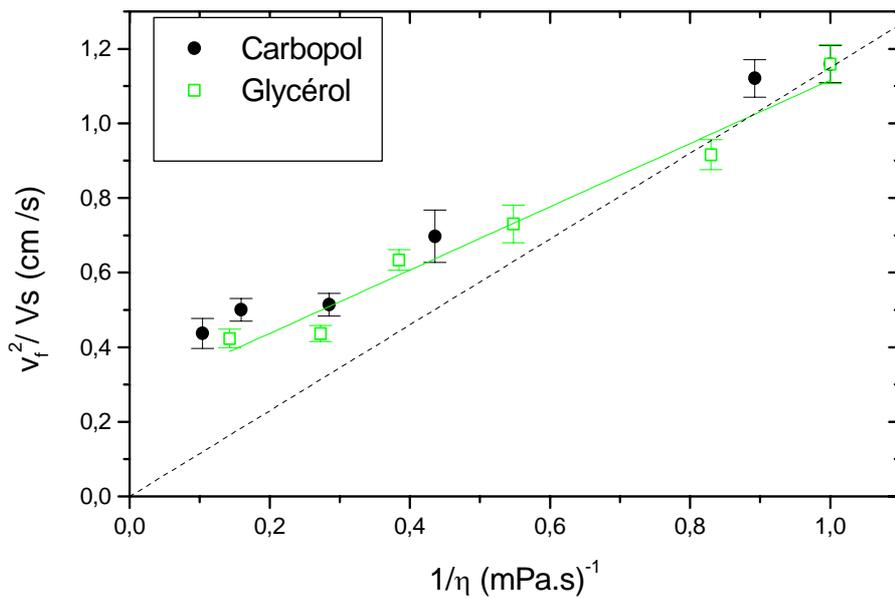


Figure 6-15 : Evolution de la vitesse en fonction débit surfacique, les points expérimentaux sont ajustés par la fonction  $V_f = a V_s^\alpha$ .

$C_{\text{Carbopol}}$ (ppm)	$\alpha$	$\eta$ (mPa.s)
100	$0,45 \pm 0,007$	1,12
200	$0,47 \pm 0,03$	1,16
500	$0,44 \pm 0,01$	3,4
700	$0,43 \pm 0,03$	6,3
1000	$0,46 \pm 0,03$	9,4

Tableau 6-IV

Sur la figure 6-16, on représente la variation de  $A = \frac{V_f^2}{V_s}$  en fonction de  $\frac{1}{\eta}$ , où  $\eta$  est la viscosité des solutions mixtes de SDS/dodécanol/carbopol, déduites des mesures de la viscosité en fonction du cisaillement (figure 6-9b) pour  $\dot{\gamma} = 10 \text{ s}^{-1}$  ( la vitesse moyenne du drainage est de l'ordre de 1 mm/s pour un diamètre de bulle de 1 mm). On remarque que les solutions de Carbopol se comportent comme celles de glycérol.



**Figure 6-16 : Variation du paramètre  $A = V_f^2 / V_s$  en fonction de l'inverse de la viscosité pour les différentes solutions mixtes de tensioactives et Carbopol en comparaison avec les résultats obtenus dans le cas des solutions de glycérol.**

La variation du coefficient de perméabilité  $K_c$  (obtenu avec un ajustement des points expérimentaux par la fonction  $V_f = a V_s^{1/2}$ ) en fonction de la viscosité des solutions de Carbopol est représenté sur figure 6-17. Comme dans le cas du glycérol,  $K_c$  augmente avec la viscosité, mais l'augmentation est très supérieure. Par ailleurs, nous n'avons pas vu de transitions de régime dans ce cas.

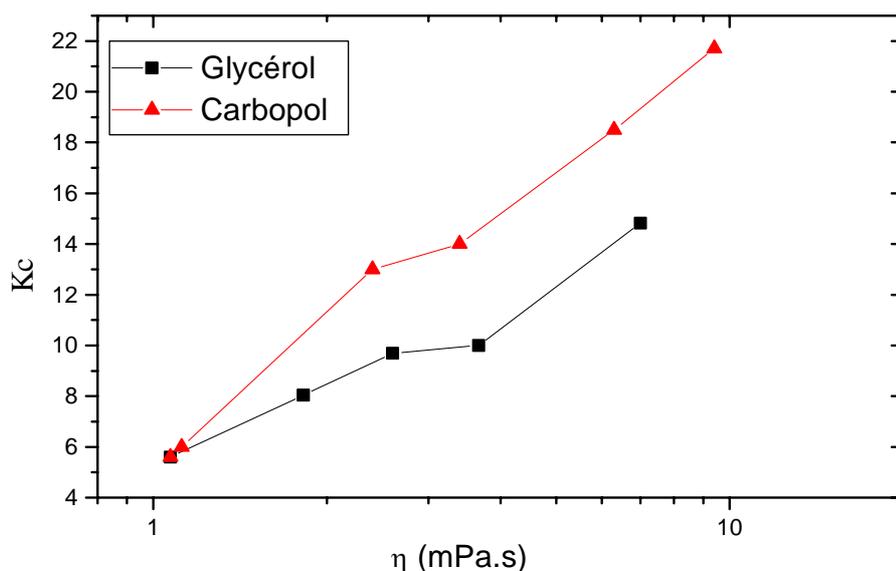


Figure 6-17 : Variation du coefficient de la perméabilité en fonction de la viscosité des solutions de Carbopol en comparaison avec celle des solutions de glycérol.

#### 4 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons étudié l'effet de polymères ayant de fortes propriétés rhéofluidifiantes. Nous avons vu que le Xanthane ne se complexe pas en surface avec le SDS/dodécanol et présente une viscosité non newtonienne, qui décroît avec le taux de cisaillement. La viscosité des solutions de Carbopol® chute énormément en présence de tensioactif en se rapprochant d'un fluide newtonien. Ceci indique une interaction entre le SDS et le Carbopol. Si on ramène la viscosité au taux de cisaillement créé dans la mousse, le drainage est similaire à celui des mousses faites avec des solutions de glycérol. Dans le cas des solutions de Xanthane, on a également observé une transition de régime à forte viscosité. Le caractère rhéofluidifiant des solutions moussantes ne semble donc pas changer fondamentalement le drainage. Dans tous les cas, nous avons observé une augmentation de  $K_c$  avec la viscosité. Toutefois, les solutions de Xanthane ou les solutions de Carbopol présentent des coefficients de perméabilités plus élevés que ceux des solutions de glycérol. Les solutions de glycérol et de polymère n'ont pas les mêmes propriétés physico-chimiques (coefficient de diffusion de surface et de volume, élasticité de surface...) ce qui pourrait avoir un rôle important.



## **Chapitre 7 : Les vols paraboliques**



# 1 Introduction

Plateau a publié en 1873 le livre « Statique Expérimentale et Théorique des liquides soumis aux seules Forces Moléculaires ». Denis Weaire, dans son livre « The Physics of Foams »<sup>[17]</sup> explique que Plateau se réfère vraisemblablement à l'absence d'effets significatifs de la gravité. Le comportement de la mousse sur terre et en microgravité est très différent, parce que le drainage est absent en microgravité. Sur terre le liquide contenu dans la mousse draine, les bulles se déforment, les films s'amincissent et finissent par se casser, ce qui produit la destruction de la mousse. Il est impossible sur terre d'étudier les mousses « humides ». La figure 7-1 adaptée de<sup>[17]</sup>, illustre les questions posées. Seules les mousses sèches et stables commencent à être comprises.

