



**HAL**  
open science

# Couplages expérimentaux des propriétés interfaciales et volumiques des mousses aqueuses : les cas de l'imbibition en micropesanteur et de la rhéologie

Sebastien Marze

## ► To cite this version:

Sebastien Marze. Couplages expérimentaux des propriétés interfaciales et volumiques des mousses aqueuses : les cas de l'imbibition en micropesanteur et de la rhéologie. Dynamique des Fluides [physics.flu-dyn]. Université Paris Sud - Paris XI, 2006. Français. NNT : . tel-00122059

**HAL Id: tel-00122059**

**<https://theses.hal.science/tel-00122059v1>**

Submitted on 24 Dec 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 : 8465**

**UNIVERSITE DE PARIS-SUD  
U.F.R. SCIENTIFIQUE D'ORSAY**

**THESE**  
présentée  
pour obtenir le grade de  
**DOCTEUR EN SCIENCES**  
**DE L'UNIVERSITE PARIS 11, ORSAY**  
*Discipline : Physique*

par

**Sébastien Marze**

Soutenue le 17 novembre 2006

**Titre :**

*Couplages expérimentaux des propriétés interfaciales et volumiques des mousses aqueuses :  
les cas de l'imbibition en micropesanteur et de la rhéologie*

***Directeur de thèse :***

**Dominique Langevin**

**JURY**

**M Renaud Delannay, Rapporteur**  
**M François Graner, Rapporteur**  
**Mme Dominique Langevin, Directeur de thèse**  
**M Olivier Minster, Invité**  
**M Jean-François Sadoc, Président**  
**M Arnaud Saint-Jalmes, Directeur de thèse**  
**M Bernard Zappoli, Invité**

*À ma famille*

*En mémoire de*

André Tripier (1923-2005)  
Jean Marze (1924-2005)  
Joël Marze (1961-2006)

*Je dois ma thèse aux organismes qui m'ont soutenu financièrement, le CNRS et le CNES. Je remercie Bernard Zappoli du CNES et Olivier Minster de l'ESA pour leurs implications dans les projets de micropesanteur à l'échelle de ma thèse et leur présence dans mon Jury. Je tiens à exprimer ma reconnaissance à Dominique Langevin, ma Directrice de thèse, qui m'a épaulé dans mes recherches (financières, scientifiques, d'emploi post-doctoral). J'ai passé trois années agréables et passionnantes au sein de son groupe.*

*En ce qui concerne mon sujet, je dois mes connaissances à Arnaud Saint-Jalmes, le principal Directeur scientifique de ma thèse. Je voudrais lui exprimer ma gratitude pour sa disponibilité, son enthousiasme et témoigner du grand plaisir que j'ai eu à travailler avec lui.*

*Au sein du Laboratoire de Physique des Solides, d'autres collaborateurs se sont impliqués à mes côtés, Vincent Klein et Sambath Saranga au « soutien expérience », Yves Pinquier et Jean-Louis Signoret à l'atelier de mécanique, Hervé Ballans, Christophe Millien et Eric Moge au service informatique : merci à vous tous pour votre assistance.*

*Au fil des projets, j'ai également interagi avec d'autres groupes de recherche et avec des ingénieurs industriels dans le contexte des programmes MAP et je voudrais communiquer le formidable enrichissement que cela a représenté pour moi. Je remercie en particulier Patrick Wikus (ex EADS-ST, parti à la recherche des particules élémentaires au CERN, je lui souhaite bien du plaisir), Ylva Houltz et Christian Lockowandt (SSC).*

*Rédiger une thèse n'est pas un exercice facile, en juger une non plus. Je tiens à remercier Renaud Delannay et François Graner d'avoir accepté de se livrer à l'examen de mon manuscrit, d'en avoir relevé les failles et proposé des améliorations. J'exprime aussi ma reconnaissance à Jean-François Sadoc, qui a bien voulu présider mon Jury.*

*Enfin, je termine par l'expression de mon amitié aux collègues avec lesquels j'ai eu l'occasion de créer un lien particulier au sein du groupe de Dominique Langevin. Je pense d'abord à Hernán Ritacco, avec qui j'ai eu le plaisir de partager un bureau (et à qui je pardonne d'écouter Barry White). Je pense aussi à César Márquez Beltrán, Dan Qu, Mahassine Safouane et Siwar Trabelsi, qui m'ont très bien intégré à l'équipe à mon arrivée au laboratoire et se sont toujours montrés amicaux. Je pense encore à Peter Heinig et Felix Kleinschmidt, collègues de courte durée mais très appréciés.*

*Je dois ma culture (scientifique et personnelle) à toutes ces personnes et à d'autres que je m'excuse de ne pas citer ici, encore une fois, merci.*

*Sébastien Marze, le 6 décembre 2006*

# Table des matières

<i>I. Contexte du doctorat</i>	<i>p11</i>
<i>I.A. Les projets des agences spatiales</i>	<i>p11</i>
<i>I.B. Positionnement du laboratoire d'accueil</i>	<i>p12</i>
<i>II. Les mousses aqueuses</i>	<i>p14</i>
<i>II.A. Composition chimique</i>	<i>p14</i>
<i>II.B. Structures et échelles dans une mousse</i>	<i>p15</i>
<i>II.B.1. Tensioactifs aux interfaces : le nanomètre</i>	<i>p15</i>
<i>II.B.2. Films : dizaines de nanomètre au micromètre</i>	<i>p15</i>
<i>II.B.3. Bords de Plateau : au-dessus du micromètre</i>	<i>p15</i>
<i>II.B.3.a. Bord de Plateau linéaire</i>	<i>p15</i>
<i>II.B.3.b. Bord de Plateau tétraédrique (nœud)</i>	<i>p16</i>
<i>II.B.3.c. Les fractions volumiques de liquide et de gaz</i>	<i>p16</i>
<i>II.B.4. Bulles de gaz : du micromètre au mètre</i>	<i>p17</i>
<i>II.B.4.a. Cas de la mousse sèche</i>	<i>p17</i>
<i>II.B.4.b. Cas de la mousse humide</i>	<i>p18</i>
<i>II.C. Pressions dans les mousses</i>	<i>p19</i>
<i>II.C.1. La tension de surface</i>	<i>p19</i>
<i>II.C.2. La pression de disjonction</i>	<i>p20</i>
<i>II.C.3. Les pressions des phases et leur équilibre</i>	<i>p21</i>
<i>II.D. Conséquence des pressions : le vieillissement</i>	<i>p22</i>
<i>II.D.1. Drainage : premières considérations</i>	<i>p22</i>
<i>II.D.2. Le mûrissement</i>	<i>p24</i>
<i>II.D.2.a. Réarrangement T1</i>	<i>p25</i>
<i>II.D.2.b. Réarrangement T2</i>	<i>p25</i>

<i>II.E. Théorie du drainage</i>	<i>p25</i>
<i>II.E.1. Modèle du Trinity College</i>	<i>p25</i>
<i>II.E.2. Modèle de Harvard</i>	<i>p28</i>
<i>II.E.3. Un modèle généralisé</i>	<i>p29</i>
<i>II.E.3.a. Explicitement des perméabilités</i>	<i>p30</i>
<i>II.F. Équation d'imbibition en impesanteur</i>	<i>p33</i>
<i>II.F.1. Cas de l'imbibition forcée des mousses sèches</i>	<i>p33</i>
<i>II.F.1.a. Cas des interfaces rigides</i>	<i>p35</i>
<i>II.F.1.b. Cas des interfaces mobiles</i>	<i>p35</i>
<i>II.F.1.c. Signification physique de ces résultats</i>	<i>p35</i>
<i>II.F.2. Cas de l'imbibition forcée des mousses humides</i>	<i>p36</i>
 <i>III. Méthodes expérimentales</i>	 <i>p39</i>
<i>III.A. Généralités sur les modes de sollicitation</i>	<i>p39</i>
<i>III.B. Propriétés interfaciales</i>	<i>p40</i>
<i>III.B.1. Mesure de la tension de surface</i>	<i>p40</i>
<i>III.B.1.a. Méthode de Wilhelmy</i>	<i>p40</i>
<i>III.B.1.b. Méthode de la goutte montante</i>	<i>p41</i>
<i>III.B.2. Tension de surface dynamique</i>	<i>p43</i>
<i>III.B.3. Viscoélasticité d'extension de surface</i>	<i>p43</i>
<i>III.B.4. Viscoélasticité de cisaillement de surface</i>	<i>p44</i>
<i>III.C. Propriétés volumiques</i>	<i>p47</i>
<i>III.C.1. Introduction à la rhéologie volumique</i>	<i>p47</i>
<i>III.C.2. Rhéologie de cisaillement en mode continu</i>	<i>p50</i>
<i>III.C.2.a. La géométrie cône-plan</i>	<i>p50</i>
<i>III.C.2.b. Contrainte, taux et viscosité de cisaillement</i>	<i>p50</i>
<i>III.C.2.c. La mesure de fluage</i>	<i>p51</i>
<i>III.C.3. Rhéologie de cisaillement en mode oscillatoire</i>	<i>p51</i>
<i>III.C.4. Diffusion multiple de la lumière par la DWS</i>	<i>p52</i>
<i>III.C.4.a. Considérations physiques</i>	<i>p52</i>
<i>III.C.4.b. Présentation de la théorie de Weitz et Pine</i>	<i>p53</i>
<i>III.C.4.c. Développement de la théorie de Weitz et Pine</i>	<i>p53</i>
<i>III.C.4.d. Application aux particules colloïdales</i>	<i>p55</i>
<i>III.C.4.e. Utilisation expérimentale en transmission de <math>g_1(t)</math></i>	<i>p55</i>

III.C.4.f. Matériel utilisé	p56
III.C.5. Conductimétrie électrique	p57
III.C.5.a. Considérations théoriques pour la mesure	p58
III.C.5.b. Dispositif expérimental	p58
III.C.5.c. Relation entre fraction volumique et conductance	p59
III.C.5.d. Ma contribution expérimentale	p60
<b>IV. Mousses en micropesanteur</b>	<b>p64</b>
IV.A. Objectifs du projet FOAM	p64
IV.B. Présentation des vols paraboliques A300-0G	p65
IV.B.1. Technique du vol	p65
IV.B.2. Conception du module expérimental	p66
IV.B.3. Solutions moussantes utilisées	p67
IV.B.4. Campagnes réalisées	p68
IV.B.4.a. Première participation du LPS	p68
IV.B.4.b. Campagnes au cours de ma thèse	p68
IV.C. Présentation de la fusée-sonde MAXUS	p69
IV.C.1. Technique du vol	p69
IV.C.2. Conception du module expérimental FOAM-2	p71
IV.C.3. Solutions moussantes utilisées	p71
IV.D. A300-0G : campagne 35 de l'ESA	p71
IV.D.1. Tests techniques et leurs résultats	p72
IV.D.1.a. Le mélangeur turbulent	p72
IV.D.1.b. Circuit de production en boucle fermée	p73
IV.D.1.c. Les cellules de rhéologie	p74
IV.D.4. Imbibition unidimensionnelle libre d'une mousse	p75
IV.E. A300-0G : campagne 37 de l'ESA	p78
IV.E.1. Préparation de la campagne 37 de l'ESA	p78
IV.E.2. La cellule de rhéologie et ses résultats techniques	p78
IV.E.3. Imbibition unidimensionnelle forcée d'une mousse	p81
IV.F. Campagne en fusée-sonde : MAXUS 6	p85
IV.F.1. Préparation de la campagne MAXUS 6	p85
IV.F.2. Résultats techniques du vol MAXUS 6	p86

IV.F.3. Imbibitions bidimensionnelles d'une mousse	p88
IV.F.4. Conséquences sur la conception du module FOAM	p91
<b>IV.G. A300-0G : campagne 46 du CNES</b>	<b>p92</b>
IV.G.1. Préparation de la campagne 46 du CNES	p92
IV.G.2. Objectif et définition des expériences	p97
IV.G.3. Mesure de l'avancée du front d'imbibition	p98
IV.G.4. Mesure de la fraction de liquide durant l'imbibition	p102
IV.G.4.a. Influence du débit d'imbibition forcée	p105
IV.G.4.b. Profils de la fraction volumique de liquide	p107
IV.G.4.c. Comparaison avec la simulation	p109
IV.G.4.d. Description globale des données de conductimétrie	p110
IV.G.4.e. Instabilités convectives et micropesanteur	p112
<b>IV.H. Résumé des résultats obtenus</b>	<b>p113</b>
IV.H.1. Résultats techniques	p113
IV.H.2. Résultats scientifiques	p116
<b>V. Rhéologies interfaciale et volumique</b>	<b>p118</b>
V.A. Les tensioactifs et leurs rhéologies de surface	p118
V.A.1. Le SDS	p118
V.A.2. Le mélange SDS / Carbopol®	p119
V.A.3. La caséine	p120
V.A.4. Le mélange caséine / SDS	p122
V.A.5. L'Amilite GCK-12	p124
<b>V.B. Rhéologie volumique de cisaillement</b>	<b>p125</b>
V.B.1. Paramètres des échantillons	p125
V.B.1.a. Production des mousses	p125
V.B.1.b. Mesure de la fraction volumique de liquide	p126
V.B.1.c. Mesure du rayon des bulles	p126
V.B.2. Mode oscillatoire : balayage de la déformation	p128
V.B.2.a. Bibliographie théorique et expérimentale	p128
V.B.2.b. Courbes caractéristiques obtenues	p131
V.B.2.c. Tableau des résultats	p132
V.B.2.d. Comparaisons avec la littérature	p134
V.B.2.e. Comparaison entre caséine et autres systèmes	p136

V.B.2.f. Normalisation du module de cisaillement visqueux ?	p136
V.B.2.g. Modélisation des effets de la fraction volumique de liquide	p139
V.B.2.h. Application des modèles aux données expérimentales	p140
V.B.2.i. Évolutions temporelles des modules de cisaillement	p144
V.B.2.j. Cas des mélanges de tensioactifs	p149
V.B.3. Mesures de fluage	p151
V.B.3.a. Une étude de la littérature	p151
V.B.3.b. Courbes caractéristiques obtenues	p152
V.B.3.c. Ajustement des courbes par le modèle de Burgers	p153
V.B.3.d. Interprétation du fluage de la mousse Gillette®	p155
V.B.3.e. Effet du gaz et du tensioactif utilisés	p155
V.B.3.f. Effet du temps d'attente	p157
V.B.3.g. Effet de la fraction volumique de liquide	p159
V.B.3.h. Effet de la viscosité volumique de la solution	p160
V.B.3.i. Tentative d'interprétation physique	p160
V.B.5. Mode oscillatoire : balayage de la fréquence	p162
<b>V.C. Rhéologie volumique de traction</b>	<b>p165</b>
V.C.1. Principe de la mesure de traction	p165
V.C.2. Mesure du coefficient de Poisson	p166
V.C.3. Mesure du module de Young	p168
V.C.3.a. Interprétation des données brutes	p168
V.C.3.b. Influence de la vitesse de traction	p168
V.C.3.c. Dépendance du module de Young avec $\varepsilon$	p170
<b>V.D. Mode continu : écoulement sous cisaillement</b>	<b>p173</b>
V.D.1. Étude des conditions d'écoulement	p173
V.D.1.a. Procédures expérimentales	p174
V.D.1.b. Application au SDS à $\varepsilon = 0,15$	p175
V.D.2. Effet du tensioactif utilisé	p183
V.D.3. Effet de la fraction volumique de liquide	p187
V.D.3.a. Cas des interfaces mobiles	p187
V.D.3.b. Cas des interfaces rigides	p194
V.D.3.c. Étude des contraintes au seuil d'écoulement	p200
V.D.4. Discussion des résultats de DWS	p201
V.D.5. Résumé des résultats des conditions d'écoulement	p203
V.D.6. Mode oscillatoire : écoulements non-linéaires	p204
V.D.6.a. Application du principe de Cox-Merz	p204
V.D.6.b. Modélisation des courbes d'écoulement	p206

<i>V.D.6.c. Comportements non-linéaires de <math>G'</math> et <math>G''</math></i>	<i>p207</i>
<i>V.D.7. Dilatance des mousses aqueuses</i>	<i>p210</i>
<i>V.D.7.a. Qu'est ce que la dilatance ?</i>	<i>p210</i>
<i>V.D.7.b. Photons, électrons ou phonons ?</i>	<i>p212</i>
<i>V.D.7.c. Mesure par conductimétrie</i>	<i>p214</i>
<i>V.D.7.d. Mesure par transmission d'une lumière diffusée</i>	<i>p216</i>
<i>V.D.7.e. Mesure par acoustique</i>	<i>p219</i>

*VI. Conclusion générale et perspectives p224*

*Références p226*

*Mes publications p234*

*Mes participations à des colloques p235*

*Résumé / Mots clés p236*

*Abstract / Keywords p237*

*Délibérément, le monde a été amputé de ce qui fait sa permanence :  
la nature, la mer, la colline, la méditation des soirs.*

Albert Camus

# I. Contexte du doctorat

## I.A. Les projets des agences spatiales

Les mousses aqueuses sont par nature instables dans le champ de gravitation terrestre, ses composants (gaz et liquide) se séparant par drainage, processus d'autant plus rapide que la proportion de liquide est grande. La suppression de la gravitation permet donc en principe de stabiliser une mousse.