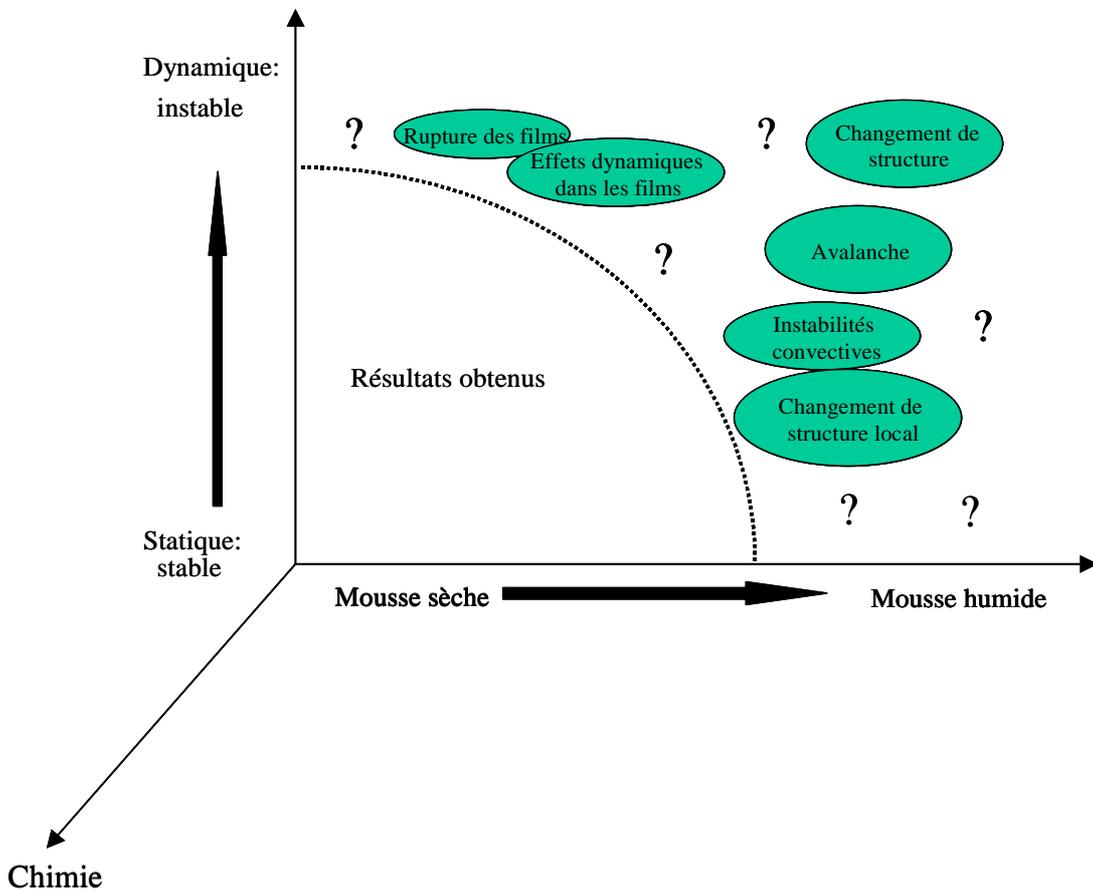


Figure 7-1

Sur terre, on peut ralentir le drainage en augmentant la viscosité de volume. Dans cette thèse, nous avons utilisé du glycérol et des solutions de polymères, mais à forte viscosité, la mousse manifeste des instabilités de nature convective, qui rend l'étude impossible.

La microgravité offre l'opportunité d'étudier les mousses humides, qui sont impossible à stabiliser sur terre. L'étude des mousses aqueuses a été retenue par l'ESA comme l'un des 4 premiers thèmes d'étude pour le « Fluide Science Laboratory » (FSL) de l'ISS (International Space Station) (figure 7-2) <sup>[94]</sup>. Il s'agit en fait de développer un « Experimental Container » (EC) (figure 7-3). Ce module, complètement autonome, doit pouvoir fonctionner, une fois intégré dans le FSL, pendant typiquement 3 mois. Dans ce module, il s'agit :

- De produire des mousses aux propriétés bien contrôlées (tailles de bulles, fraction de liquide variable)
- D'étudier la rhéologie de ces mousses en relation avec le problème de « blocage » (Jamming) <sup>[95]</sup>.
- D'étudier le drainage « capillaire » <sup>[96]</sup>.
- D'étudier les seuils de stabilité et les mécanismes de destruction des mousses.
- D'étudier le mûrissement des mousses très humides (transition : disproportionnement/ mûrissement d'Oswald » .

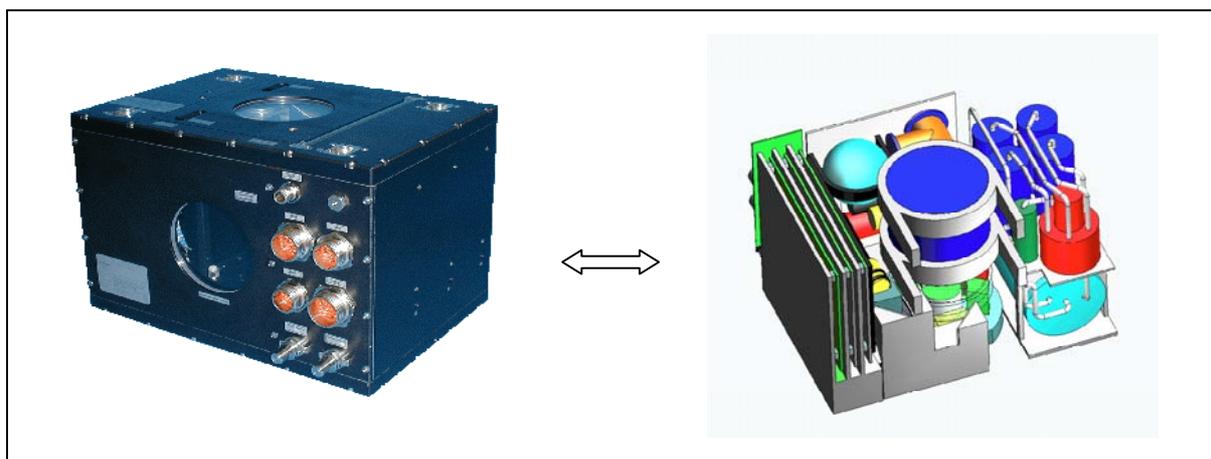
Pour cela il faut développer un dispositif miniaturisé comprenant :

- Un système de production / destruction de mousses
- Une cellule permettant d'étudier à la fois le drainage et la rhéologie.
- Divers outils de diagnostic : Diffusion multiple de la lumière (en statique et dynamique), conductivité électrique.



**Figure 7-2 : Module FSL.**

Le développement est en cours associant le groupe d'Orsay, le groupe à UCLA (D. Durian), le groupe du Trinity College à Dublin (D. Weaire) et des partenaires industriels : EADS-Astrium à Friedrichshafen en Allemagne, EADS à Bordeaux et la « Swedish Space Corporation » à Stockholm. Ceci pose de véritables challenges techniques, du fait du volume restreint de l'EC et de son automatisation totale. Les premières éléments de l'EC ont été récemment réalisées (figure 7-3).



**Figure 7-3 : A gauche image de l'EC qui va être intégré dans l'ISS et a droite un croquis des composants contenus dans l'EC.**

Dans le même temps, il est impératif de tester séparément en microgravité des éléments vitaux de l'EC. Tous ce qui est relié à la production contrôlée de la mousse et à sa gestion dans l'EC est notamment très sensible à l'absence de gravité ( et c'est peut être la partie la plus difficile du projet). En effet, faire s'écouler des fluides, les mélanger et contrôler leurs positions devient complexe en apesanteur. Fabriquer de la mousse est donc difficile. L'utilisation des conditions de microgravité offertes en vols paraboliques a permis de tester différents dispositifs de production de mousses, le remplissage de cellules et leur nettoyage.

## **2 Les vols paraboliques**

Au cours des vols paraboliques que nous avons effectué, nous avons testé plusieurs méthodes de fabrication de la mousse. Le meilleur dispositif doit satisfaire plusieurs critères : facile d'usage, résistant, simple et rapide. La mousse produite doit être homogène, de taille de bulle et de fraction liquide contrôlable. Nous avons également cherché quel était le meilleur moyen de nettoyer les cellules. Finalement, nous avons testé quelques solutions de tensioactif. Les premiers vols paraboliques ont été effectués au cours de la 34<sup>ème</sup> campagne de l'ESA, qui s'est déroulée à Bordeaux, du 25 mai au 4 avril 2003.

Les vols paraboliques ont été effectués à bord d'un Airbus A300, spécialement conçu à cet effet : l'A300 ZERO-G. La société NOVESPACE a pris en charge l'organisation du programme de la campagne des vols paraboliques. L'avion est opéré par le Centre d'Essais en Vol (CEV). Dans l'A300, 12 expériences ont lieu à chaque campagne (physique, biologie, physiologie...etc). Le pilotage de l'appareil est assuré par trois pilotes dont deux astronautes. Le premier contrôle l'accélération verticale (z), le deuxième contrôle l'accélération transverse (y) et les moniteurs des autres paramètres et le troisième attend la fin de la série de paraboles pour remplacer le premier.

Les vols paraboliques durent environ 2 heures pendant lesquelles 31 paraboles sont effectuées (dans une campagne il y a 3 jours de vols : 93 paraboles en tous). Afin d'habituer l'expérimentateur à de nouvelles sensations, la première parabole est une démonstration où aucune mesure n'est effectuée. Les paraboles sont effectuées par série de 5, espacées de 4 à 5 minutes. Le profil d'une parabole est représenté sur la figure 7-4. On distingue 3 étapes : une étape à gravité terrestre (1 minute), où l'expérimentateur prépare la mesure. La première étape dure 20 secondes, pendant ce temps il est soumis à 1,8 g, l'avion monte avec un angle de 47° avec la verticale et aucune action ne peut être effectuée pendant ce temps (il est conseillé de

rester allongé et immobile). Lors de « l'injection », les pilotes coupent les moteurs et l'avion entame une chute libre en forme de parabole. Cette deuxième étape dure 22 secondes constitue la période 0 g où les mesures sont effectuées. La troisième étape, lorsque les moteurs sont rallumés ( l'avion à ce moment fait un angle de 42° avec l'horizontal), donne de nouveau une accélération de 1,8 g. L'amplitude de la parabole est d'environ 1800 m.