Des projets ont été initiés au début des années 1990 par M. Adler avec le CNES puis par D. Durian avec la NASA. Les études décrites dans cette thèse sont liées à deux programmes de l'ESA lancés au début des années 2000 : "Hydrodynamics of Wet Foams" et "Development of Advanced Foams under Microgravity", à traduire par "Hydrodynamique des Mousses Humides" et "Développement de Mousses Avancées en conditions de Micropesanteur", également soutenus par le CNES. Ils visent à concevoir un module FOAM pour la Station Spatiale Internationale (ISS) et à définir les expériences à réaliser. La principale consiste à mesurer des propriétés rhéologiques en conditions de micropesanteur. Laissons D. Durian, cité dans un article paru dans Science@NASA<sup>1</sup>, énoncer la justification et le but du projet : « Le point critique de la mousse correspond au moment où la proportion de liquide est si grande (environ 37 % du volume) que les bulles de gaz deviennent complètement sphériques et ne se touchent plus les unes les autres que par un seul point de contact, un peu comme des billes entassées dans un pot. Au delà, la mousse cesse de se comporter comme un empilement semi-solide de bulles pour devenir un liquide fluide à l'intérieur duquel des bulles flottent librement. Voilà à quoi correspond un changement de phase pour la mousse. Sur Terre, il est impossible d'étudier ce point critique de la mousse. En revanche dans l'espace tout s'arrange. » ; « Le but est de découvrir comment la structure interne de la mousse se modifie à mesure que ses propriétés élastiques disparaissent. »

---

<sup>1</sup> Numéro de Juin 2003, traduit de l'américain par Didier Jamet

Pratiquement, l'attention s'est portée sur deux techniques principales : la DWS (Diffusing-Wave Spectroscopy) et la rhéométrie. Le montage permettant de réunir ces deux méthodes est facilement constructible en laboratoire, mais des contraintes, notamment d'espace et de masse, rendent sa conception beaucoup plus délicate pour une utilisation spatiale. Ces aspects techniques ont demandé la réalisation d'un grand nombre d'expériences en laboratoire terrestre pour tenter de répondre aux questions sur les conditions de mesure en impesanteur.

## *I.B. Positionnement du laboratoire d'accueil*

L'équipe de recherche, dirigée par Dominique Langevin, spécialisée dans la physico-chimie des interfaces liquide / gaz au sein du Laboratoire de Physique des Solides, participe aux programmes décrits plus haut.

Historiquement, le sujet de la thèse tel qu'il fût proposé est "Rhéologie et stabilité des mousses aqueuses". Découlant de la forme prise par les programmes de l'ESA, les travaux proposés recoupaient des expériences scientifiques et techniques, d'une part en vols paraboliques, d'autre part en laboratoire terrestre. Ainsi, assez naturellement, la partie rhéologie faisait référence au laboratoire terrestre, gracieusement équipé d'un rhéomètre par la NASA, la partie stabilité faisant référence à des conditions de micropesanteur.

La partie technique du travail fut liée aux phases du développement industriel du module FOAM, particulièrement celles de validation des prototypes. Au cours de mon doctorat, de telles opportunités se sont produites deux fois en vols paraboliques de l'ESA dans l'avion A300 Zéro-G et une fois dans la fusée sonde MAXUS VI de l'ESA / SSC. Ces phases relevant majoritairement du domaine technique, un dernier vol, financé par le CNES, fut exclusivement dédié à une étude scientifique du cas particulier du drainage en micropesanteur : l'imbibition capillaire. La physico-chimie étant au cœur du problème.

Pour la rhéologie, les expériences étaient libres, avec, ponctuellement, l'apport de notre expertise aux sociétés extérieures, notamment EADS et Anton Paar, contractées par l'ESA pour la conception des appareillages. L'essentiel de mon travail de thèse a porté sur des expériences en laboratoire terrestre visant à préciser le rôle de la physico-chimie des surfaces sur les propriétés rhéologiques des mousses.

Avant de présenter les résultats de ces deux études, j'introduirai brièvement la physique des mousses, puis présenterai les principales méthodes expérimentales utilisées.

*Viens faire des bulles*

Hernán Ritacco

## II. Les mousses aqueuses

### II.A. Composition chimique

Les ingrédients nécessaires et suffisants pour obtenir une mousse aqueuse sont un liquide, un gaz et un tensioactif. Lors de la présentation des systèmes utilisés au cours de mon doctorat, des spécificités apparaîtront sur ces composants.

Seuls les tensioactifs seront introduits ici. En toute généralité, il s'agit de molécules qui modifient les propriétés interfaciales d'un système. Ces molécules sont représentées dans toutes les familles de composés chimiques, organiques ou inorganiques. Leur point commun réside dans leur caractère amphiphile, c'est à dire la présence de deux fonctions antagonistes, l'une hydrophile (affinité pour l'eau) et l'autre hydrophobe (aucune affinité pour l'eau). Cette dernière fonction est majoritairement rencontrée sous la forme d'une longue chaîne carbonée appelée queue (typiquement de C<sub>10</sub> à C<sub>16</sub>) alors que la première fonction, appelée tête, peut avoir des natures plus diversifiées. C'est pourquoi un tensioactif est classiquement schématisé par la figure 2.1.



Figure 2.1 : molécule tensioactive schématisée, dont la partie hydrophobe est une chaîne carbonée

Aux interfaces liquide / gaz et liquide / liquide, une transition est observée dans les propriétés interfaciales au delà d'une concentration en tensioactifs, appelée CMC, pour Concentration Micellaire Critique, le plus souvent exprimée en  $mM$  ou en  $g.L^{-1}$ . Elle correspond à la saturation des interfaces du système en tensioactifs, l'excédent étant contraint à rester en volume. Or, la double fonctionnalité n'étant pas favorable à une présence en volume, les molécules s'associent en micelle de forme sphérique, dessinée sur la figure 2.2.

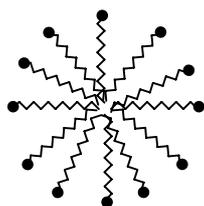


Figure 2.2 : micelle formée par des tensioactifs en volume

## II.B. Structures et échelles dans une mousse

### II.B.1. Tensioactifs aux interfaces : le nanomètre

Les tensioactifs aux interfaces forment généralement une couche mono-moléculaire. On peut ainsi identifier la longueur de la chaîne carbonée à l'épaisseur de l'interface, de l'ordre du nanomètre.

### II.B.2. Films : dizaines de nanomètre au micromètre

Les parois de contact les plus fines des bulles contenues dans une mousse sont dénommées films (liquides). L'épaisseur d'un film  $h$ , in situ ou isolé sur un support, est l'objet d'un grand nombre d'études (Mysels et al.<sup>[1]</sup>, Bergeron<sup>[1]</sup>, Langevin<sup>[1]</sup>). La gamme se situe entre quelques nanomètres, correspondant au film noir de Newton, et quelques dizaines de nanomètre, correspondant au film noir commun. Ce dernier type est celui rencontré dans une mousse. Dans certains cas, nous verrons que  $h$  peut atteindre quelques centaines de nanomètre, voire le micromètre.

### II.B.3. Bords de Plateau : au-dessus du micromètre

Joseph Antoine Ferdinand Plateau (1801-1883), physicien belge, s'intéressa aux intersections entre films de bulles de savon afin d'étudier les formes prises par une masse liquide sans pesanteur<sup>[1]</sup>. Il a au préalable utilisé de l'huile dans un mélange d'eau et d'alcool dans ce même but. Ses travaux d'observation l'ont conduit à énoncer deux lois concernant les structures prises par des bulles en contact. Il a ainsi découvert un système modèle, cher aux mathématiciens, pour le problème de surfaces d'aire minimale.

#### II.B.3.a. Bord de Plateau linéaire

Je reprends ici la terminologie de Princen<sup>[1]</sup>, en mentionnant les autres.

Le bord de Plateau linéaire (figure 2.3) –noté bdP, l'adjectif linéaire étant souvent omis– est un long canal de section triangulaire incurvée, provenant de la réunion de 3 films.

Ceux-ci doivent se rejoindre en formant un angle de  $120^\circ$  deux à deux (figure 2.4). C'est la première loi de Plateau. La largeur transversale du bdP est très inférieure à sa longueur. Toutes deux sont variables, dépendantes de la taille des bulles.

### II.B.3.b. Bord de Plateau tétraédrique (nœud)

Le bord de Plateau tétraédrique (figure 2.3) –aussi appelé nœud ou vertex– est la jonction de quatre bords de Plateau linéaires. Ceux-ci se rejoignent en formant un angle de  $\cos^{-1}(-1/3) = 109,47^\circ$  deux à deux (figure 2.4). C'est la seconde loi de Plateau. La taille caractéristique de cet élément est également dépendante de la taille des bulles.

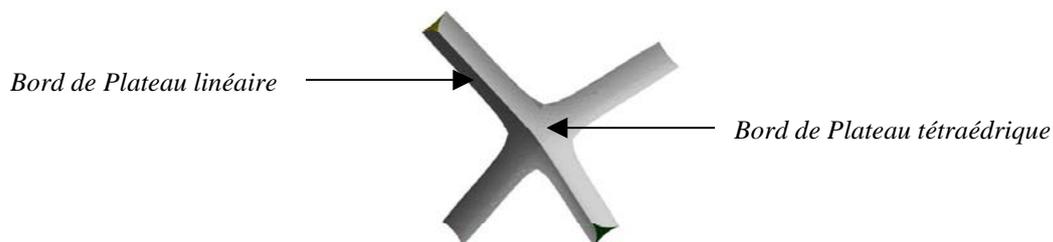


Figure 2.3 : bords de Plateau (extraite du site Internet du Trinity College, Dublin, Irlande)

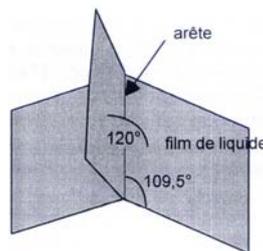


Figure 2.4 : représentation des angles des lois de Plateau (extraite de Durand<sup>[1]</sup>, 2002)

### II.B.3.c. Les fractions volumiques de liquide et de gaz

À ce stade, il faut considérer les proportions des composants de la mousse, les bords de Plateau décrits précédemment n'étant observables que dans une certaine mesure.

La fraction volumique de liquide, notée  $\varepsilon$ , est le rapport entre le volume de liquide et le volume total de la mousse, exprimée sans unité ou en pour-cent. La fraction volumique de gaz, notée  $\phi$ , est alors son complément à 1 ou à 100 %.

On parle de mousse sèche lorsque  $\phi$  tend vers 1, limite pour laquelle le liquide se situe majoritairement dans les bords de Plateau linéaires. Lorsque  $\phi$  diminue, on entre dans la gamme des mousses humides, pour lesquelles le liquide se trouve surtout dans les nœuds.

## II.B.4. Bulles de gaz : du micromètre au mètre

### II.B.4.a. Cas de la mousse sèche

Le passage à l'échelle supérieure soulève un nouveau problème dont les mathématiciens se saisissent : tenir compte des descriptions structurelles précédentes pour proposer un modèle de bulle de gaz dont la géométrie satisfait les lois de Plateau et minimise l'énergie de surface. En d'autres termes, comment diviser un espace tridimensionnel de volume fixé en utilisant une seule structure aux surfaces minimisées ?

Sir William Thomson, dit Lord Kelvin (1824-1907) s'est intéressé à cette question et a proposé le tétrakaidécaèdre, ou octaèdre tronqué, puisqu'il est obtenu par troncation de six tétraèdres réguliers des sommets de deux plus grands tétraèdres réguliers accolés par leurs bases carrées (figure 2.5). Ce polyèdre est constitué de huit hexagones et quatre carrés. Pour remplir toutes les conditions, chacune de ses arêtes doit être légèrement courbée, polyèdre particulier que l'on dénomme alors cellule de Kelvin.

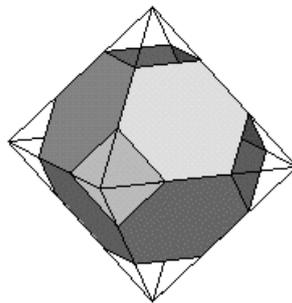


Figure 2.5 : construction du tétrakaidécaèdre (extraite du site Internet MATHCURVE.COM)

En 1994, Weaire et Phelan<sup>[1]</sup> ont proposé une construction basée sur deux polyèdres différents, permettant de réduire la surface de 0,3 % par rapport à la cellule de Kelvin.

Aucune démonstration rigoureuse n'a encore permis de prouver (ou trouver) de solution à ce problème. Seul le cas bidimensionnel –le nid d'abeille hexagonal– a été démontré par Hales<sup>[1]</sup> en 2001. Les lois de Plateau furent quant-à-elles prouvées en 1976, par Almgren et Taylor<sup>[1]</sup>.

Pour quantifier les tailles caractéristiques des bulles, on utilise en général une cellule de Kelvin pour laquelle on peut considérer des bords de Plateau (figure 2.6).