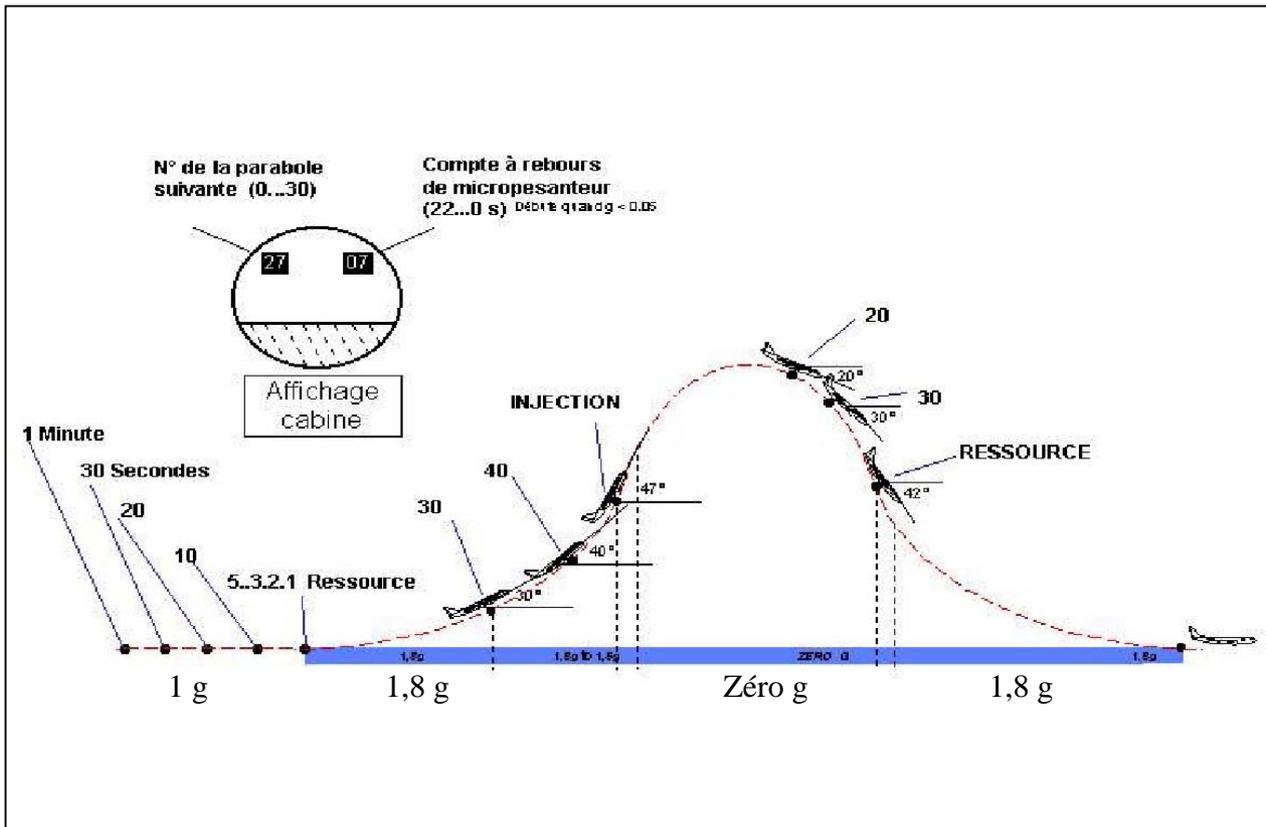
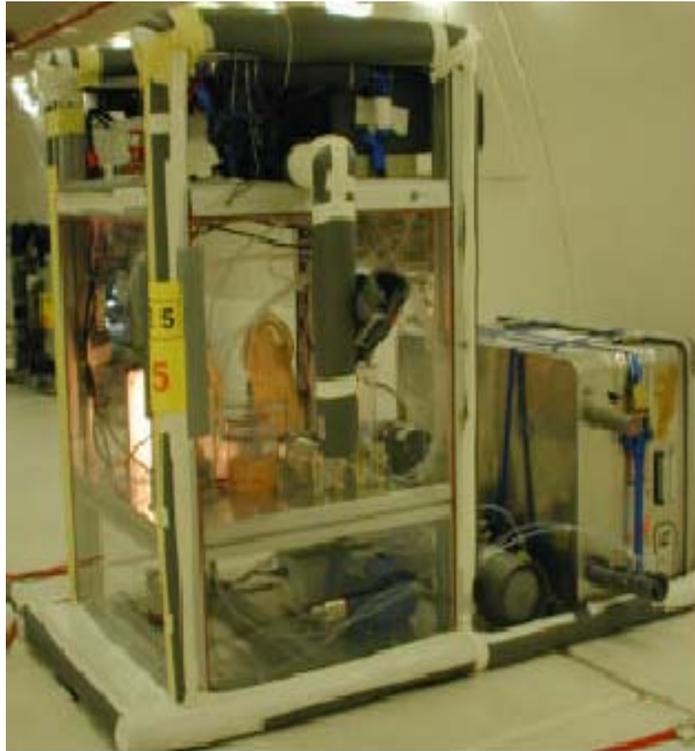


Figure 7-4: Schéma d'une parabole.

### 3 Le montage expérimental

Le montage expérimental a été réalisé par la société Astrium-EADS en collaboration avec notre équipe. Sur la figure 7-5 est représenté le montage utilisé au cours des vols paraboliques. Il est constitué de trois parties : dans une première section (partie gauche) sont disposés les différents dispositifs servant à fabriquer la mousse et sa visualisation, la bouteille de gaz (de l'azote) est disposé au milieu, et enfin la troisième section (à droite) comporte les réservoirs de solutions ( un réservoir d'alimentation et un autre de récupération des solutions utilisées).



**Figure 7-5 : Montage expérimental utilisé dans les vols paraboliques (la photo est prise à l'intérieur de l'avion A300). (taille = 1.2 m x 0.8 x 0.8)**

Le corps du montage (chambre en plexiglas sur la gauche) est constitué de trois compartiments :

- 1) Le compartiment du bas comporte les alimentations électriques et la pompe assurant l'alimentation en solution des différents dispositifs.
- 2) Le compartiment du milieu contient les 6 dispositifs servant à fabriquer la mousse et les cellules d'observation (figure 7-6).
- 3) Le compartiment du haut comporte les dispositifs de contrôle électrique et de surveillance.

Sur l'un des côtés se trouve le panneau de contrôle utilisé pendant les mesures. Il s'agit principalement de vannes pour contrôler les débits de liquide et de gaz (figure 7-7).



Figure 7-6: Vue générale des dispositifs testés.



Figure 7-7 : Barre de contrôle.

Sur les figures 7-8 et 7-9 sont représentés les schémas simplifiés du circuit hydraulique et électrique de l'appareil. Notons que l'utilisation du vaporisateur est manuelle (à travers la boîte à gant sur la figure 7-6), c'est pour cette raison qu'il ne figure pas sur les schémas.