Le volume d'une cellule de Kelvin d'arête  $l$  est donné par  $V = 8\sqrt{2} l^3$

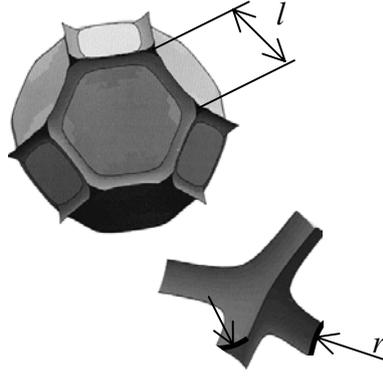


Figure 2.6 : cellule de Kelvin dont la longueur de l'arête vaut  $l$  ; bords de Plateau dont la section transversale est formée par trois arcs de rayon de courbure  $r$  (extraite des notes d'une conférence par A. Kraynik, 1997)

La section d'un bord de Plateau linéaire vaut  $A_{bdP} = C_{bdP} \cdot r^2$  avec  $C_{bdP} = \sqrt{3} - \frac{\pi}{2}$

Dans le cas considéré, le liquide est supposé entièrement contenu dans les 36 bords de Plateau d'une cellule, chacun étant par ailleurs commun à 3 cellules.

Le volume total des bords de Plateau par cellule est donc  $V_{bdP} = 12 \cdot l \cdot A_{bdP}$

Si le liquide se situe uniquement dans les bdP, la fraction volumique de liquide vaut :

$$\varepsilon = \delta \cdot \left( \frac{r}{l} \right)^2 \quad (2.1)$$

avec  $\delta = \frac{12 \cdot C_{bdP}}{8\sqrt{2}} \approx 0,171$  coefficient dépendant uniquement de la géométrie du modèle.

De  $l$  on peut déduire le rayon d'une bulle sachant qu'une sphère inscrite dans une cellule de Kelvin possède un rayon de  $\sqrt{2} l$  (Chieh<sup>[1]</sup>). Pour une longueur des bords de Plateau linéaires de  $50 \mu m$  on obtient un rayon de bulle  $R$  d'environ  $71 \mu m$ .

#### II.B.4.b. Cas de la mousse humide

En s'éloignant de la limite théorique  $\phi = 1$ , on passe d'une mousse sèche à une mousse humide. Les bulles polyédriques trouvent progressivement la forme sphérique des inclusions liquides (boissons gazeuses) ou des bulles isolées. Dans l'équation (2.1), cela se traduit par un terme supplémentaire d'ordre  $(r/l)^3$  –coefficient de 0,2 calculé par Koehler et al.<sup>[1]</sup>– qui prend en compte la redistribution du liquide dans les nœuds. Le terme  $(h/l)$ , représentatif des films, est toujours négligeable. En augmentant  $\varepsilon$ , on s'approche de la transition où la mousse devient liquide, qui se produit à des fractions volumiques critiques de liquide  $\varepsilon_c$  ou de gaz  $\phi_c$ . Cette transition est souvent identifiée à l'empilement aléatoire compact de sphères dures :  $\phi_c \approx 0,64$ .

Cette limite n'est pourtant pas parfaitement connue pour les mousses réelles, constituées de bulles de tailles différentes. En effet, sa mesure est généralement faite de manière indirecte, par détection d'une transition des propriétés physiques du matériau, et est dans ce cadre majoritairement trouvée proche de 0,64. Je ne présenterai ici que les résultats théoriques valables pour les arrangements de sphères monodisperses indéformables. En plus du cas désordonné cité plus haut, trois structures ordonnées sont classiquement considérées :

- L'empilement hexagonal compact (HCP) où  $\phi_c = 0,74$  (Hales<sup>[1]</sup>)
- L'empilement cubique compact ou cubique à faces centrées (FCC) où  $\phi_c \approx 0,74$
- L'empilement cubique centré (BCC) où  $\phi_c \approx 0,68$

Récemment, van der Net et al.<sup>[1]</sup> ont comparé des empilements de bulles monodisperses réels et simulés et conclu que les cas observés sont de type FCC.

Notons que l'arrangement périodique de cellules de Kelvin est du type cubique centré (Princen<sup>[1]</sup>). La fraction volumique critique de liquide pour cet arrangement est donc proche de celle d'un empilement aléatoire compact de sphères dures.

## II.C. Pressions dans les mousses

Comme pour la précédente partie, je vais partir de l'échelle nanoscopique et remonter à l'échelle macroscopique pour décrire les pressions présentes dans les mousses.

### II.C.1. La tension de surface

Cette pression de surface, analogue à une pression volumique, provient de la discontinuité des interactions moléculaires à l'interface. Un déséquilibre y apparaît que l'on peut interpréter en raisonnant sur des énergies ou des forces.

Du point de vue énergétique, il est nécessaire de fournir un travail pour créer une interface car l'énergie de cohésion de chaque molécule à cette interface est à peu près réduite de moitié. La tension de surface –on parle dans ce cas d'énergie de surface– est ainsi l'énergie par unité de surface à apporter pour combler ce manque. Supposons maintenant que nous voulions élargir une interface préexistante, la définition implique qu'il faudra fournir de l'énergie à la surface pour l'augmenter d'une unité d'aire.

Du point de vue des forces, encadrons mentalement un film liquide (figure 2.7).

Un côté est mobile, de longueur  $l$ , et permet d'étirer le film avec une force  $F$ . La tension de surface –on parle dans ce cas de tension interfaciale ou superficielle– est la force par unité de longueur s'opposant à l'étirement telle que  $F = 2.l.\sigma$  avec un facteur 2 provenant de l'existence de 2 interfaces dans ce système.

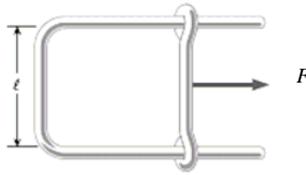


Figure 2.7 : film liquide étiré, de longueur transversale  $l$  (extraite du site Internet de Wiley InterScience)

La tension de surface est notée  $\sigma$  et est exprimée en  $J.m^{-2}$  dans le premier cas considéré et en  $N.m^{-1}$  dans le deuxième. Ces deux unités ont des dimensions équivalentes, confortant la validité des deux approches. Dans la suite, j'utiliserai le  $mN.m^{-1}$  car la référence eau / air est donnée dans cette unité, proche de  $73 mN.m^{-1}$  à  $20^\circ C$ .

### II.C.2. La pression de disjonction

La pression de disjonction, dont le nom parle de lui-même, s'oppose à la jonction de deux phases gazeuses en regard (figure 2.8).

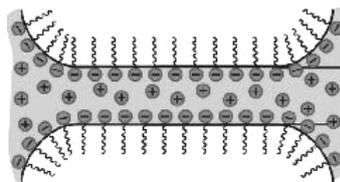


Figure 2.8 : film liquide dans une mousse (extraite des notes d'une conférence par N. Denkov, 2005)

Les monocouches de tensioactifs donnent une contribution principale, fonction de l'épaisseur  $h$  du film (figure 2.9). Il s'agit d'une pression de répulsion à longue distance due aux forces électrostatiques de la double couche, notée  $\Pi_{dl}$ , effet conjugué de la charge de tête des tensioactifs et la charge de leurs contre-ions en volume. Il faut y ajouter la contribution de London-Van Der Waals, notée  $\Pi_{van}$ , attraction à longue distance, et la contribution stérique entropique, notée  $\Pi_{ster}$ , répulsion à courte portée. Les branches de la courbe  $\Pi(h)$  correspondent aux films noirs communs ( $h$  élevée), stabilisés par  $\Pi_{dl}$ , et aux films noirs de Newton ( $h$  faible), stabilisés par  $\Pi_{ster}$ .

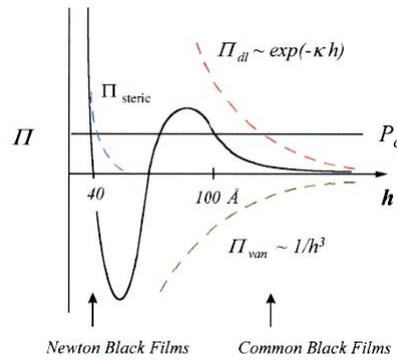


Figure 2.9 : isotherme de pression de disjonction avec l'épaisseur du film  $h$  (extraite de Bergeron<sup>[1]</sup> 1999)

### II.C.3. Les pressions des phases et leur équilibre

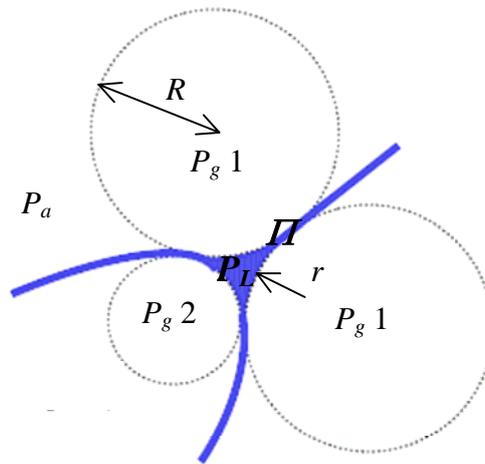


Figure 2.10 : pressions dans les phases gazeuses et liquide, rayon de courbure  $r$  du bord de Plateau et rayon d'une bulle  $R$  (extraite des notes d'une conférence par A. Saint-Jalmes, 2006)

La figure 2.10 présente la projection d'un assemblage de trois bulles formant un bord de Plateau et trois films. La pression ambiante est  $P_a$ . La pression du liquide est notée  $P_L$  et vaut  $P_L + \Pi$  dans les films. La pression dans une bulle dépend de la taille  $R$  de celle-ci. Pour une bulle de forme ellipsoïdale, Pierre-Simon de Laplace (1749-1827) a montré que :

$$P_g - P_a = 2.\sigma \left( \frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right) \quad (2.2)$$

où  $R_1$  et  $R_2$  sont les deux rayons de courbure principaux. Dans le cas d'une sphère, on a :

$$P_g - P_a = 2.\sigma \left( \frac{1}{R} + \frac{1}{R} \right) = 4 \frac{\sigma}{R} \quad (2.3)$$

Pour chaque rayon de courbure associé à un bord de Plateau, on définit la pression capillaire :

$$P_c = P_g - P_L = \frac{\sigma}{r} \quad (2.4)$$

Notons qu'il est tout à fait possible que les faces d'un bord de Plateau n'aient pas le même  $r$  si les bulles le formant sont de tailles différentes. Cela illustre bien le caractère local des pressions décrites dans une mousse.

Princen<sup>[1]</sup> a défini une autre pression, la pression osmotique, notée  $\Pi$ , telle que :

$$\Pi = P_a - P_L \quad (2.5)$$

Elle représente la pression à appliquer sur une membrane semi-perméable, séparant une mousse de sa phase continue, de manière à ce qu'aucun liquide ne soit échangé entre chaque volume ainsi délimité. Pour la limite des mousses sèches, Kruglyakov et al.<sup>[1]</sup> ont montré que cette pression osmotique égalait la pression capillaire.

Enfin, sous l'action de la pesanteur terrestre, le liquide subit une pression hydrostatique supplémentaire, la pression de liquide est donc :

$$P_L = P_a + \rho \cdot g \cdot z \quad (2.6)$$

$\rho$  étant la masse volumique du liquide,  $g$  l'accélération de la pesanteur, et  $z$  la distance au pied de l'échantillon selon la direction de l'accélération de la pesanteur.

En utilisant l'expression (2.4), pour la pression capillaire, dans (2.6) il vient :

$$r(z) = \frac{\sigma}{P_g - P_a - \rho \cdot g \cdot z} \quad (2.7)$$

Dans l'expression (2.1) en fonction de  $R$ , on injecte (2.7) :

$$\varepsilon(z) = \frac{2\delta}{R^2} \cdot \frac{\sigma^2}{(P_g - P_a - \rho \cdot g \cdot z)^2} \quad (2.8)$$

Pour  $z = H$ , c'est-à-dire au pied de l'échantillon, on a  $\varepsilon(H) = 2\delta = \varepsilon_c$  et on extrait la pression de Laplace locale :

$$P_g - P_a = \rho \cdot g \cdot H + \sqrt{\frac{2\delta}{\varepsilon_c}} \cdot \frac{\sigma}{R} \quad (2.9)$$

## II.D. Conséquence des pressions : le vieillissement

Les expressions précédentes sont valables pour des mousses en équilibre, dont les volumes de chaque phase restent constants dans le temps. Nous allons voir dans cette partie que des phénomènes de vieillissement génèrent un déséquilibre local.

### II.D.1. Drainage : premières considérations

Le drainage est l'écoulement du liquide dans les bords de Plateau et les nœuds, surtout dû à l'effet de la pesanteur terrestre sur ce liquide. Lors de ce processus, des zones très sèches se créent en haut de l'échantillon et très humides en bas de l'échantillon (figure 2.11).

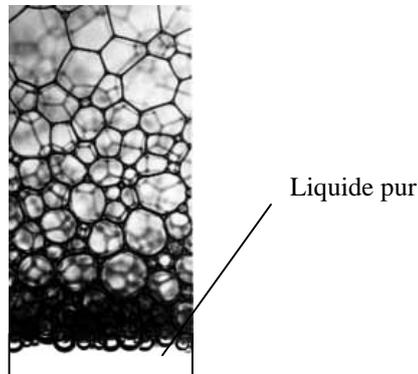


Figure 2.11 : drainage d'une mousse (extraite des notes d'une conférence par D. Durian, 1997)

En comparant les pressions en jeu dans une mousse, on peut prévoir que le drainage prend fin pour certaines conditions. Si toutes les bulles sont identiques, en effet,  $\varepsilon$  contrôle la géométrie des bords de Plateau via  $r$  qui, dans l'expression (2.4), affecte  $P_L$ , menant à un écoulement des zones humides aux zones sèches. Cet écoulement est dit capillaire car il est engendré par la tension de surface. Toujours dans (2.4) on peut voir qu'un tel écoulement se fait des zones de faible  $P_c$  aux zones de forte  $P_c$ . Lorsque les écoulements s'équilibrent, on peut écrire en injectant (2.9) dans (2.8) et en tenant compte de la limite  $\varepsilon(H) = 2\delta = \varepsilon_c$  :

$$\varepsilon(z) = \frac{\varepsilon_c}{\left(1 + \frac{\rho \cdot g \cdot R(H-z)}{\sigma}\right)^2} \quad (2.10)$$

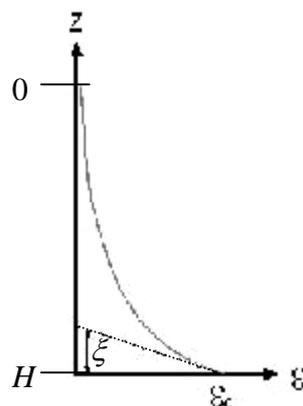


Figure 2.12 : profil de  $\varepsilon$  d'une mousse drainée (extraite des notes d'une conférence par A. Saint-Jalmes, 2006)

Ce résultat est tracé sur la figure 2.12 avec la définition d'une longueur extrapolée sur l'abscisse depuis la pente en  $\varepsilon_c$ , appelée  $\xi$ , représentant la longueur capillaire de la mousse.

On peut déterminer la valeur de  $\xi$  en dérivant l'équation (2.10) :

$$\frac{d\varepsilon}{dz} = \frac{\varepsilon_c \left[ \frac{2\rho \cdot g \cdot R}{\sigma} - \left( \frac{\rho \cdot g \cdot R}{\sigma} \right)^2 (2z - 2H) \right]}{\left( 1 + \frac{\rho \cdot g \cdot R(H - z)}{\sigma} \right)^4} \quad (2.11)$$

et en comparant cette dérivée en  $H$  à la pente en  $\varepsilon_c$ , qui vaut  $\frac{\varepsilon_c}{\xi}$ , il vient :

$$\xi = \frac{\sigma}{2\rho \cdot g \cdot R} \quad (2.12)$$

Physiquement, il s'agit de la hauteur le long de laquelle une remontée capillaire est possible.

Examinons maintenant le cas où  $\varepsilon$  est maintenue constante dans l'échantillon et où les bulles sont de différentes tailles. L'écoulement capillaire se fait alors des zones de grandes bulles aux zones de petites bulles. Pour s'en convaincre on peut comparer les longueurs capillaires pour différents  $R$  ou bien se servir de l'expression (2.4) en se rappelant que l'écoulement a lieu des zones de faible  $P_c$  aux zones de forte  $P_c$ .

### II.D.2. Le mûrissement

La considération de la taille des bulles nous amène au deuxième phénomène générant un déséquilibre dans les mousses. Il s'agit de l'échange de gaz entre bulles par diffusion. La loi de Laplace (2.2) montre en effet que des bulles de tailles différentes possèdent des pressions internes  $P_g$  différentes, d'autant plus grandes que les tailles sont petites. Ce gradient de pression va engendrer un écoulement gazeux des petites vers les grandes bulles. Ainsi, les petites bulles tendent à disparaître au profit des grandes au cours du temps. Ce phénomène est appelé mûrissement en analogie avec la croissance de grains cristallins, mais on trouve aussi les termes vieillissement ou encore disproportionnement.

Pour le quantifier, von Neumann (Weaire et Hutzler<sup>[2]</sup>), pour le cas des mousses sèches bidimensionnelles (2D), a énoncé une loi uniquement basée sur la topologie, décrivant l'évolution de l'aire,  $A_n$ , d'une bulle ayant  $n$  côtés :

$$\frac{dA_n}{dt} = D \cdot (n - 6) \quad (2.13)$$

où  $D$  est un coefficient de diffusion effectif, proportionnel à la perméabilité des films liquides. Pour les mousses 3D, une loi de ce type a été proposée par Mullins<sup>[2]</sup>, puis Hilgenfeldt et al.<sup>[1]</sup>.

$$V_F^{-1/3} \frac{dV_F}{dt} = D' (\alpha.F^{1/2} - \beta) \quad (2.14)$$

qui est la forme asymptotique pour  $F \gg 1$ , et où  $V_F$  est le volume d'une bulle de  $F$  faces,  $D'$  est un coefficient de diffusion effectif,  $\alpha$  et  $\beta$  sont des constantes numériques.

Dans les deux cas, on peut remarquer que, par intégration et re-dimensionnement, le rayon d'une bulle  $R$  évolue comme  $\sqrt{t}$ , ce qui a été vérifié expérimentalement et numériquement pour des mousses bidimensionnelles et tridimensionnelles. Mullins<sup>[1]</sup> a démontré que cette loi pouvait s'écrire en quantités moyennes, pour tout mûrissement de grains ou de particules :

$$\bar{R}^2 - \bar{R}_0^2 \propto t \quad (2.15)$$

À noter qu'il faut soustraire  $t_0$  au second membre si l'instant initial est différent de 0.

Cette forme donne bien la même loi d'échelle pour  $R$  aux temps longs, pour lesquels on peut parler d'autosimilarité par invariance d'échelle, prouvée récemment par Thomas et al.<sup>[1]</sup>

Cependant, dans les approches ci-dessus, un seul paramètre, englobant toutes les propriétés de diffusion du gaz, est considéré. Hilgenfeldt et al.<sup>[2]</sup>, dans une étude à la fois expérimentale et théorique où l'influence du mûrissement sur le drainage est testée, caractérisent le mûrissement par un temps  $t_c$  que l'on peut écrire :

$$t_c = \frac{h.\bar{R}_0^2}{4.K_{geo}.K_{gaz}.f(\varepsilon).\sigma} \quad (2.16)$$

où  $h$  est l'épaisseur du film liquide,  $K_{geo}$  est une constante géométrique fonction de  $\varepsilon$ ,  $K_{gaz} = D_{gaz}.He.V_m$  avec  $D_{gaz}$  le coefficient de diffusion,  $He$  la constante de Henry et  $V_m$  le volume molaire idéal du gaz concerné. Enfin,  $f(\varepsilon) \approx (1 - 1,52.\varepsilon^{1/2})^2 \quad \forall \varepsilon \leq 0,2$ .

Cette relation permet de comprendre plus précisément les causes physiques du mûrissement, voyons maintenant ses conséquences.

### II.D.2.a. Réarrangement T1

Considérons la figure 2.13, où le bord de Plateau entre les bulles 1 et 3 diminue de longueur, par mûrissement –ou, nous le verrons aussi, par sollicitation extérieure– Quand il disparaît, une situation instable, violant les lois de Plateau, a lieu. Un nouveau bord de Plateau se crée spontanément pour revenir à l'équilibre. Durant ce processus, les bulles initialement voisines se retrouvent séparées et réciproquement. Notons qu'il est possible mais moins fréquent que le nouveau bord de Plateau soit le même que l'ancien.

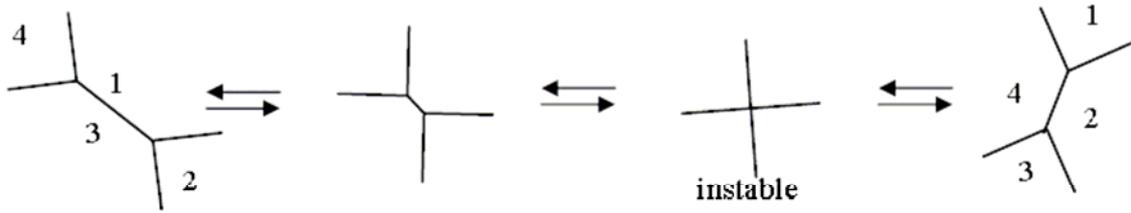


Figure 2.13 : processus T1 (extraite de Labiausse<sup>[1]</sup>, 2004)

### II.D.2.b. Réarrangement T2

Ce réarrangement est uniquement lié au mûrissement, puisqu'il s'agit de la recombinaison d'un bord de Plateau tétraédrique (nœud) lors de la disparition d'une bulle à l'intérieur d'une mousse (figure 2.14).

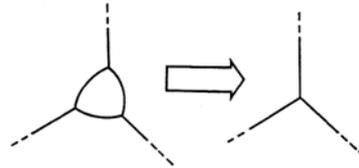


Figure 2.14 : processus T2 (extraite de Labiausse<sup>[1]</sup>, 2004)

## II.E. Théorie du drainage

Historiquement, Leonard et Lemlich<sup>[1]</sup> posent la théorie de base dès 1965 mais il faut attendre 1987 avec Goldfarb et al.<sup>[1]</sup> pour avoir une équation complètement explicitée pour le drainage forcé –injection de liquide dans la mousse– Dans ce cas, on observe une onde solitaire, c'est-à-dire une onde de profil constant, se propageant dans la mousse, Verbist et al.<sup>[1]</sup> ont proposé en 1994 une démarche présentée par la suite comme le modèle du Trinity College. En 1999, Koehler et al.<sup>[2]</sup> ont amélioré le modèle de base en y incluant les effets dans les nœuds joignant les bords de Plateau, ce que je présenterai comme le modèle de Harvard.

### II.E.1. Modèle du Trinity College

La première étape consiste à considérer l'écoulement ayant lieu dans les bords de Plateau. Dans ce modèle, il est supposé de type Poiseuille. Le résultat pour un tube se démontre de la façon suivante : soit un liquide de viscosité  $\mu$  s'écoulant dans un tube de rayon

R, de section transversale  $S$ , et de longueur dirigée horizontalement selon  $\underline{e}$ . Le liquide est soumis à son poids  $\rho \cdot \underline{g}$  et à un gradient de pression  $\underline{grad} P$  que l'on associe dans un gradient de pression efficace par unité de longueur, noté  $\underline{G}$ . En projection sur  $\underline{e}$  on a la composante  $\underline{G} = (\underline{grad} P - \rho \cdot \underline{g})$  et l'équation de Navier-Stokes s'écrit  $\mu \Delta U - G = 0$  en négligeant l'inertie, avec une condition de vitesse horizontale nulle en paroi. Cette vitesse peut ainsi s'écrire :

$$U(r) = - \frac{(R^2 - r^2)}{4\mu} G$$

Ce que l'on moyenne sur tout le tube pour trouver :

$$U_m = \frac{1}{\pi R^2} \int_0^R 2\pi \cdot r \cdot u(r) \cdot dr = - \frac{S}{8\pi\mu} G \quad (2.17)$$

Pour un bord de Plateau, la section est changée, égale à  $A_{bdP}$ , ce qui, étant donnée la linéarité du problème, modifie simplement la proportionnalité entre  $U_m$  et  $G$ . Ce résultat s'écrit donc sous la même forme que (2.17) :

$$U_m = - \frac{A_{bdP}}{f \cdot \mu} G \quad (2.18)$$

Verbist et al.<sup>[1]</sup> donnent une valeur de  $f$  égale à 50. Une simulation tirée du rapport d'un Projet Scientifique Collectif par Bail et al.<sup>[1]</sup> donne 49.

Ensuite, on se place dans le référentiel d'un volume élémentaire de mousse  $\delta V$  dans lequel l'orientation des bords de Plateau est considérée aléatoire (figure 2.15). En toute généralité on peut définir les composantes de  $\underline{G}$  dans ce repère pour un bord de Plateau, avec  $g$  dirigée dans le sens contraire à l'axe  $z$  :

$$\begin{aligned} \underline{G} = & (\cos^2 \varphi \cdot \cos^2 \theta \cdot \frac{dP}{dx} + \rho \cdot g \cdot \cos \varphi \cdot \cos \theta \cdot \sin \theta) \cdot \underline{e}_x \\ & + (\sin^2 \varphi \cdot \cos^2 \theta \cdot \frac{dP}{dy} + \rho \cdot g \cdot \sin \varphi \cdot \cos \theta \cdot \sin \theta) \cdot \underline{e}_y \\ & + (\sin^2 \theta \cdot \frac{dP}{dz} + \rho \cdot g \cdot \sin^2 \theta) \cdot \underline{e}_z \end{aligned}$$

Ce qui se moyenne sur  $\delta V$  par :

$$\int_0^{\pi/2} \int_0^{2\pi} \underline{G} \cdot \cos \theta \cdot d\varphi \cdot d\theta = \frac{1}{3} \underline{grad} P - \frac{1}{3} \rho \cdot \underline{g} \quad (2.19)$$

On peut réécrire (2.18) dans  $\delta V$  en prenant  $\nabla P$  comme gradient de pression moyen :

$$U_m = \frac{A_{bdP}}{3 \cdot f \cdot \mu} (\rho \cdot \underline{g} - \nabla P) \quad (2.20)$$

En utilisant les relations géométriques (2.1), uniquement valables pour une mousse sèche :

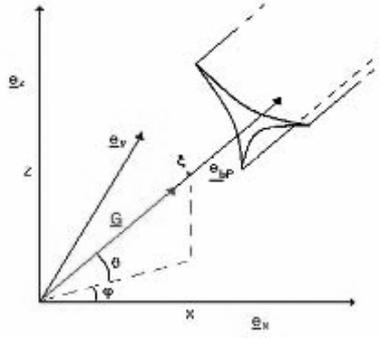


Figure 2.15 : référentiel lié à un volume de mousse (extraite de Bail et al.<sup>[1]</sup>, 2005)

$$U_m = \frac{l^2 \cdot C_{bdP}}{3 \cdot f \cdot \mu \cdot \delta} \varepsilon \cdot (\rho \cdot g - \nabla P) \quad (2.21)$$

D'autre part, nous connaissons l'expression de la pression capillaire (2.4) à laquelle nous appliquons les relations géométriques (2.1) :

$$\nabla P = -\frac{\sigma \sqrt{\delta}}{l} \nabla \left( \frac{1}{\sqrt{\varepsilon}} \right) = \frac{\sigma \sqrt{\delta}}{2l} \varepsilon^{-3/2} \cdot \nabla \varepsilon \quad (2.22)$$

En utilisant (2.22) dans (2.21), il vient :

$$U_m = \frac{l^2 \cdot C_{bdP}}{3 \cdot f \cdot \mu \cdot \delta} \left( \varepsilon \cdot \rho \cdot g - \frac{\sigma \sqrt{\delta}}{2l} \frac{1}{\sqrt{\varepsilon}} \nabla \varepsilon \right) \quad (2.23)$$

Et l'équation de continuité s'écrit :

$$\frac{\partial \varepsilon}{\partial t} + \nabla \cdot (\varepsilon \cdot U_m) = 0 \quad (2.24)$$

Appliquée à (2.23) elle devient l'équation de drainage :

$$\frac{\partial \varepsilon}{\partial t} + \frac{K_r}{\mu} \nabla \cdot \left( l^2 \rho \cdot g \cdot \varepsilon^2 - \frac{l \sigma \sqrt{\delta}}{2} \sqrt{\varepsilon} \cdot \nabla \varepsilon \right) = 0 \quad (2.25)$$

où  $K_r = \frac{C_{bdP}}{3 \cdot f \cdot \delta}$  est une perméabilité, classiquement adimensionnée pour les mousses.

## II.E.2. Modèle de Harvard

Pour ce modèle, l'écoulement dans les bords de Plateau est supposé du type bouchon, c'est-à-dire sans dissipation le long des bords de Plateau, celle-ci ayant uniquement lieu dans les nœuds. L'élément géométrique considéré est un bord de Plateau terminé par un nœud à ses deux extrémités. Or, chaque nœud est commun à quatre bords de Plateau.

Seule la moitié d'un nœud est donc incluse dans cet élément (de volume total *géo*).

L'équilibre, d'une part, du travail dû aux forces de pression et à la gravité, et d'autre part, de la dissipation visqueuse, en écoulement permanent et sans termes inertiels, donne :

$$\int_{géo} \underline{U} \cdot (\underline{\rho \cdot g} - \underline{grad P}) dV + \int_{1/2 \text{ nœud}} \underline{U} \cdot \underline{\mu \Delta U} \cdot dV = 0 \quad (2.26)$$

En utilisant les relations de géométrie (2.1) avec les hypothèses associées, on calcule :

$$\int_{géo} \underline{U} \cdot (\underline{\rho \cdot g} - \underline{grad P}) dV \approx C_{bdP} \cdot r^2 \cdot l \cdot \underline{U}_m \cdot (\underline{\rho \cdot g} - \underline{grad P}) \quad (2.27)$$

Pour le deuxième membre, chaque terme est adimensionné :

$$\int_{1/2 \text{ nœud}} \underline{U} \cdot \underline{\mu \Delta U} \cdot dV = \mu \cdot U_m^2 \cdot r \int_{1/2 \text{ nœud}} \left( \frac{\underline{U}}{U_m} \right) \cdot r^2 \Delta \left( \frac{\underline{U}}{U_m} \right) \cdot \frac{dV}{r^3} = -\mu \cdot U_m^2 \cdot r \cdot I \quad (2.28)$$

avec I que l'on peut réécrire comme une intégrale adimensionnelle strictement supérieure à 0 :

$$I = - \int_{1/2 \text{ nœud}} \overline{\underline{U}} \cdot \overline{\underline{\Delta U}} \cdot d\overline{V} \quad (2.29)$$

Le calcul analytique de I n'est pas possible et seules quelques valeurs issues de simulations numériques, dans des cas précis, sont données dans la littérature Cox et al.<sup>[1]</sup>.