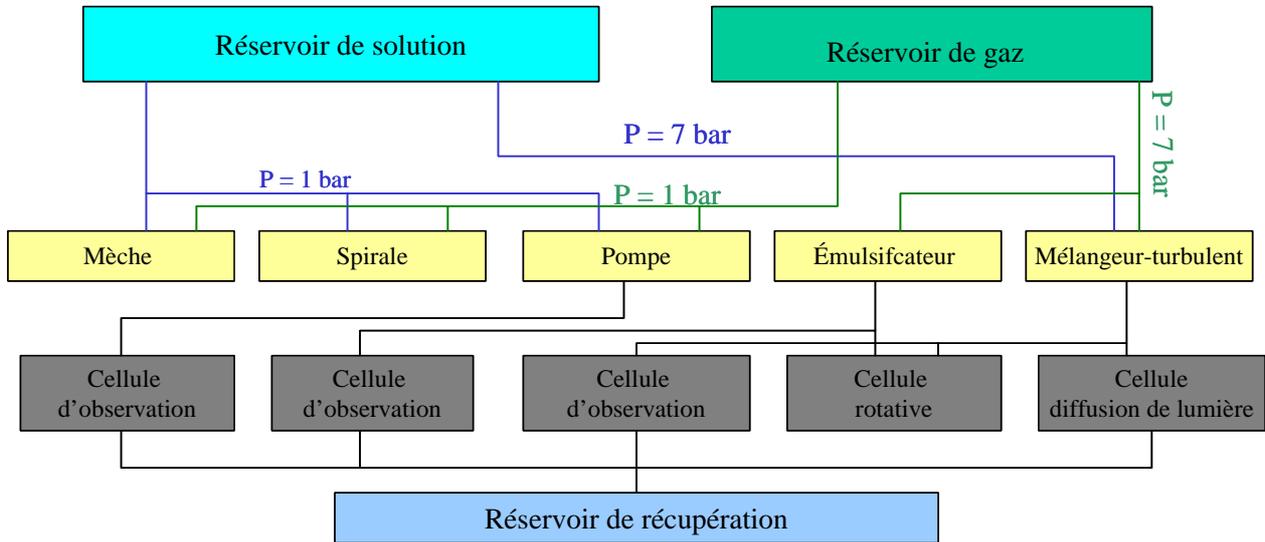


Figure 7-8 : Schéma simplifié du circuit hydraulique

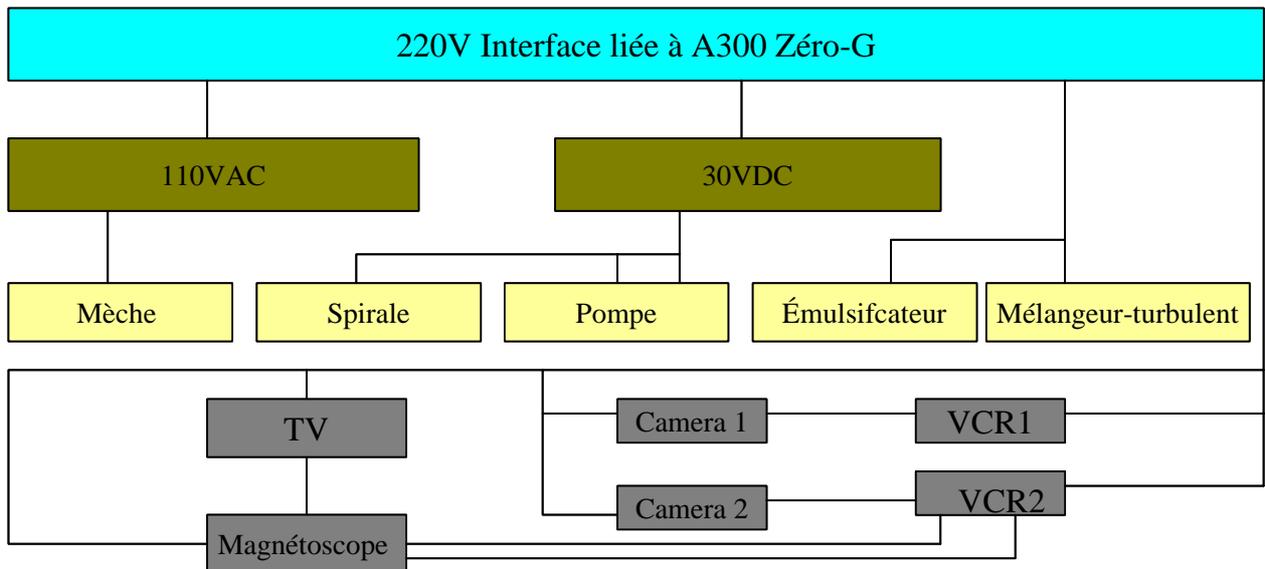


Figure 7-9 : Schéma simplifié du circuit électrique.

## 4 Description des dispositifs testés

Des solutions aqueuses de TTAB et de TTAB/dodécanol dans de l'eau pure, ont été testées. La concentration en TTAB est de 12 g/l et celle de dodécanol est de 0,012 g/l. Ces concentrations correspondent à celles que j'ai étudié sur terre, on connaît donc très bien leur comportement.

### 4.1 Fabrication de la mousse

Six dispositifs de fabrication de la mousse ont été testés : « la spirale rotative », « la mèche », « la pompe », « le mélangeur turbulent », « l'émulsificateur » et le « vaporisateur ».

#### 4.1.1 La spirale rotative

Ce dispositif est constitué d'un tube cylindrique transparent et d'une tige sur l'axe du tube entourée d'une spirale (figure 7-10). En microgravité le liquide se disperse dans le tube cylindrique, le mouvement rotatif de la spirale ne suffit pas à lui seul pour la génération de la mousse ; pour cette raison, un mouvement de translation manuelle est effectué. Ce dispositif fonctionne à basse pression (environ 1 bar). La spirale rotative oscille à l'intérieur du tube cylindrique contenant la solution de tensioactif et le gaz, ce qui permet la fabrication de la mousse. La fraction liquide de la mousse est fixée par la quantité de liquide introduite au départ. La mousse, une fois produite, est évacuée par un piston.



Figure 7-10: La spirale rotative.

#### 4.1.2 La mèche

La mèche est constituée d'un tube cylindrique et d'une grille métallique (pores de 1 mm) (figure 7-11). Comme pour le dispositif précédent, la mèche effectue un mouvement de rotation à l'intérieur du cylindre contenant la solution de tensioactif et le gaz, ce qui permet de fabriquer la mousse. Il n'y a pas de translation, ce dispositif fonctionne globalement dans les mêmes conditions que le dispositif précédent.



**Figure 7-11 : La mèche.**

#### 4.1.3 La pompe

La pompe utilisée est représentée sur la figure 7-12. Le principe consiste à mélanger le liquide et le gaz à l'intérieur de la pompe à une faible pression (1 bar). Un débit de gaz est imposé en continu, et on injecte différents débits de liquide, afin de varier la fraction de liquide. La mousse est ensuite acheminée continûment et instantanément dans une cellule d'observation.



**Figure 7-12 : La pompe.**

#### 4.1.4 Le mélangeur turbulent

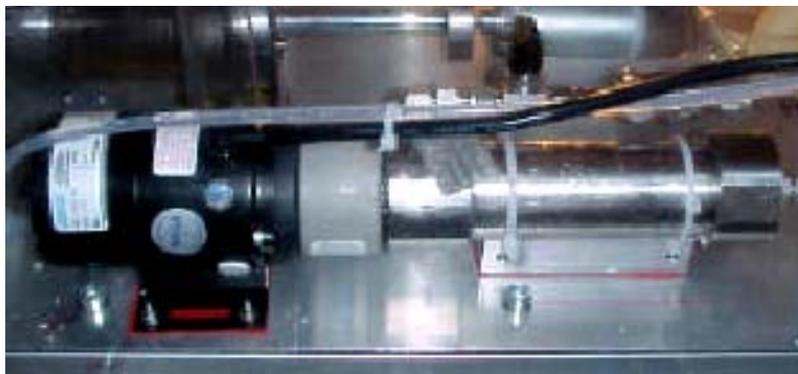
Le principe du mélangeur turbulent, consiste à faire rencontrer un jet de gaz avec un jet de solution tous deux sous forte pression (7 bar) dans une région confinée <sup>[97]</sup>. Le mélangeur turbulent est représenté sur la figure 7-13, il est également relié à une cellule d'observation.



**Figure 7-13 : Le mélangeur turbulent.**

#### 4.1.5 L'émulsificateur

L'émulsificateur est un dispositif fabriqué et testé initialement par la NASA (figure 7-14). Ce dispositif fonctionne à forte pression (7 bar), et avec de l'isobutane. Il est basé sur le principe des aérosols, il s'agit d'une boîte de mousse à raser rechargeable. L'appareil est rempli de solution de tensioactif et de gaz sur terre. Pendant le vol et avant le 0g, on mélange la solution de tensioactif et le gaz, grâce à un moteur et coupleur magnétique, formant ainsi une émulsion lorsque le gaz est liquéfié. La mousse est produite en relâchant la pression à la sortie. Les bulles sont produites par nucléation.



**Figure 7-14 : L'émulsificateur.**

#### 4.1.6 Le vaporisateur

Le vaporisateur est un dispositif commercial, représenté sur la figure 7-15. son principe consiste à pousser la solution de tensioactif et le gaz à travers une fine spirale (à la main). La mousse est produite à l'intérieur d'une poche en plastique, en utilisant une boîte à gant (figure 7-6).



Figure 7-15 : Le vaporisateur.

#### 4.2 Tests de remplissage et de nettoyage des cellules

Un des problèmes lors des expériences en apesanteur, est le remplissage et le nettoyage des cellules. Différentes formes de cellules ont été testées : cylindrique avec remplissage par le haut ou le bas ( $D = 4 \text{ cm}$  /  $H = 20 \text{ cm}$ ), sphérique plate (type « boîte de camembert ») avec remplissage central et qui constitue une première version d'une cellule de rhéomètre :

- 1) La première méthode consiste, à injecter du gaz à forte pression, permettant ainsi l'évacuation de la mousse vers le réservoir de récupération.
- 2) La deuxième méthode, consiste à évacuer l'ancienne mousse par une nouvelle.
- 3) La troisième méthode est basée sur la centrifugation. Elle est testée dans la cellule plate de rhéomètre. Sous cette cellule est situé un réservoir permettant de collecter la mousse évacuée par un réseau de trous sphériques (figure 7-16). La mousse s'évacue lorsque l'on met le système sous rotation.