De (2.27) et (2.28) et pour des bords de Plateau aléatoirement orientés (cf. 2.19) :

$$\frac{1}{3} (\underline{\rho \cdot g} - \nabla P) = \frac{I}{C_{bdP}} \frac{\mu}{r \cdot l} U_m \quad (2.30)$$

En remplaçant *r* dans (2.30) par les grandeurs géométriques issues de (2.1) :

$$U_m = \frac{l^2 \cdot C_{bdP}}{3 \cdot I \cdot \mu \cdot \sqrt{\delta}} \sqrt{\varepsilon} \cdot (\underline{\rho \cdot g} - \nabla P) \quad (2.31)$$

Ce qui est une loi de Darcy, de la même forme que celle trouvée au Trinity College en (2.21).

Suivent exactement les mêmes étapes que (2.22) à (2.24) pour aboutir à :

$$\boxed{\frac{\partial \varepsilon}{\partial t} + \frac{K_m}{\mu} \nabla \cdot \left( l^2 \underline{\rho \cdot g} \cdot \varepsilon^{3/2} - \frac{l \sigma \sqrt{\delta}}{2} \nabla \varepsilon \right) = 0} \quad (2.32)$$

où  $K_m = \frac{C_{bdP}}{3 \cdot I \cdot \sqrt{\delta}}$  est une autre perméabilité, classiquement adimensionnée pour les mousses.

### II.E.3. Un modèle généralisé

Un "heureux" artéfact expérimental est en fait à l'origine des deux cas de l'équation de drainage détaillés plus haut. Chaque laboratoire a en effet réalisé des expériences basées sur

l'observation de la vitesse de propagation d'un front de liquide forcé dans une mousse à un certain débit. En faisant varier ce dernier, chacun pouvait tester les prédictions théoriques. Or, les résultats obtenus par les deux groupes vérifiaient bien les deux lois. Durand et al.<sup>[2]</sup> pensent élucider ce mystère dans un article où ils montrent que ces résultats sont conciliables...en tenant compte du tensioactif utilisé ! La viscosité de cisaillement de surface –qui sera définie plus tard– est ainsi évoquée, dont de faibles valeurs conduisent à un écoulement bouchon et de fortes à un écoulement de Poiseuille. Cet événement fut en quelque sorte –dans une communauté composée majoritairement de physiciens– la prise de conscience du rôle important de la physico-chimie dans les phénomènes se manifestant dans les mousses. Aujourd'hui, de nombreux auteurs (Saint-Jalmes ; Graner ; Denkov), s'étant récemment repenchés sur la question, pensent que les deux comportements trouvés sont en vérité représentatifs de différentes tailles de bulles, et non des tensioactifs aux interfaces, nous verrons pourquoi ceci est possible par la suite.

Les deux équations sont historiquement présentées comme le cas où la dissipation a lieu dans les bords de Plateau, et le cas où elle a lieu dans les nœuds. Je les différentierai comme le cas des interfaces rigides et le cas des interfaces mobiles, et en les généralisant :

$$\frac{\partial \varepsilon}{\partial t} + \frac{K}{\mu} \nabla \cdot \left( l^2 \rho \cdot g \cdot \varepsilon^{(3/2+r)} - \frac{l \sigma \sqrt{\delta}}{2} \varepsilon^r \cdot \nabla \varepsilon \right) = 0 \quad (2.33)$$

où  $K$  est une perméabilité adimensionnelle et  $r$  un exposant dépendant de la rigidité des interfaces et valant 0,5 pour les interfaces rigides et 0 pour les interfaces mobiles.

### II.E.3.a. Explicitement des perméabilités

Les équations de drainage précédemment établies possèdent chacune une perméabilité propre dont on voudrait connaître la valeur. Pour les interfaces rigides, elle est calculable directement puisque l'écoulement de Poiseuille est quantifiable. Une application numérique de (2.25) donne la valeur  $K_r^0 = 6,4 \cdot 10^{-3}$ . Par contre, dans le cas des interfaces mobiles, seules les simulations numériques et les travaux expérimentaux peuvent lever l'indétermination de  $I$  dans (2.29). Dans les cas intermédiaires,  $K$  n'est pas constante, mais varie avec les propriétés interfaciales. Leonard et Lemlich<sup>[1]</sup> ont ainsi introduit la mobilité de surface  $M$ , telle que :

$$M = \frac{\mu \cdot r}{\mu_s} \quad (2.34)$$

où  $\mu_s$  est la viscosité de cisaillement de surface, définie en III.B.4.

En injectant dans cette définition le rayon de courbure d'un bord de Plateau issu de (2.1) :

$$M = \frac{\sqrt{\varepsilon} l}{\sqrt{\delta}} \frac{\mu}{\mu_s} = \frac{R\sqrt{\varepsilon}}{\sqrt{2}\sqrt{\delta}} \frac{\mu}{\mu_s} \quad (2.35)$$

Ces auteurs considèrent alors un drainage forcé –ajout de liquide à un débit constant dans la mousse– dans un seul bord de Plateau et simulent numériquement le régime où le profil de vitesses est établi. Dans ces conditions, la composante capillaire est nulle et la vitesse moyenne du liquide s'écrit à partir de (2.23), pour des interfaces rigides :

$$U_m = \frac{l^2 \cdot C_{bdP}}{3 \cdot f \cdot \mu \cdot \delta} \varepsilon \cdot \rho \cdot g = K_r \frac{\rho \cdot g \cdot l^2}{\mu} \varepsilon = \left( K_r \frac{\rho \cdot g \cdot l^2}{\mu} \right)^{1/2} (Q/S)^{1/2} \quad (2.36)$$

et à partir de (2.31) pour des interfaces mobiles :

$$U_m = \frac{l^2 \cdot C_{bdP}}{3 \cdot I \cdot \mu \cdot \sqrt{\delta}} \sqrt{\varepsilon} \cdot \rho \cdot g = K_m \frac{\rho \cdot g \cdot l^2}{\mu} \sqrt{\varepsilon} = \left( K_m \frac{\rho \cdot g \cdot l^2}{\mu} \right)^{2/3} (Q/S)^{1/3} \quad (2.37)$$

Pour chaque cas, le troisième terme se déduit du second en vertu de l'équation de conservation du volume injecté  $Q/S = \varepsilon \cdot U_m$  avec  $S$  la section transversale à l'écoulement. Le travail numérique de Lemlich et Leonard<sup>[1]</sup>, pour des interfaces rigides, consiste à relier  $K_r$  et  $M$ . D'autres auteurs ont fait le même travail, toujours pour les interfaces rigides, pour lesquelles la dissipation a lieu dans les bords de Plateau. On peut résumer leurs résultats par :

$$K_r = K_r^0 (1 + aM^d + bM^2 + cM^3) \quad (2.38)$$

Ce sont Desai et Kumar<sup>[1]</sup>, avec  $d = 1$  et  $b$  et  $c$  non nuls, qui ont les premiers proposé cette forme pour ajuster les données de Lemlich et Leonard<sup>[1]</sup>. Koehler et al.<sup>[3 ; 4]</sup> ont calculé analytiquement la solution exacte pour  $U_m$ , qu'on peut approcher avec  $a = 2,1$  et  $b = c = 0$ . Précédemment, Nguyen<sup>[1]</sup> a trouvé par simulations numériques un résultat de la forme :

$$K_r = 0,02 + \frac{0,0655 \cdot Bo^{-0,5}}{0,209 + Bo^{0,628}} \quad (2.39)$$

où  $Bo$  est le nombre de Boussinesq, égal à l'inverse de la mobilité de surface  $M$ . Ce résultat est obtenu pour un seul bord de Plateau. En le moyennant sur une mousse entière et en remplaçant  $Bo$  par  $M^{-1}$ , on obtient :

$$K_r = 0,0067 + \frac{0,0218 \cdot M^{0,5}}{0,209 + M^{-0,628}} \quad (2.40)$$

Saint-Jalmes et al.<sup>[1]</sup> ont ajusté les courbes de Lemlich et Leonard<sup>[1]</sup>, et l'expression de Nguyen<sup>[1]</sup> par la forme (2.38) pour  $b = c = 0$ . Ils trouvent respectivement  $a = 1,55$  ;  $d = 0,75$

et  $a = 2,4$  ;  $d = 1$ , en précisant que ces approximations ne sont valables que pour  $0,01 < M < 10$ . Les auteurs parcourent cette gamme expérimentalement en faisant varier le rayon des bulles et le type de tensioactif. La pente  $\alpha$ , trouvée pour la loi de puissance de  $U_m = f(Q/S)$  leur permet de discriminer le cas des interfaces rigides et mobiles. Toutes les grandeurs de (2.36) et (2.37) étant connues par ailleurs, ils en déduisent  $K_m$  ou  $K_r$ , selon le cas obtenu, qu'ils tracent en fonction de  $M$  (figure 2.16). Ces données confirment la validité des études numériques et analytiques précédemment citées pour  $K_r$ , et donnent les premières mesures de  $K_m$ . Une transition entre le régime des interfaces rigides et celui des interfaces mobiles est montrée, pour  $M$  située entre 0,7 et 4.

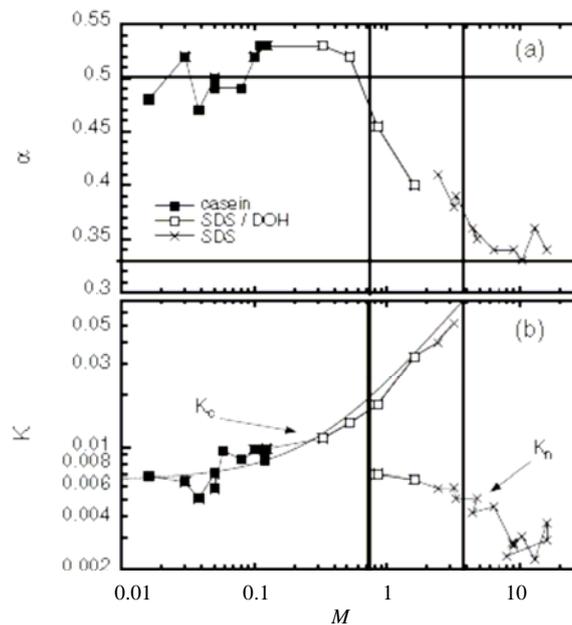


Figure 2.16 : pente  $\alpha$  et perméabilités  $K_c$  et  $K_n$  ( $K_r$  et  $K_m$ ) en fonction de  $M$  (extraite de Saint-Jalmes et al.<sup>[1]</sup>)

Pitois et al.<sup>[1]</sup> ont utilisé l'équation numérique de Nguyen<sup>[1]</sup> pour évaluer la pertinence de leurs mesures expérimentales. Elles consistent à forcer, à débit constant, du liquide dans un bord de Plateau unique, créé par la rencontre de 3 films minces formés sur un cadre, et à mesurer le gradient de pression et la section du bord de Plateau. Les résultats permettent d'extraire des viscosités de cisaillement de surface en utilisant l'équation (2.39). Pour des interfaces mobiles, les viscosités de cisaillement de surface aux petits débits sont anormalement grandes. Pour les interfaces rigides, elles y sont anormalement petites. Ces effets sont attribués à des courants dissipatifs de type Marangoni –générés par un gradient de concentration de surface en tensioactif– dans la zone de transition bord de Plateau / film. Il est cependant montré théoriquement et expérimentalement par Koehler et al.<sup>[3; 4]</sup> que les films minces eux-mêmes ne jouent pas de rôle dans le drainage, du fait de leur faible épaisseur.

En ce qui concerne les effets Marangoni, Durand et Langevin<sup>[3]</sup> ont proposé d'en tenir compte en introduisant une deuxième mobilité de surface  $N$ , dépendant de  $E$ , l'élasticité de Gibbs, liée aux propriétés d'extension des interfaces (cf. III.B.3), et  $D_{eff}$ , un coefficient de diffusion interfacial effectif. Les conditions expérimentales pour que  $N$  devienne prépondérante devant  $M$  n'ont encore jamais été atteintes, mais l'insuffisance de la théorie pour  $M \approx 10^{-3}$  ou les régimes spécifiques de Pitois et al.<sup>[1]</sup> montrent que d'autres éléments, peut-être celui-ci, doivent être pris en compte. Drenckhan et al.<sup>[1]</sup> peuvent mesurer les viscosités de cisaillement de surface sur un bord de Plateau créé par l'écoulement, à débits imposés, de solutions de tensioactifs entre deux plaques de verre. Cette technique donne des mesures correctes, qui ne dépendent pas du débit, contrairement à Pitois et al.<sup>[1]</sup>. Les valeurs trouvées pour ces auteurs seront discutées au cours de la présentation de mes propres résultats.

## II.F. Équation d'imbibition en impesanteur

### II.F.1. Cas de l'imbibition forcée des mousses sèches

Il est possible de résoudre les équations de drainage dans le cas où  $g$  est négligée, c'est-à-dire pour des conditions d'impesanteur. Le terme utilisé devient alors imbibition plutôt que drainage. À partir de l'équation généralisée (2.33), calculée pour les mousses sèches, je vais résoudre le cas de l'imbibition forcée, c'est-à-dire pour une injection de liquide à débit constant dans la mousse. Cox et Verbist<sup>[2]</sup> ont résolu différemment ce cas, ainsi que ceux d'un réservoir de liquide au contact de la mousse et d'un débit pulsé. En impesanteur (2.33) s'écrit :

$$\frac{\partial \varepsilon}{\partial t} = \frac{K l \sigma \sqrt{\delta}}{\mu} \frac{1}{2} \nabla \cdot (\varepsilon^r \cdot \nabla \varepsilon) \quad (2.41.a)$$

avec, au point d'injection du liquide, une condition de conservation du volume  $\frac{Q}{C_{3-d} \cdot p^{d-1}} = \varepsilon \cdot U_m$ . En remplaçant  $U_m$  par sa forme générale, cette condition s'écrit alors :

$$-\frac{K l \sigma \sqrt{\delta}}{\mu} \frac{1}{2} \lim_{p \rightarrow 0} p^{d-1} (\varepsilon^r \cdot \nabla \varepsilon) = \frac{Q}{C_{3-d}} \quad (2.41.b)$$

où  $d$  est la dimension du problème,  $C_{3-d}$  une constante géométrique de dimension  $3-d$ , et  $p$  la variable de position. Il faut ajouter à ces équations les conditions aux limites, soient  $\varepsilon$  nulle au point d'injection au temps initial, et nulle au loin de ce point. J'adimensionne en posant :

$$\tilde{\varepsilon} = \varepsilon \quad \tilde{t} = \frac{t \cdot K \cdot \sigma \cdot \sqrt{\delta}}{\mu \cdot l} \quad \tilde{p} = \frac{p}{l} \quad \tilde{Q} = \frac{Q \cdot \mu}{C_{3-d} \cdot l^{d-1} \cdot K \cdot \sigma \cdot \sqrt{\delta}} \quad (2.42)$$

Le système à résoudre s'écrit alors :

$$\begin{cases} \frac{\partial \tilde{\varepsilon}}{\partial \tilde{t}} = \frac{1}{2} \tilde{\nabla} \cdot (\tilde{\varepsilon}^r \cdot \tilde{\nabla} \tilde{\varepsilon}) \\ -\frac{1}{2} \lim_{\tilde{p} \rightarrow 0} \tilde{p}^{d-1} (\tilde{\varepsilon}^r \cdot \tilde{\nabla} \tilde{\varepsilon}) = \tilde{Q} \end{cases} \quad (2.43)$$

Pour résoudre ce système, il me faut encore poser de nouvelles variables telles que :

$$\tilde{\varepsilon}' = A \tilde{\varepsilon} \quad \tilde{t}' = B \tilde{t} \quad \tilde{Q}' = C \tilde{Q} \quad \tilde{p}' = D \tilde{p} \quad (2.44)$$

Le système devient :

$$\begin{cases} \frac{B}{A} \frac{\partial \tilde{\varepsilon}}{\partial \tilde{t}'} = \frac{1}{2} \frac{D^2}{A^{1+r}} \tilde{\nabla} \cdot (\tilde{\varepsilon}^r \cdot \tilde{\nabla} \tilde{\varepsilon}) \\ -\frac{1}{2} \frac{D^{2-d}}{A^{1+r}} \lim_{\tilde{p}' \rightarrow 0} \tilde{p}'^{d-1} (\tilde{\varepsilon}^r \cdot \tilde{\nabla} \tilde{\varepsilon}) = \frac{1}{C} \tilde{Q}' \end{cases} \quad (2.45)$$

Le système est donc invariant si :

$$\begin{cases} \frac{B}{A} = \frac{D^2}{A^{1+r}} \\ \frac{D^{2-d}}{A^{1+r}} = \frac{1}{C} \end{cases} \quad (2.46)$$

La solution générale du problème est trouvée :  $\tilde{\varepsilon} = \tilde{Q}^w \tilde{t}'^x f\left(\frac{\tilde{p}'}{\tilde{t}'^y \tilde{Q}'^z}\right)$ ,

$w, x, y, z$  étant les exposants calculés en résolvant (2.46), la fonction  $f$  décrivant le profil de  $\varepsilon$  dans l'échantillon. Cette dernière n'a une solution analytique que pour les interfaces mobiles (Cox et Verbist<sup>[2]</sup>, Bail et al.<sup>[1]</sup>), mais celle-ci est asymptotique en  $\tilde{\varepsilon} = 0$ . Elle n'est donc pas exploitable pour évaluer le facteur qu'elle engendre. Pour les interfaces rigides, une simulation de Bail et al.<sup>[1]</sup> permet de connaître  $f$ , finie en  $\tilde{\varepsilon} = 0$ , et qui donne des facteurs de 1,3 et 1,6 pour  $d = 1$  et 2. La fonction  $f$  pour les 2 types d'interface est représentée figure 2.17.

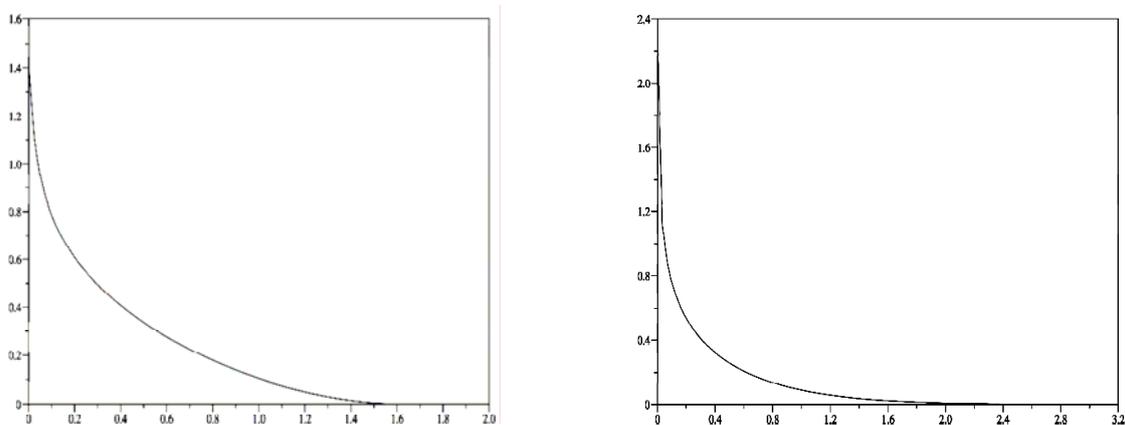


Figure 2.17 : de gauche à droite, fonction  $f$  pour les interfaces rigides et mobiles (extraite de Bail et al.<sup>[1]</sup>)

### II.F.1.a. Cas des interfaces rigides

Dans le cas des interfaces rigides,  $r$  vaut 0,5. En remplaçant A, B, C, D par leurs expressions en (2.44), pour chacune des dimensions du problème, je trouve le terme de gauche qui donne  $w$  et  $x$ , et celui de droite, caractérisant le profil  $f$ , qui donne  $z$  et  $y$  :

**Écoulement unidimensionnel ( $d = 1$ ) :**

$$\tilde{\varepsilon} \sim \tilde{Q}^{4/5} \tilde{t}^{2/5} \qquad \tilde{p} \sim \tilde{Q}^{1/5} \tilde{t}^{3/5} \qquad (2.47)$$

**Écoulement bidimensionnel ( $d = 2$ ) :**

$$\tilde{\varepsilon} \sim \tilde{Q}^{2/3} \qquad \tilde{p} \sim \tilde{Q}^{1/6} \tilde{t}^{1/2} \qquad (2.48)$$

**Écoulement tridimensionnel ( $d = 3$ ) :**

$$\tilde{\varepsilon} \sim \tilde{Q}^{4/7} \tilde{t}^{-2/7} \qquad \tilde{p} \sim \tilde{Q}^{1/7} \tilde{t}^{3/7} \qquad (2.49)$$

Ces résultats sont en accords avec ceux de Cox et Verbist<sup>[2]</sup> pour le cas unidimensionnel. En revanche, ils diffèrent à partir de  $d = 2$ . Un nouveau calcul analytique par Cox<sup>[non publié]</sup>, a finalement confirmé les résultats ci-dessus. Les singularités de la dépendance au temps pour les cas bidimensionnel et tridimensionnel sont trouvées identiques pour  $\tilde{\varepsilon}$ .

### II.F.1.b. Cas des interfaces mobiles

Mais tout l'intérêt de cette méthode vient du fait que l'on peut également traiter simplement le cas des interfaces mobiles. Dans ce cas,  $r$  vaut 0 et il vient :

**Écoulement unidimensionnel ( $d = 1$ ) :**

$$\tilde{\varepsilon} \sim \tilde{Q} \tilde{t}^{1/2} \qquad \tilde{p} \sim \tilde{t}^{1/2} \qquad (2.50)$$

**Écoulement bidimensionnel ( $d = 2$ ) :**

$$\tilde{\varepsilon} \sim \tilde{Q} \qquad \tilde{p} \sim \tilde{t}^{1/2} \qquad (2.51)$$

**Écoulement tridimensionnel ( $d = 3$ ) :**

$$\tilde{\varepsilon} \sim \tilde{Q} \tilde{t}^{-1/2} \qquad \tilde{p} \sim \tilde{t}^{1/2} \qquad (2.52)$$

Ce qui fournit les mêmes résultats que ceux de Cox et Verbist<sup>[2]</sup>.

### II.F.1.c. Signification physique de ces résultats

Pour les interfaces mobiles, on voit très clairement que le régime est diffusif.

Ceci confirme le caractère capillaire de l'imbibition. Pour les interfaces rigides, on est proche de ce régime tout en montrant un caractère lié à la dimension. Pour les deux cas, la dimension considérée influence la dépendance de  $\tilde{\varepsilon}$  avec le temps, ce qu'on peut expliquer comme suit. Pour  $d = 1$ , la fraction volumique de liquide augmente dans le temps à un point donné. Pour  $d = 2$ , elle y reste constante. Pour  $d = 3$ , elle y diminue dans le temps. Ces comportements sont corrélés pour les interfaces rigides puisque l'évolution du front dans la mousse décélère avec la dimension. Par contre, pour les interfaces mobiles, ils ne le sont pas puisque l'évolution du front est toujours la même.

### II.F.2. Cas de l'imbibition forcée des mousses humides

Comme les équations d'imbibition précédentes ne prennent que les bords de Plateau en compte, se limitant donc aux mousses sèches, je me propose de calculer une autre équation de drainage, pour le cas où le liquide n'est contenu que dans les nœuds. J'utilise ainsi le terme du troisième ordre de la relation (2.1), à savoir  $\varepsilon = \delta' \cdot (r/l)^3$ , où  $\delta'$  est une constante géométrique déterminée par simulation numérique par Koehler et al.<sup>[1]</sup> et valant 0,2. Ils calculent également le volume du nœud, par analogie à un arrangement FCC, qui vaut  $V_n = C_n \cdot r^3$ , avec  $C_n = 0,31$ . J'estime la section du nœud à  $S_n = C_n \cdot r^2$ , ce qui est raisonnable dans la mesure où  $C_n > C_{bdP}$ . Enfin, je moyenne les gradients de pression pour toutes les orientations.

**Pour les interfaces rigides**, en considérant un nœud comme un tube de section variable, de moyenne  $S_n$ , on peut utiliser le résultat de Poiseuille (2.17). (2.21) devient donc :

$$U_m = \frac{l^2 \cdot C_n}{24 \cdot \pi \cdot \mu \cdot \delta'^{2/3}} \varepsilon^{2/3} \cdot (\rho \cdot g - \nabla P) \quad (2.53)$$

et l'expression de la pression capillaire (2.22) change en :

$$\nabla P = - \frac{\sigma \cdot \delta'^{1/3}}{l} \nabla \left( \frac{1}{\varepsilon^{1/3}} \right) = \frac{\sigma \cdot \delta'^{1/3}}{3 \cdot l} \varepsilon^{-4/3} \cdot \nabla \varepsilon \quad (2.54)$$

et l'équation de drainage en découlant est :

$$\boxed{\frac{\partial \varepsilon}{\partial t} + \frac{C_n}{24 \cdot \pi \cdot \mu \cdot \delta'^{2/3}} \nabla \cdot \left( l^2 \rho \cdot g \cdot \varepsilon^{5/3} - \frac{l \cdot \sigma \cdot \delta'^{1/3}}{3} \varepsilon^{1/3} \cdot \nabla \varepsilon \right) = 0} \quad (2.55)$$

**Pour les interfaces mobiles**, le liquide s'écoulant dans les nœuds, (2.27) devient :

$$\int_{géo} \underline{U} \cdot (\underline{\rho \cdot g} - \underline{grad P}) dV \approx C_n \cdot r^3 \underline{U}_m \cdot (\underline{\rho \cdot g} - \underline{grad P}) \quad (2.56)$$

Et par suite (2.31) devient :

$$\frac{1}{3}(\rho \cdot g - \nabla P) = \frac{I}{C_n} \frac{\mu}{r^2} U_m \quad (2.57)$$

et j'obtiens finalement l'équation de drainage suivante :

$$\boxed{\frac{\partial \varepsilon}{\partial t} + \frac{C_n}{3 \cdot I \cdot \mu \cdot \delta'^{2/3}} \nabla \cdot \left( l^2 \rho \cdot g \cdot \varepsilon^{5/3} - \frac{l \cdot \sigma \cdot \delta'^{1/3}}{3} \varepsilon^{1/3} \cdot \nabla \varepsilon \right) = 0} \quad (2.58)$$

Remarquons que seule la perméabilité change dans ces deux nouvelles équations de drainage. Les prévisions pour les lois d'échelle de l'imbibition vont donc être les mêmes, quelles que soient les conditions aux interfaces. En reprenant l'analyse en *II.F.1*, je trouve :

**Écoulement unidimensionnel ( $d = 1$ ) :**

$$\tilde{\varepsilon} \sim \tilde{Q}^{6/7} \tilde{t}^{3/7} \quad \tilde{p} \sim \tilde{Q}^{1/7} \tilde{t}^{4/7} \quad (2.59)$$

**Écoulement bidimensionnel ( $d = 2$ ) :**

$$\tilde{\varepsilon} \sim \tilde{Q}^{3/4} \quad \tilde{p} \sim \tilde{Q}^{1/8} \tilde{t}^{1/2} \quad (2.60)$$

**Écoulement tridimensionnel ( $d = 3$ ) :**

$$\tilde{\varepsilon} \sim \tilde{Q}^{2/3} \tilde{t}^{-1/3} \quad \tilde{p} \sim \tilde{Q}^{1/9} \tilde{t}^{4/9} \quad (2.61)$$

Ces prédictions ressemblent à celles obtenues dans le cas des interfaces rigides pour le liquide uniquement contenu dans les bords de Plateau. On y retrouve le comportement de diminution locale de la fraction volumique de liquide dans le temps. Cependant, le fait de trouver une seule équation, à la perméabilité près, est en accord avec l'hypothèse que seuls les nœuds contiennent du liquide, si bien qu'aucun écoulement dans les bords de Plateau ne peut occasionner une transition de régime en fonction de la mobilité de surface.

*Mais la simplicité de la nature ne doit pas toujours  
se mesurer par celle de nos conceptions*

Pierre-Simon de Laplace

# III. Méthodes expérimentales

## III.A. Généralités sur les modes de sollicitation

Toute propriété physique provient d'une mesure concrète ou abstraite, à la comparaison à une référence. Cette mesure peut se faire sans sollicitation extérieure au système étudié, par exemple la mesure d'une distance par observation. Mais elle peut aussi nécessiter une sollicitation, par exemple la mesure d'une masse équilibrée par un mécanisme quelconque. Mes mesures concernent uniquement la deuxième catégorie.

Il existe de nombreuses manières de solliciter un système, selon les propriétés que l'on veut en tirer. Les classes de sollicitations sont liées à des disciplines et sont, entre autres, mécaniques, électromagnétiques, chimiques, physiologiques, linguistiques...

Dans mon domaine, se limitant aux trois premières citées, une distinction doit être faite entre les propriétés mesurées en mode continu et en mode oscillatoire.

Le premier mode consiste à appliquer une sollicitation constante dans le temps, et, en général, de relever une réponse établie du système, c'est-à-dire une réponse également constante dans le temps.

Le second mode consiste à appliquer une sollicitation –le plus souvent– sinusoïdale dans le temps, mesure que l'on appelle oscillatoire –ou dynamique– Prenons une sollicitation  $s$  que nous faisons varier dans le temps comme :

$$s = \hat{s} \cdot \sin(\omega.t) \quad (3.1)$$

où  $\hat{s}$  est la sollicitation maximale et  $\omega$  la pulsation.

En toute généralité, la réponse  $r$  sera de la forme :

$$r = \hat{r} \cdot \sin(\omega.t + \delta) \quad (3.2)$$

où  $\hat{r}$  est la réponse maximale et  $\delta$  le déphasage ou angle de perte.