Figure 7-16: La cellule rotative : première ébauche d'une cellule rhéomètre.

## 5 Résultats

### 5.1 La production de la mousse

Sur terre tous les dispositifs fonctionnent parfaitement bien. En microgravité, chaque dispositif a produit de la mousse, mais d'une qualité variable :

« Mèche » et « Spirale »

Ces deux dispositifs fonctionnent quasiment comme sur terre. Cependant, ils ont présenté des problèmes mécaniques :

- ⇒ Trop de vibration
- ⇒ Trop grande vitesse
- ⇒ Mouvement complexe (rotation et translation)
- ⇒ Possibilité de se bloquer
- ⇒ Trop fragile...

### « Emulsificateur »

Ce dispositif fonctionne très bien (on s'en doutait car la nucléation est rapide pas très sensible à g) mais :

- ⇒ Il reste très complexe (au niveau de la manipulation)
- ⇒ Il est très difficile à recharger (ou changer la fraction de liquide) sans tout démonter
- ⇒ Il n'est pas automatisable.

### « Le Vaporisateur »

Le concept de mélange fonctionne mais le dispositif reste préliminaire (action manuelle), et il est difficile de changer la fraction de liquide.

### « La Pompe »

Avec ce dispositif, nous avons réussi à fabriquer de la mousse, mais il nous a été difficile d'obtenir des mousses monodisperses et de qualité contrôlable.

### « Le mélangeur turbulent »

Ce dispositif fonctionne exactement comme sur terre : la fraction de liquide est aisée à varier. Il est résistant, mais il doit être optimisé pour éviter les éventuelles variations de la taille des bulles avec la fraction de liquide et augmenter la qualité initiale de la mousse

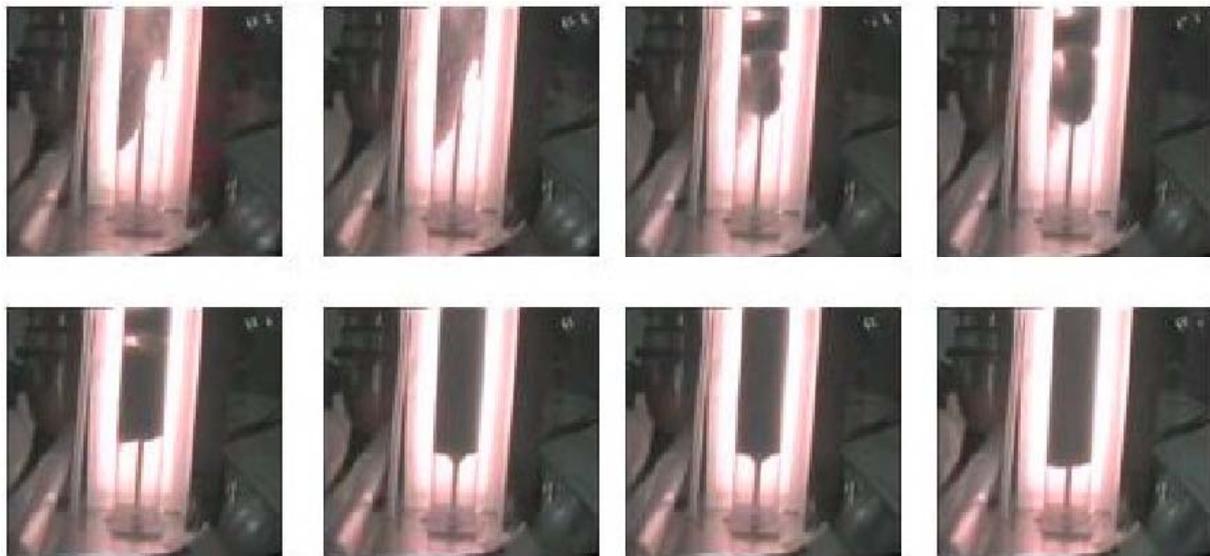
En conclusion, le mélangeur turbulent a été retenu pour la suite des travaux.

## **5.2 Le remplissage et le nettoyage des cellules**

Le remplissage des cellules en microgravité s'est effectué sans problème, comme cela est représenté sur la figure 7-17. Les trois méthodes de nettoyage cités dans le paragraphe 4.2 ont été testées. Les deux premières, pousser la mousse par un jet de gaz ou une nouvelle

mousse, fonctionnent bien et ne nécessitent pas une grande pression (1 bar). Toutefois, la deuxième ne peut pas être utilisée dans le cas où la nouvelle mousse a une composition chimique différente. Dans ce cas, seul le jet de gaz est possible, mais il faut qu'il soit suivi systématiquement par un jet d'eau pure ou autre (selon la nature chimique des composants de la solution).

La cellule rotative semble très prometteuse. Sur la figure 7-18 sont représentées les 4 étapes de son fonctionnement. Pendant 0g, après remplissage de la cellule (partie supérieure), on la fait tourner à une vitesse de 1800 tours/min, ce qui permet d'aspirer 200 grammes en moins de 10s.



**Figure 7-17: Remplissage de la cellule d'observation en microgravité. La mousse est produite par le bas et le remplissage commence par le haut de la cellule. Au cours du remplissage la mousse devient de plus en plus homogène et compacte.**

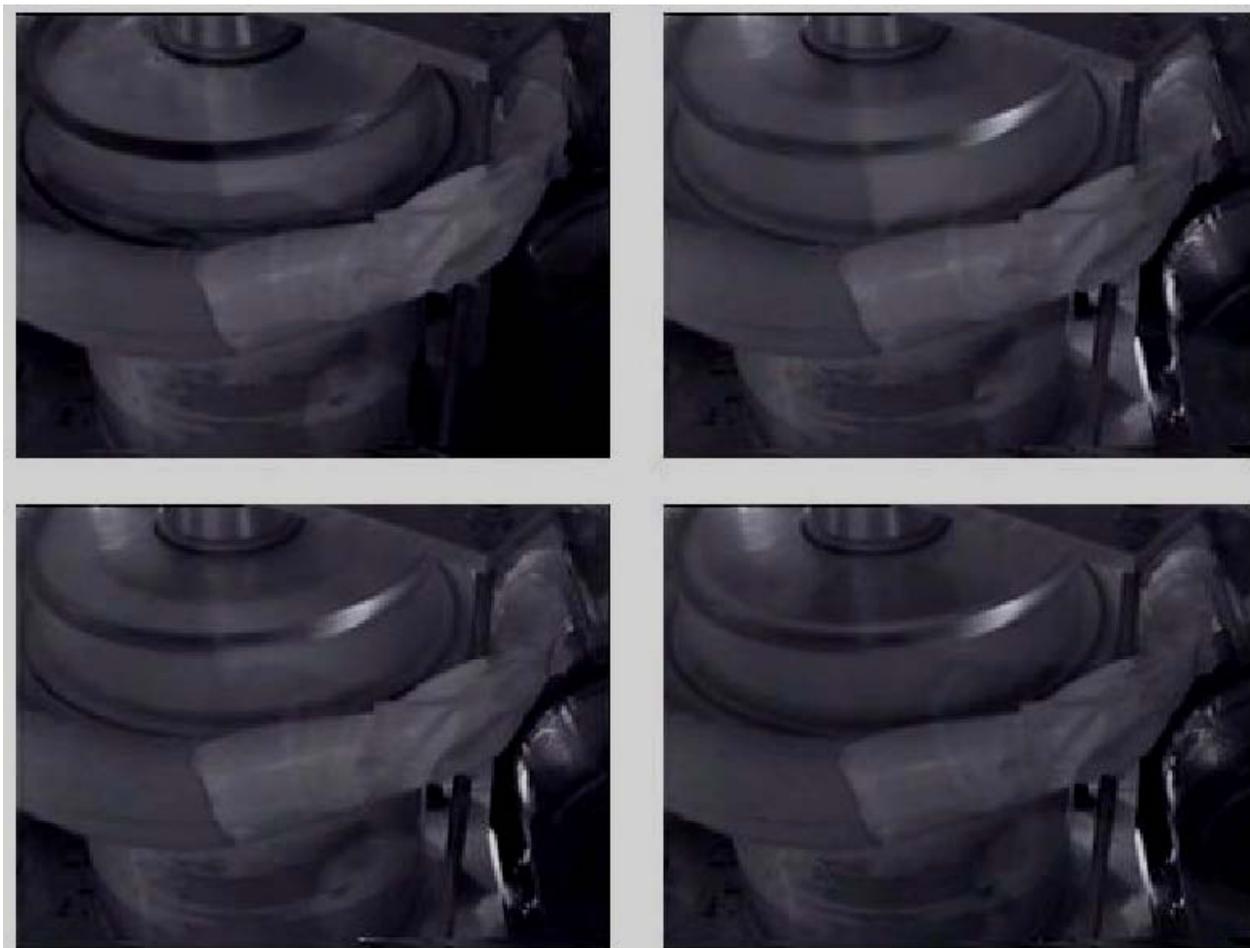


Figure 7-18 : La cellule rotative en court de fonctionnement en 0g.