Cette réponse est alors traitée en nombres complexes en supposant une proportionnalité entre sollicitation et réponse de la forme  $r^* = c^* \cdot s^*$  soit :

$$c^* = \frac{r^*}{s^*} = c' + i.c'' = \frac{\hat{r} \exp(i(\omega.t + \delta))}{\hat{s} \exp(i\omega.t)} = \frac{\hat{r}}{\hat{s}} (\cos \delta + i \sin \delta) \quad (3.3)$$

sachant que  $\exp(i\omega.t) = \cos(\omega.t) + i \sin(\omega.t)$  et quelques formules de trigonométrie.

En identifiant les membres de (3.3) on déduit que  $c' = \frac{\hat{r}}{\hat{s}} \cos \delta$  et  $c'' = \frac{\hat{r}}{\hat{s}} \sin \delta$  (3.4)

En pratique les appareils de mesure déterminent  $\delta$  à partir des deux sinusoides, et  $\hat{r}$  à partir du signal de la réponse,  $\hat{s}$  étant connue, puisque consigne de l'expérimentateur.

## III.B. Propriétés interfaciales

### III.B.1. Mesure de la tension de surface

De nombreuses méthodes permettent de mesurer la tension de surface à une interface liquide / gaz. Parmi celles-ci figurent celles de Wilhelmy, de la goutte montante ou pendante, de Jurin ou des ondes capillaires. Je ne vais décrire ici que les deux premières. Pour plus de développements on se référera à de Gennes et al.<sup>[1]</sup>.

#### III.B.1.a. Méthode de Wilhelmy

Cette méthode consiste à équilibrer une force quasi-statique d'arrachement d'un objet à une interface liquide / air, similairement à l'expérience de pensée présentée en II.C.1.

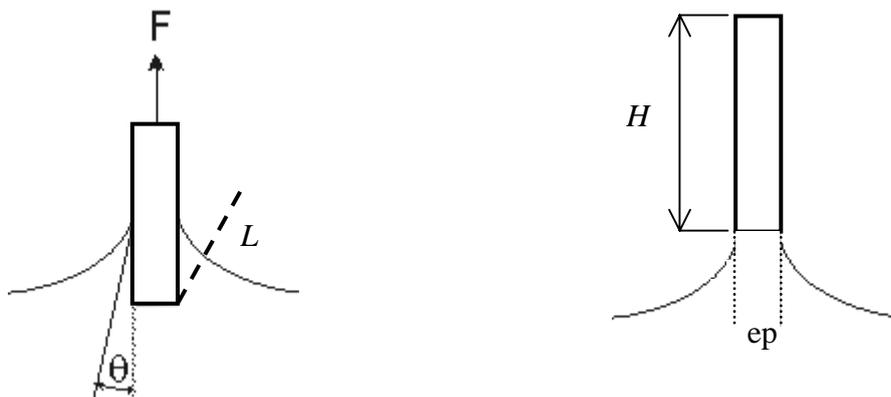


Figure 3.1 : méthode de Wilhelmy pour déterminer la tension de surface ; à droite position idéale de travail

La tension de surface se déduit de l'égalité suivante :

$$F = \sigma.p.\cos\theta \quad (3.5)$$

p étant le périmètre en contact triple liquide / gaz / solide. Il est dépendant de la forme du solide que l'on extrait de l'interface liquide / gaz, qui est souvent un cylindre ou un parallélépipède mince de dimensions  $H > L \gg ep$  (figure 3.1).

En pratique, il est plus simple de venir poser la surface inférieure du solide –qui doit être minimalisée– sur le liquide (figure 3.1 à droite) et de mesurer la force de tirage de l’interface sur le solide, car on s’affranchi alors de l’angle  $\theta$  formé au point triple. Le choix du solide est aussi primordial pour réduire l’angle  $\theta$ . Certains utilisent le platine, de très grande tension de surface solide / liquide, mais les impuretés s’y adsorbent facilement et peuvent changer  $\theta$ . J’utilise pour ma part des bouts de papier poreux fournis par la société Nima avec leur appareillage (Surface Pressure Sensor PS4), qui se saturent de la solution étudiée par capillarité, ce qui fait tendre l’angle  $\theta$  vers 0. De plus, leur poids est négligeable. Un logiciel enregistre la tension de surface calculée en fonction du temps déroulé depuis le contact du papier préalablement imbibé de liquide.

### III.B.1.b. Méthode de la goutte montante

Il est plus courant de travailler avec une goutte pendante, seulement, pour une interface liquide / gaz, les perturbations extérieures peuvent être gênantes. Je vais présenter l’appareillage –commercial, vendu par I.T.CONCEPT– pour une goutte montante.

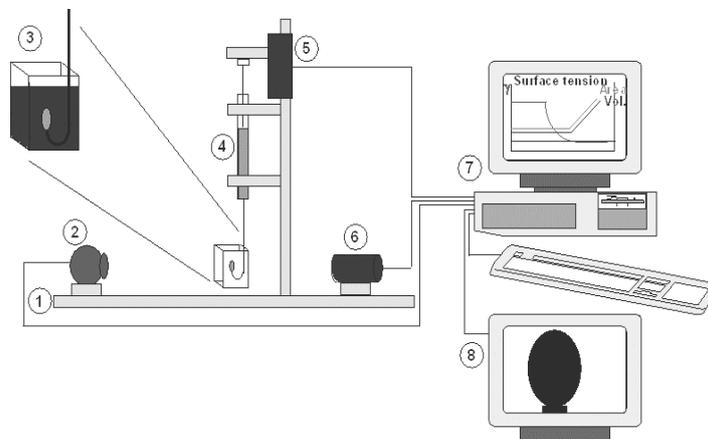


Figure 3.2 : mesure de la tension de surface par analyse d’une goutte montante (documentation I.T.CONCEPT)

Sur un banc **1** sont placées une source lumineuse uniforme **2** et une caméra CCD munie d’un objectif **6**. Par le biais d’un moteur **5** le piston de la seringue **4** est actionné pour former une bulle de volume contrôlé à l’intérieur d’une cuve **3** contenant la solution de tensioactif. Dans le cas de la goutte montante, l’aiguille est recourbée vers le haut. L’image en transmission de la bulle est visualisée sur un moniteur **8** et analysée par un logiciel informatique **7** qui mesure le volume, en  $\mu L$ , la surface projetée, en  $mm^2$ , et des paramètres géométriques (figure 3.2).

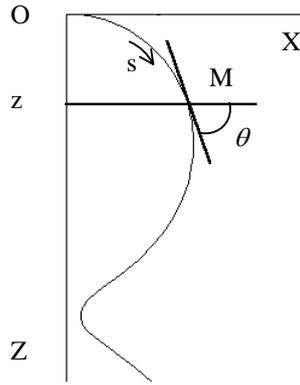


Figure 3.3 : la moitié de l'image analysée par le logiciel de goutte montante (documentation I.T.CONCEPT)

À partir de l'équation de Laplace donnée en II.C.3 pour une seule interface –le facteur 2 disparaît– on remarque qu'au sommet de la bulle  $R_1 = R_2 = R_s$ . En ce point, on peut écrire :

$$P_g - P_a = 2 \frac{\sigma}{R_s} \quad (3.6)$$

D'autre part, la poussée d'Archimède  $F_A$  agit également, telle que :

$$F_A = m \cdot g = V \cdot \Delta\rho \cdot g \quad (3.7)$$

avec  $\Delta\rho$  le gradient des masses volumiques des deux phases.

En équilibrant la pression de Laplace générale avec la pression (3.6) et celle engendrée par (3.7)  $-\Delta\rho \cdot g \cdot z$  dans un système de coordonnées curviligne où  $s$  décrit la distance curviligne à l'origine –placée au sommet de la bulle– on obtient pour tout point M :

$$\begin{cases} \frac{dx}{ds} = \cos \theta \\ \frac{dz}{ds} = \sin \theta \\ \frac{d\theta}{ds} = \frac{2}{R_s} - \frac{\sin \theta}{x} - \frac{\Delta\rho \cdot g}{\sigma} z \end{cases} \quad (3.8)$$

En remarquant que  $\frac{d\theta}{ds} + \frac{\sin \theta}{x} = \frac{d\theta}{dx} \frac{dx}{ds} + \frac{\sin \theta}{x} = \frac{1}{x} \frac{d(x \sin \theta)}{dx}$  on réécrit la dernière équation :

$$\frac{1}{x} \frac{d(x \sin \theta)}{dx} = \frac{2}{R_s} - \frac{\Delta\rho \cdot g}{\sigma} z \quad (3.9)$$

où les inconnues géométriques sont mesurées par régression mathématique et  $\sigma$  déduite.

Cette méthode est très précise puisqu'elle analyse l'ensemble des points du contour de la bulle. Notons qu'une méthode développée par Fordham<sup>[1]</sup>, basée sur les mêmes équations, permet de s'affranchir de la mesure de  $\theta$ , principale source d'erreur dans l'analyse d'images, mais ne considérant que des dimensions moyennes, sans tenir compte du contour.

### III.B.2. Tension de surface dynamique

Les deux méthodes précédemment décrites permettent de mesurer l'évolution de la tension de surface dans le temps, avec une résolution de l'ordre de la seconde. Dans les premiers instants, elle dépend de la cinétique d'adsorption (Adamson<sup>[1]</sup>). Prenons comme tensioactif le SDS, à concentration fixée –les tensioactifs sont décrits dans le chapitre suivant–

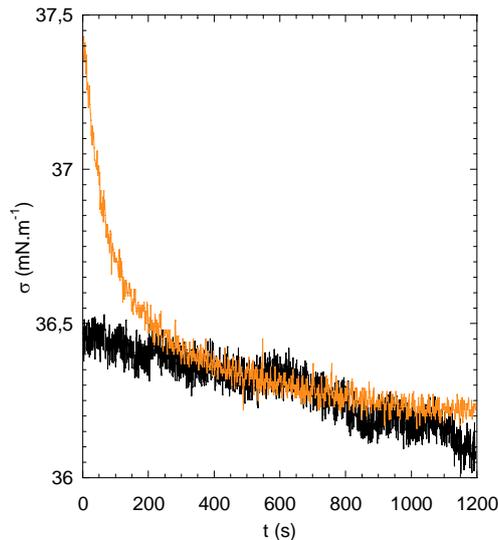


Figure 3.4 : tension de surface au cours du temps pour une solution de SDS, mesurée par les méthodes de Wilhelmy (courbe foncée) et de la goutte montante (courbe claire)

Les deux méthodes donnent des résultats proches pour des temps supérieurs à 200 s (figure 3.4). En dessous, elles divergent certainement à cause des différents modes de création des interfaces. Pour la méthode de Wilhelmy, le liquide, contenu dans une cuve, est soumis à une convection importante, accélérant l'adsorption. Pour la goutte montante, cette convection est sans doute plus limitée. C'est pourquoi on peut voir la fin du processus d'adsorption avec cette dernière méthode, l'essentiel de la décroissance ayant lieu en quelques *ms*, durant lesquelles  $\sigma$  est pratiquement divisée par 2, à partir de  $73 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$  à  $t = 0$ .

Les valeurs données dans cette thèse sont uniquement prélevées à l'équilibre, c'est-à-dire dans la gamme de temps où la variation n'est plus qu'environ 1 %.

### III.B.3. Viscoélasticité d'extension de surface

La goutte montante permet également de mesurer la viscoélasticité interfaciale.

Cette propriété est caractéristique de matériaux dont le comportement n'est ni liquide, ni solide, mais intermédiaire.

La démarche est exactement celle décrite en III.A, avec la relation linéaire entre les nombres complexes suivante :  $\sigma^* = E_s^* \cdot \gamma_s^*$ , où  $\gamma_s = \frac{\hat{A} - A_0}{A_0}$ , déformation de l'interface

d'aires initiale  $A_0$  et maximale  $\hat{A}$ , et  $E_s^*$  module d'extension de surface complexe, dont la partie réelle est appelée module élastique d'extension de surface, noté  $E'_s$ , et la partie imaginaire module visqueux d'extension de surface, noté  $E''_s$  (Miller et al.<sup>[1]</sup>). Plus précisément, le mode de sollicitation est une extension / contraction puisque le volume de gaz oscille autour de sa valeur initiale par ajout –descente du piston– puis par retrait –montée du piston– Certains auteurs parlent plus volontiers de viscosité d'extension de surface, notée  $\eta_s$ ,

que de module visqueux d'extension de surface, reliés par :  $\eta_s = \frac{E''_s}{f}$ ,  $f$  étant la fréquence.

Pour toutes les valeurs données dans cette thèse  $f$  vaut 0,1 Hz. De la même manière que la tension de surface, ces propriétés dépendent de la concentration en tensioactif puisque, par principe, on crée des cycles d'adsorption / désorption. La fréquence et l'amplitude de la déformation peuvent aussi jouer un rôle, mais moindre étant données les faibles valeurs atteintes avec cette méthode. La dépendance est beaucoup plus appréciable avec les ondes capillaires, où la fréquence maximale est de l'ordre de 1 kHz (Langevin<sup>[2]</sup>).

#### III.B.4. Viscoélasticité de cisaillement de surface

La sollicitation de cisaillement est différente de la précédente, avant tout parce qu'elle n'induit pas de changement de l'aire de l'interface, déformant uniquement la monocouche de tensioactifs s'y trouvant. C'est donc une mesure mécanique de leur résistance, alors que l'extension rend surtout compte de l'adsorption-désorption, phénomène physico-chimique.

L'appareillage commercial –ISR1 (Interfacial Shear Rheometer premier du nom), vendu par SINTERFACE– fonctionne en oscillations libres, quand le précédent travaille en oscillations forcées. Le principe est tout à fait similaire au pendule oscillant en torsion, amorti par frottements visqueux, mais pour une interface. Il n'est donc pas surprenant de retrouver un dispositif (figure 3.5) et une théorie semblables (Tschoegl<sup>[1]</sup>).

Le pendule est un cylindre creusé par dessous, dont la couronne extérieure, de rayon  $r_1$ , forme des bords pointus (figure 3.5, détail).

Il est suspendu à un fil de torsion de quelques  $\mu m$  de diamètre, dont la déflexion initiale est contrôlée par un moteur pas-à-pas. La cuve recevant la solution de tensioactif est cylindrique de rayon intérieur  $r_2$ . Le cisaillement a donc lieu sur la distance  $r_2-r_1$ , où un profil de vitesses est généré. L'amortissement au cours du temps est enregistré par un système optique comprenant un mini-laser émettant sur un miroir situé sur l'axe du pendule. Le signal réfléchi est analysé par un capteur optique de position.