### 5.3 Le Drainage

En 20s de 0g, il est difficile de faire une expérience scientifique sur la mousse. Nous avons utilisé les séquences 1g, 2g, 0g et 2 g pour effectuer des expériences de drainage libre à gravité variable. Sur la figure 7-19 on représente le résultat obtenu comparé à une simulation numérique du drainage, faite par S. Cox <sup>[98]</sup>. On remarque que le drainage est accéléré en 2g et ralenti en 0g suivie d'une montée capillaire. L'accord entre les simulations numériques et l'expérience est très bon, d'autant plus que les simulations ont été effectuées sans connaître initialement la taille des bulles et la fraction de liquide. L'ajustement montré sur cette courbe fournit des valeurs de tailles de bulles et de fraction liquide en accord avec nos estimations ( $D_{\text{bulle}} \sim 1\text{mm}$  et  $\phi_l \sim 20\%$ ).

Des études antérieures en microgravité avaient décelé une instabilité de la mousse en présence du dodécanol <sup>[99]</sup>. Dans le cas de nos expériences, nous n'avons observé aucune anomalie. La mousse semble être plus stable et plus facile à produire avec le dodécanol. Les

problèmes observés pourraient être dus au mode de fabrication de la mousse, différent des nôtres (fabrication de la mousse avec un disque de verre fritté et du gaz sous pression, suivi d'une décompression pour diminuer la fraction liquide)

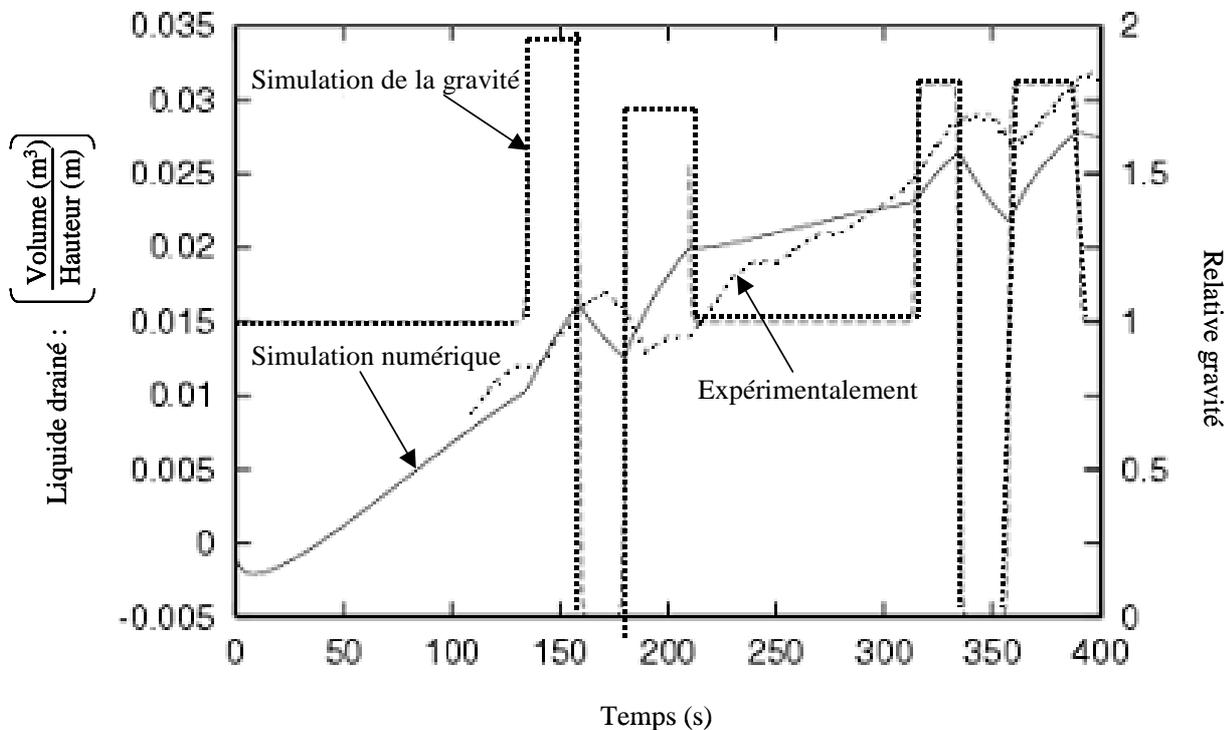


Figure 7-19 : Drainage de la mousse pendant les différentes phases de gravité.

## 6 Conclusion

En conclusion, on peut dire que cette campagne de vols paraboliques est une réussite, d'autant plus qu'il s'agissait des premiers vols en apesanteur pour notre équipe. Beaucoup d'informations en été extraites, sur la production de la mousse et son comportement en microgravité. Toutefois, les procédés doivent être améliorés : il faut effectuer des mesures plus précises de la fraction de liquide et de la distribution de taille de bulle, améliorer le nettoyage de cellule et la production de la mousse. Une étude plus précise du drainage doit également être réalisée. Ceci sera le but de la prochaine campagne (octobre 2003).



## Conclusion

Au cours de l'étude rapportée dans le présent mémoire, nous avons examiné l'effet de la rhéologie du fluide moussant en surface et en volume sur le drainage des mousses. Nous avons mené en grande partie une étude sur la relation entre les propriétés rhéologiques des fluides newtoniens et non-newtoniens en volume et le drainage forcé des mousses. Nous avons montré que le drainage est fortement influencé par la nature du fluide moussant.

Dans une première étape, nous avons confirmé l'effet de la viscosité de surface observé précédemment avec un autre tensioactif (SDS) <sup>[37]</sup>. Nous avons également observé une transition de régime d'écoulement (parois rigides / parois mobiles) en utilisant un tensioactif cationique (TTAB) et en augmentant la viscosité de surface en rajoutant du dodécanol (alcool gras) à différentes concentrations. Le drainage de ces mousses montre que le passage d'un régime à l'autre ne se fait pas de façon brutale. Il y a un domaine où auquel contribuent les nœuds et des bords de Plateau. Ceci peut s'expliquer en terme de résistance équivalente  $R(\sim \frac{1}{k})$  : dans le cas limite des parois rigides, les interfaces présentent une forte résistance au cisaillement et donc la vitesse s'annule aux parois (écoulement Poiseuille). Quand on diminue la viscosité de surface, cette résistance diminue et la contribution des bords de Plateau diminue. Elle est remplacée par la contribution des nœuds. Plus on diminue la viscosité de surface, plus la mobilité des interfaces augmente et plus la contribution des nœuds devient importante jusqu'à un état où elle domine complètement (écoulement Bouchon). Des mesures de tension superficielle et d'élasticité de surface, nous ont permis de confirmer le changement de la rhéologie de surface en présence de dodécanol. Par la suite nous avons fixé la viscosité de surface de façon à avoir des surfaces rigides (en se basant sur les résultats précédents) et nous avons varié la viscosité de volume en utilisant un fluide newtonien (le glycérol). Dans ce cas nous avons observé aussi une transition de régime à très forte viscosité (30 mPa.s). Il est clair que là aussi il y a diminution relative de la résistance de surface révélatrice d'un couplage entre la surface et de volume. Ceci suggère que la première transition pourrait être due à une augmentation de la viscosité de cisaillement de surface (paramètre  $M_L$ ). En revanche, la deuxième transition est forcément due à un couplage entre l'écoulement à la surface et en volume, mais on ne sait pas pour l'instant, si elle est liée à la

résistance au cisaillement ( $M_L$ ) ou à des effets de gradient de tension de surface ( $N$ ). Les effets de taille de bulle suggèrent qu'il s'agit du deuxième paramètre.

Dans une deuxième étape, nous avons étudié l'effet d'un fluide viscoélastique sur le drainage forcé. On pensait ralentir le drainage en ajoutant le PEO dans nos solutions moussantes, l'effet est opposé. Nous avons attribué cet effet à une manifestation de la viscosité élongationnelle du PEO due à une variation de la section des bords de Plateau au passage du front lors de l'écoulement. L'augmentation de la vitesse de drainage permet de réduire localement la fraction liquide et donc de réduire l'ouverture du bord de Plateau lors du passage du front. L'écart de vitesse entre une mousse faite avec une solution de glycérol et une solution de PEO disparaît quand on augmente la taille de bulle, ce résultat allant dans le sens de nos hypothèses. Pour observer le phénomène à une échelle locale, nous avons étudié le drainage dans un seul bord de Plateau et mesuré la variation de la section pour deux solutions de glycérol et de PEO de même viscosité. L'ouverture de la section du bord de Plateau est plus importante dans le cas de la solution de glycérol. Ce résultat est encore préliminaire mais va dans le sens de notre interprétation.

Dans une troisième étape, nous avons étudié l'effet de polymères ayant de fortes propriétés rhéofluidifiantes. Nous avons vu que le Xanthane ne se complexe pas en surface avec le SDS et le dodécanol et qu'il présente une viscosité non newtonienne qui décroît avec le taux de cisaillement. La viscosité des solutions de Carbopol® chute énormément en présence de tensioactif en se rapprochant d'un fluide newtonien. Ceci indique une interaction entre le SDS et le Carbopol. Si on ramène la viscosité au taux de cisaillement créé dans la mousse, les solutions ont un comportement très similaire aux solutions de glycérol. Dans le cas des solutions de Xanthane, on a également observé une transition de régime à forte viscosité. Le caractère rhéofluidifiant des solutions moussantes ne semble donc pas affecter le drainage. Dans tous les cas, nous avons observé une augmentation de  $Kc$  avec la viscosité, et les solutions de Xanthane ou les solutions de Carbopol présentent des coefficients de perméabilités plus élevés que ceux des solutions de glycérol. Les solutions de glycérol et de polymère n'ont pas les mêmes propriétés physico-chimiques (coefficient de diffusion de surface et de volume, élasticité de surface...) et celles-ci peuvent avoir un rôle important.

Enfin, nous avons effectué quelques mesures préliminaires en microgravité, essentiellement pour tester les dispositifs moussants.

Ce travail est une approche physico-chimique du drainage des mousses, et constitue une première étape de connexion avec la rhéologie de fluides complexes. De nombreux travaux restent cependant à effectuer :

- ⇒ Des mesures de la viscosité de cisaillement de surface permettront de comprendre l'effet exact de la rhéologie de surface.
- ⇒ Quand on a augmenté la viscosité de volume ou diminué la taille de bulle, on a remarqué que  $K$  et la vitesse de drainage vont dans le même sens. Or, le paramètre  $M_L$  permettant la quantification de la mobilité prédit l'inverse. Les questions qui restent poser sont : la description du drainage doit-elle être faite avec  $M$  ou avec  $N$  ? comment introduire  $M$  et  $N$  dans l'équation de drainage?
- ⇒ Nous avons mis en évidence l'effet de la viscosité élongationnelle sur le drainage par des mesures indirectes. Il est nécessaire d'effectuer des expériences plus précises : compléter l'étude du drainage dans un seul bord de Plateau et éventuellement observer le changement du profil d'un bord de Plateau lors de l'écoulement en utilisant une caméra rapide.
- ⇒ Dans le cas du Xanthane et du Carbopol, des études de rhéologie des mousses faites avec ces solutions pourraient permettre de mesurer les seuils d'écoulement et de les relier avec les instabilités convectives.
- ⇒ La rhéologie des mousses.
- ⇒ Des études de la RMN des mousses, afin de déterminer la conformation des polymères dans la mousse : des travaux ont été entrepris au cours de cette thèse, des résultats préliminaires ont montré que la mousse (faite avec uniquement du TTAB) est constituée de bulles recouvertes de monocouches très organisées de tensioactif (ordre similaire à celui des phases solides de ce dernier).



## References Bibliographiques

- [1] A. Adamson. *Physical Chemistry of surfaces*, Wiley, New York, 1976.
- [2] M. Poskanzer and F. C. Goodrich. *J. Phys. Chem.* , **79** (1975), 2122-2126.  
N. F. Djabbarah and D. T. Wasan. *Chem. Eng. Sci.* , **37** (1982), 175-184.
- [3] " *Foams and emulsions* ". Ed. J. F. Sadoc and N. Rivier. Nato A. S. I Series, Serie E, Applied Sciences, vol 354, Kluwer, 1999.
- [4] G. Porte, R. May, *J. Physique (Paris)*. **49**, (1988) 511.
- [5] P. G. de Gennes, ' *The Physics of Liquid Crystals* ', Clarendon, Oxford, 1974.
- [6] K. Fontell. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* , **63** (1981).
- [7] J. K. Angarska, K. D. Tachev, P. A. Kralchevsky, A. Mehreteab and G. Broze. *J. Colloid Interface Sci.* , **200** (1998), 31-45.
- [8] D. Langevin. *Bulletin de la S. F. P.* , **115** (1998), 115-9.
- [9] J. N. Israelachvili. " *Intermolecular and Surface Forces* ". Acad. Press, London 1985.
- [10] C. A. Helm, J. N. J. N. Israelachvili and P. M. McGuiggan, *Science*, **246** (1989), 919.
- [11] V. Bergeron. *J. Phys. Condens. Matter*, **11**(1999), R215-R238.
- [12] A. Parsegian, N. Fuller, R.P. Rand, *Prog. Nat. Acad. Sci. USA*, **76** (1979), 2750.
- [13] J. R. Lu, R. K. Thomas and J. Penfold. *Adv. Colloid. Interface. Sci*, **84** (2000), 143-304.
- [14] Derjaguin, B. V. " *Theory of stability of colloids and thin films* ". Transl. R.K. Johnston (New York: Consultant Bureau). 1989.
- [15] J. A. F. Plateau. " *Statique Expérimentale et Théorique des Liquides soumis aux seules Forces Moléculaires* ". Gaultier-Villars, Paris, 1873.
- [16] D. Langevin, A. Saint-Jalmes, M. Durand and M. Safouane. *Bulletin de la S. F.P.* , **134** (2002), 11-16.
- [17] D. Weaire and S. Hutzler. " *The Physics of Foams* ". Oxford University Press, 1999.
- [18] N. Pittet, N. Rivier and D. Weaire. *Forma*, **10** (1995).
- [19] D. Weaire, S. Hutzler, G. Verbist and E. Peters. *Adv. Chem. Phys.* , **102** (1997), 315-374.
- [20] S. A. Koehler, S. Hilgenfeldt and H. A. Stone. *Langmuir*, **16** (2000), 6327-6341.

- 
- [21] J. V. Neumann. *"Metal interfaces"*. American Society for Metals, page 108, Cleveland, Ohio, 1952.
- [22] S. Hilgenfeldt, A. M. Kraynik, S. A. Koehler and H. A. Stone. *Phys. Rev. Lett*, **86** (2001), 2685-2688.
- [23] C. Monnereau and M. Vignes-Adler. *Phys. Rev. Lett.* , 80 (1997), 5228-5231.
- [24] D. J. Durian, D. A. Weitz and D. J. Pine. *Phys. Rev. A.* , **44** (1991), R7902-R7905.
- [25] W. Müller, J. M. di Meglio, *J. Phys. Condens. Mat.* , **11** (1999), L209.
- [26] A. Scheludko. *Adv. Colloid Interface Sci.* , **1** (1967) 391.
- [27] A. Vrij. *Discuss Faraday Soc.* , **42** (1966), 23.
- [28] J. Lucassen, in: E.H. Lucassen-Reynders (Ed.), *"Anionic Surfactants -Physical Chemistry of Surfactant Action"*. Marcel Dekker, New York, 1981, p. 27.
- [29] D. Langevin, ed., *"Light Scattering by Liquid Surfaces"* M. Dekker, 1992, chapter 11.
- [30] A. Bonfillon-Colin, *thèse*, Paris, 1994.
- [31] J.J. Bikerman, J. M. Perri, R. B. Booth and C. C. Currie. *"Foams"* Springer-Verlag, Berlin, 1973.
- [32] R. A. Leonard and R. Lemlich. *A I Ch. E. Journal.* , **11** (1965), 18-29.
- [33] A. M. Kraynik. *"Foam drainage"*. Sandia Report SANDA 83-0844, 1983.
- [34] S. A. Koehler, S. Hilgenfeldt and H. A. Stone. *Phys. Rev. Lett.* , **82** (1999), 4232-4235.
- [35] S. A. Koehler, S. Hilgenfeldt and H. A. Stone. *Proceedings of the international Workshop on Foams and Films*, Leuven, Belgium ; D. Weaire, Banhart, J. Eds. ; MIT-Verlag : Bremen, Germany, 1999 ; P49.
- [36] D. Weaire, S. Findlay and G. Verbist. *J. Phys. Condens. Mat.* , **7** (1995), L217-L222
- [37] M. Durand, G. Martinoty and D. Langevin. *Phys.Rev. E.* , **60** (1999), R6037.
- [38] D. Desai and R. Kumar. *Chem. Eng. Sci.* , **37** (1982), 1361.
- [39] Anh. V. Nguyen. *J. Colloid Interface. Sci.* , **249** (2001), 194-199.
- [40] V. Carrier. *"Stabilité comparée des Mousses et des Emulsions Aqueuses"*. Thèse, Université Bordeaux I, 2001.
- [41] M. Durand and D. Langevin. *Eur. Phys. J. E.* , **7** (2002), 35-44.

- 
- [42] H. A. Stone, S. A. Koehler, S. Hilgenfeldt and M. Durand. *J. Phys. Condens. Mat.* , **15** (2003), S283-S290.
- [43] D. Vollhardt , G. Brezesinski, S. Siegel and G. Emrich. *J. Chem. B.* , **105** (2001), 12061-12067.
- [44] P. G. De Gennes. "*Scaling Concepts In Polymer Physics*". Cornell University Press (1979).
- [45] E. D. Goddard. *Colloid Surfaces*, **19** (1986), 301-329.
- [46] A. Patist, S. Devi and D. O. Shah. *American Chemical Society*, (1999), Published on web.
- [47] M. S. Bakshi. *J. Surfactants Detergents*, **4** (2001), 27-33.
- [48] J. K. Angarska, K. D. Tachev, P. A. Kralchevsky, A. Mehreteab and G. Broze. *J. Colloid Interface Sci.* , **200** (1998), 31-45.
- [49] R. P. Mun. "*The break Up Atomisation of Dilute Polymer Solution*". PhD Thesis (1996), University of Melbourne-Australia.
- [50] M. Popa, I. C. Alupeu et M. D. Bucevschi. *Eur. Polym. J.*, **37** (2001), 1239-1245.
- [51] G. Couarraze and J.L. Grossiord. "*Initiation à la rhéologie*", Lavoisier, Paris (1990).
- [52] J. Benjamins, A. Cagna and E. H. Lucassen-Reynder. *Colloid Surface*, **114** (1996), 245.
- [53] A. Cagna, G. Esposito, C. Riviere, S. Housset and R. Verger. 33rd International Conference on the Biochemistry of Lipids, Lyon, 1992.
- [54] G. Faour, M. Grimaldi, J. Richou and A. Bois. *J. Colloid Interface Sci.* , **181** (1996), 385-392.
- [55] B. Song and J. Springer. *J. Colloid Interface Sci.* , **184** (1996), 64-76.
- [56] M. Durand. "*Contribution Théorique et Expérimentale à l'étude du Drainage Forcé d'une Mousse Aqueuse*". Thèse (2002), Université Paris XI.
- [57] S. Hutzler, G. Verbist, D. Weaire and J. A. V. D. Steen. *Europhysics. Lett.* , **31** (1995), 497-502.
- [58] S. Hilgenfeldt, S. A. Koehler and H. A. Stone. *Europhys. Lett.* , **54** (2001), 335-341.
- [59] R. Lemlich. *J. Colloid Interface Sci.* , **64** (1978), 107-110.
- [60] R. Phelan. D. Weaire, E. A. J. F. Peters and G. Verbist. *J. Phys. Condens. Mat.* , **8** (1996), L475-L482.

- 
- [61] M. U. Vera, A. Saint. Jalmes and D. J. Durian. *Applied. Optics*, **40** (2001), 4210-4214.
- [62] W. Brown. "*Dynamic Light Scattering : The method and some application*". , Clarendon Press. Oxford. 1993.
- [63] J. Eastoe and J. S. Dalton. *Adv. Colloid Interface. Sci.* , **85** (2000), 103-144
- [64] D. Vollardt, G. Brezesinski, S. Siegel and G. Emrich. *J. Phys. Chem. B.* , **105** (2001), 12061-12067.
- [65] J. Lucassen and M. V. D. Tempel. *Chem. Eng. Sci.*, **271** (1972), 1283.
- [66] J. Lucassen and M. V. D. Tempel. *J. Colloid Interface Sci.* , 41 (1972), 491.
- [67] C. Stenvot and D. Langevin. *Langmuir*, **4** (1988), 1179.
- [68] M. Durand, G. Martinoty and D. Langevin. *Phys.Rev. E.* , **60** (1999), R6037.
- [69] S. Hutzler, D. Weaire and R. Crawford. *Europhysics. Lett.* , **41** (1998), 461-465.
- [70] D. Weaire and S. Hutzler. *Phil. Mag.*, **83** (2003), 2747-2760.
- [71] D. O. Shah, N. F. Djabbarah and D. T. Wasan. *Colloid. Polym. Sci.* , **256** (1978), 1002.
- [72] A. Saint-Jalmes and D. Langevin. *J. Phys. Condensed. Matter*, **14** (2002), 9397-9412.
- [73] V. Bergeron, D. Bonn, J. Y. Martin and L. Vovelle. *Nature*, **405** (2000), 772-775.
- [74] D. Bonn and J. Meunier. *Phys. Rev. Lett.* , **79** (1997), 2662-2665.
- [75] L. Anke. "*L'instabilité de Saffman-Taylor dans les fluides complexes : relation entre les propriétés rhéologiques et la formation de motifs*". Thèse (2000), Université Pierre et Marie Curie - PARIS VI.
- [76] H. A. Barnes, J. F. Hutton and K. Walters. "*An Introduction to Rheology*". Amestrdam : Elsevier. 1989.
- [78] S. L. Ng, R. P. Mun, D. V. Boger and D. F. James. *J. Non-Newtonian Fluid Mech.* , **65** (1996), 291-298.
- [79] B.J. Berne and R. Pecora, "*Dynamic light scattering*", Wiley and Sons, Inc. 1976
- [80] H. Fujita, *Polymer solutions*, Elsevier. , New York, 1990
- [81] T.G. Fox et P.J. Flory. *J. Am. Chem. Soc.* , **73** (1951) 1909.
- [82] R. W. Dexter. *Atomization and Sprays*, **6** (1996), 167-190.
- [83] W. M. Kullcke. *Ind. Eng. Fundam.* , **23** (1948), 308-315.

- 
- [<sup>84</sup>] K. J. Mysels and M. N. Jones. *Discuss. Faraday Soc.* , **42** (1966), 42.
- [<sup>85</sup>] V. Bergeron. *Langmuir*, **13** (1997), 3474-3482.
- [<sup>86</sup>] S. Cohen-Addad and J. M. Di Meglio. *Langmuir*, **10** (1994), 773-778
- [<sup>87</sup>] K. Koczó and G. Racz. *Colloids and Surfaces*, **22** (1987), 97-110
- [<sup>88</sup>] E. Pelletier, C. Viebke, J. Meadows and P. Williams. *Langmuir*, **19** (2003), 559-565.
- [<sup>89</sup>] A. Bhattacharyya, F. Monroy, D. Langevin and F. Argillier. *Langmuir*, **16** (2000), 8727-8732.
- [<sup>90</sup>] R. B. Iglesias, C. A. Lorenzo and A. Concheiro. *Controlled Release*, **77** (2001), 59-75.
- [<sup>91</sup>] M. Muramatsu, K. Kanada, A. Nishida, K. Ouchi, N. Saito, M. Yoshida, A. Shimoaka, T. Ozeki, H. Yuasa and Y. Kanaya. *Int. J. Pharmaceutics*, **199** (2000), 77-83.
- [<sup>92</sup>] R. B. Iglesias, C. A. Lorenzo and A. Concheiro. *Int. J. Pharmaceutics*, **258** (2003), 179-191.
- [<sup>93</sup>] N. Semmar, J.L. Tanguier and M.O. Rigo. *Thermochimica Acta*, **402** (2003) 225–235.
- [<sup>94</sup>] T. M. Dewandre and J. L. Winter. *Paper selected for the ISPS & Spacebound'03 Conference in Toronto-2003*.
- [<sup>95</sup>] M. U. Vera, A. S. Jalmes and D. J. Durian. *Phys. Rev. Lett.* , **84** (2000), 3001-3004.
- [<sup>96</sup>] A. S. Jalmes, M. U. Vera and D. J. Durian. *Europhys. Lett.* , **50** (2000), 695-701.
- [<sup>97</sup>] A. S. Jalmes, M. U. Vera and D. J. Durian. *Eur.Phys.J. B.* , **12** (1999), 67-73.
- [<sup>98</sup>] S. J. Cox and G. Verbist. Liquid Flow in Foam Under Microgravity. *Eur. Phys. J.* In press.
- [<sup>99</sup>] G. B. Han, A. Dussaud, B. Prunet-Foch, A. V. Neimark and M. V. Adler. *J. Non-Equilib. Thermodyn.* , **25** (2000), 325-335.
- [<sup>100</sup>] S. Stoyanov, C. Dushkin, D. Langevin, D. Weaire and G. Verbist. *Langmuir*, **14** (1998), 4663-4665.