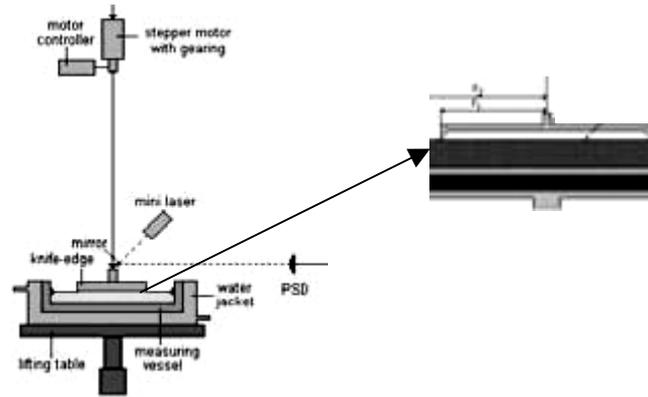


Figure 3.5 : schéma général du dispositif de l'ISRI et détail du pendule (documentation de SINTERFACE)

La théorie s'appuie sur un modèle de contributions visqueuses, élastiques et inertielles associées en parallèle (Krägel et al.<sup>[1]</sup>). L'équation du mouvement angulaire s'écrit :

$$\theta(t) = I_r \ddot{y} + (F_r + \frac{\mu_s}{H_s}) \dot{y} + (E_r + \frac{G'_s}{H_s}) y \quad (3.10)$$

où  $\theta(t)$  est l'angle de stimulation de l'oscillation,  $I_r$  le moment d'inertie du pendule,  $F_r$  la friction du liquide pur utilisé pour la solution de tensioactif,  $H_s$  un paramètre géométrique,  $E_r$  l'élasticité du fil de torsion, et  $y(t)$  l'angle d'oscillation mesuré. Toutes ces valeurs sont connues soit par consigne, soit par calibrage, soit par mesure. Les inconnues sont  $\mu_s$ , viscosité de cisaillement de surface et  $G'_s$ , module élastique de cisaillement de surface. On écrit :

$$y(t) = y_0 \exp(-t/a) \sin(\omega(t-t_0)) + c \quad (3.11)$$

comme solution de (3.10) avec  $a$  le temps de décroissance,  $\omega$  la pulsation,  $t_0$  le temps de retard, et  $c$  le décalage (offset). Ces paramètres sont obtenus par ajustement de la courbe expérimentale par la forme (3.11). Finalement, de (3.10) et (3.11) on peut tirer :

$$a = \frac{2 \cdot I_r}{F_r + \frac{\mu_s}{H_s}} \quad \omega = \left( \frac{E_r + \frac{G'_s}{H_s}}{I_r} - \frac{1}{a^2} \right)^{1/2} \quad (3.12)$$

Du point de vue expérimental, cette méthode est plus difficile à réaliser, les calibrages étant laborieux et le dispositif très sensible aux perturbations extérieures. Cependant, les informations qu'elle apporte ne peuvent pas être mesurées autrement pour ces gammes de fréquence et d'amplitude de déformation. Celles-ci valent respectivement  $0,1 \text{ Hz}$  et  $1^\circ$ . L'impulsion initiale vaut  $7^\circ \cdot s^{-1}$ . L'analyse n'est valable et le mouvement angulaire mesurable que dans la limite des petites déformations. Un trop grand angle de déflexion initial pourrait, dans certains cas, endommager irréversiblement la couche de tensioactifs à l'interface.

Les modules de cisaillement de surface sont très inférieures à ceux d'extension. Plusieurs ordres de grandeur peuvent les séparer. Ils sont généralement exprimés en  $mN \cdot m^{-1}$ , mais on trouve un nombre impressionnant d'unités pour les viscosités de surface. Je donne ici une liste d'unités équivalentes :  $mN \cdot s \cdot m^{-1}$ ,  $dyn \cdot s \cdot cm^{-1}$ ,  $g \cdot s^{-1}$  et  $sP$  (surface Poise).

On peut aussi déterminer les propriétés de cisaillement avec les ondes capillaires planes pour parcourir des fréquences plus importantes  $-0,1$  à  $1 \text{ kHz}$ – (Djabbarah et Wasan<sup>[1]</sup>, Langevin<sup>[2]</sup>), où le module mesuré est en fait la somme des modules d'extension et de cisaillement de surface.

En marge de cette préoccupation de la dépendance à la fréquence de sollicitation, d'autres techniques expérimentales existent pour mesurer  $\mu_s$ . Chacune est basée sur des considérations théoriques solides, cependant les résultats qu'elles apportent sont plutôt dispersés. Ceci pourrait s'expliquer par le fait que le cisaillement de l'interface est réalisée de manières diverses.

Historiquement, la plupart des méthodes reposent sur la réaction de l'interface à des perturbations mécaniques (Kanner et Glass<sup>[1]</sup>), telles celles déjà présentées plus haut. Poskanzer et Goodrich<sup>[2]</sup> gardent ce principe dans un système annulaire leur permettant de cisailer le contour d'une interface liquide / gaz formée dans un cylindre. Ils déduisent  $\mu_s$  du déplacement de marqueurs situés au centre de l'interface. Petkov et al.<sup>[1]</sup> déplacent quant-à-eux une particule sphérique à l'interface liquide / gaz et mesurent le coefficient de traînée, à partir duquel ils peuvent déterminer  $\mu_s$  en résolvant par simulation numérique les équations du problème. Barentin et al.<sup>[1]</sup> suivent les précédents auteurs en utilisant un disque en translation à l'interface liquide / gaz, système pour lequel une solution analytique est calculable. Courty et al.<sup>[1]</sup> poursuivent dans cette voie avec l'utilisation d'une fibre optique souple comme objet ponctuel pour déformer une interface liquide / gaz. En outre, leurs calculs tiennent compte du couplage entre le liquide à l'interface et en volume. Ils rejoignent ainsi Wurlitzer et al.<sup>[1]</sup>, qui trouvent que la dissipation provient de la viscosité volumique du liquide pour  $Bo \ll 1$ .

Expérimentalement, Wurlitzer et al.<sup>[1]</sup> utilisent non seulement des perturbations d'origine mécanique, mais également d'origine thermique pour calculer des coefficients de friction à partir d'une théorie de la relaxation de domaines condensés. Zakri et al.<sup>[1]</sup> travaillent également avec différentes techniques. L'une d'entre elles est similaire à l'ISR1, la mesure de l'amortissement reposant sur un principe identique, le pendule étant remplacé par un flotteur très léger posé à l'interface, lequel est actionné par un champ magnétique. La seconde est l'analyse de la diffraction aux rayons X d'une interface polycristalline. Ils mesurent dans les deux cas un module élastique de cisaillement de surface et trouvent que les résultats peuvent différer de deux ordres de grandeur, la méthode mécanique donnant la plus petite valeur.

Du drainage ou de l'imbibition, il est également possible d'extraire la viscosité de cisaillement, en la traitant comme le seul paramètre ajustable pour décrire des résultats expérimentaux –via la perméabilité qui dépend de  $M$  (cf. II.E.3.a)– C'est ce que font Pitois et al.<sup>[1]</sup> ou Koehler et al.<sup>[4]</sup> pour le drainage dans un bord de Plateau unique. C'est ce que nous ferons également lors de nos mesures de l'imbibition capillaire en micropesanteur. Les valeurs de  $\mu_s$  seront alors comparées à celles trouvées par certains des auteurs cités plus haut.

### III.C. Propriétés volumiques

#### III.C.1. Introduction à la rhéologie volumique

Toutes les propriétés interfaciales décrites dans la partie précédente proviennent d'un traitement analogue aux propriétés volumiques. On ne s'étonnera donc pas de retrouver ici le même vocabulaire. Historiquement, la rhéologie –science des écoulements– a cependant été développée pour comprendre les propriétés de volume des matériaux.

La première trace de cette science peut être attribuée à Sir Isaak Newton (1642-1727). Son idée est de mesurer la résistance à l'écoulement d'un liquide entre deux plaques, dont l'une est animée d'un mouvement de translation à vitesse  $v$  constante (figure 3.6).

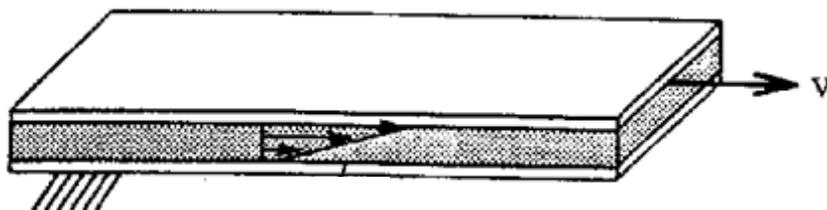


Figure 3.6 : dispositif de Newton pour mesurer la résistance d'un fluide (extraite de Kotovsky et Rosen<sup>[1]</sup>, 1998)

La force de résistance à l'écoulement s'écrit  $Fr = f.v$ , où  $f$  est un coefficient de proportionnalité appelé la fluidité.

Cette description est incomplète puisqu'elle suppose une vitesse uniforme dans le liquide induite par la plaque supérieure. Or, en réalité, l'immobilité de la plaque inférieure implique un profil de vitesses de valeur maximale  $v$  et minimale  $0$ , que l'on représente linéairement en fonction de la distance entre plaques  $e$ . Pour ce type particulier d'expérience, on définit le taux de cisaillement  $\dot{\gamma}$  tel que  $\dot{\gamma} = \frac{v}{e}$  (pour le cas général voir Oswald<sup>[1]</sup>).

De plus, la mesure d'une force est imprécise, puisque ponctuelle, alors que le liquide est en contact avec des surfaces. Il vaut donc mieux définir une pression. Mais ce terme n'est pas approprié puisqu'il réfère à la réaction d'une surface unique à une force répartie. La contrainte sera la grandeur correcte, définie comme la force par unité de surface agissant sur une facette particulière d'un volume élémentaire cubique (Mase<sup>[1]</sup>). Chaque facette peut être contrainte dans trois directions : la première est normale à la facette, les seconde et troisième tangentielle dans les deux autres directions d'un repère orthonormé (figure 3.7). La contrainte est donc une valeur tensorielle extraite d'un tenseur de dimensions (3x3). La définition de ses composantes révèle la nature des sollicitations appliquées. Les composantes d'indices égaux sont des contraintes de traction ou compression, celles d'indices différents sont des contraintes de cisaillement.

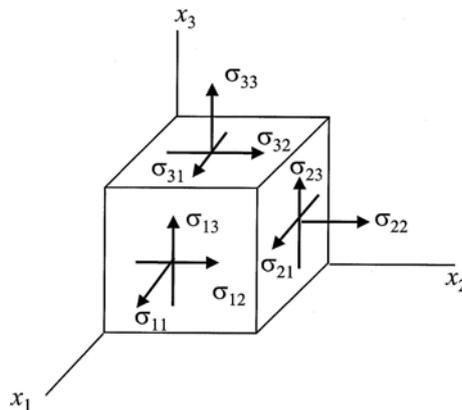


Figure 3.7 : définition des contraintes exercées sur un élément de volume<sup>1</sup> (extraite de Mase<sup>[1]</sup>, 1999)

La relation de Newton se réécrit, pour la contrainte de cisaillement  $\tau$  :

$$\tau = \eta.\dot{\gamma} \quad (3.13)$$

ce qui définit un nouveau coefficient de proportionnalité  $\eta$ , appelé la viscosité.

<sup>1</sup> En mécanique classique la contrainte est notée  $\sigma$

L'unité d'une contrainte est le  $N.m^{-2}$ , également appelée  $Pa$  (Pascal). Le taux de cisaillement est exprimé en  $s^{-1}$ . La viscosité s'exprime donc en  $Pa.s$  ou en  $N.s.m^{-2}$ , cette dernière montrant l'analogie avec la viscosité de surface, dont l'unité perd une dimension.

Cette loi n'est en fait valable que dans une condition, celle que l'on a appelée l'écoulement newtonien. Dans la plupart des cas les écoulements ne se décrivent pas aussi simplement. Sur les figures 3.8 sont représentés les principaux comportements d'écoulement rencontrés en rhéologie. Ce sont des graphiques de la contrainte de cisaillement en fonction du taux de cisaillement, ce que l'on appelle la courbe d'écoulement.

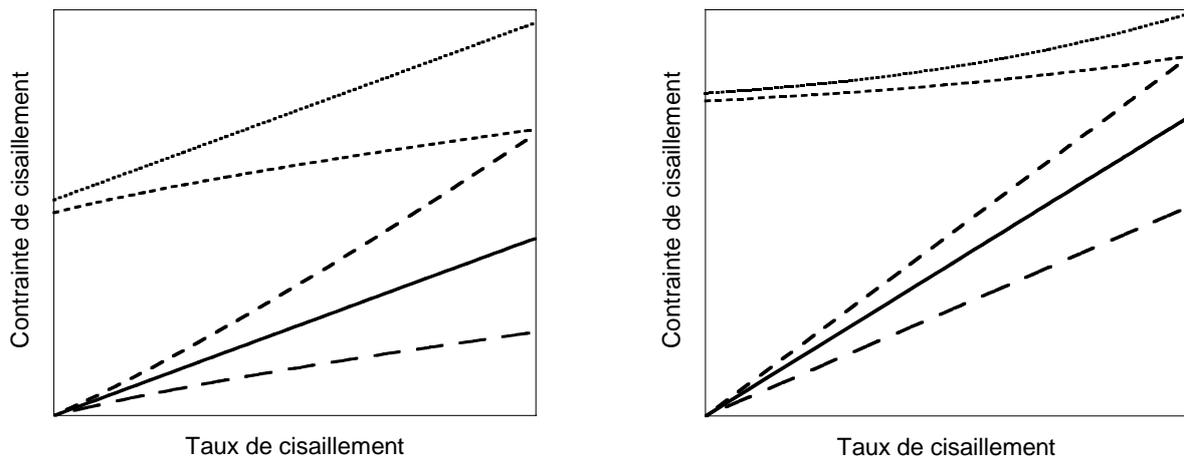


Figure 3.8 : principaux comportements rhéologiques en échelles linéaire (gauche) et logarithmique (droite).  
 Trait continu : fluide newtonien, et, du plus gros au plus fin trait pointillé (de bas en haut), fluides :  
 rhéofluidifiant, rhéoépaississant, de Herschel-Bulkley et de Bingham.

Je ne vais pas donner la forme mathématique de ces comportements maintenant mais plutôt les commenter physiquement. J'ai déjà décrit le fluide newtonien dont on peut citer les exemples de l'huile silicone ou de la glycérine. Certains matériaux, comme des polymères fondus, possèdent un comportement newtonien uniquement sur les gamme des taux de cisaillement faibles ou forts. Un fluide de Bingham est similaire à un fluide newtonien sauf qu'il ne commence à s'écouler qu'à partir d'une certaine contrainte, appelée contrainte seuil. C'est le cas pour le dentifrice ou le mastic. Tous les autres fluides n'ont pas un comportement linéaire et ne possèdent donc pas une viscosité unique. Un fluide rhéofluidifiant voit sa viscosité chuter en fonction du taux de cisaillement, comme les polymères fondus ou les peintures. Un fluide rhéoépaississant la voit au contraire augmenter, par exemple la boue de forage. Enfin, un fluide de Herschel-Bulkley possède les propriétés d'un fluide de Bingham rhéofluidifiant, comme le sang, le yaourt, et, nous le verrons, la mousse.

En pratique, la géométrie de Newton est loin d'être idéale.

De nombreux rhéomètres ont donc été développés à partir de l'essor académique et industriel de la rhéologie, au milieu du XX<sup>e</sup> siècle. Ils ont pour la plupart des géométries de révolution et cisailent donc par rotation. D'autre part, ils fonctionnent soit à contrainte imposée, soit à déformation imposée. Pour une description complète des différentes techniques et géométries, on consultera les livres de Couarraze et Grossiord<sup>[1]</sup> et Oswald<sup>[1]</sup>.

Dans les deux prochaines parties, je vais décrire la géométrie cône-plan, utilisée pour mes travaux, en mode continu puis en mode oscillatoire.

### III.C.2. Rhéologie de cisaillement en mode continu

#### III.C.2.a. La géométrie cône-plan

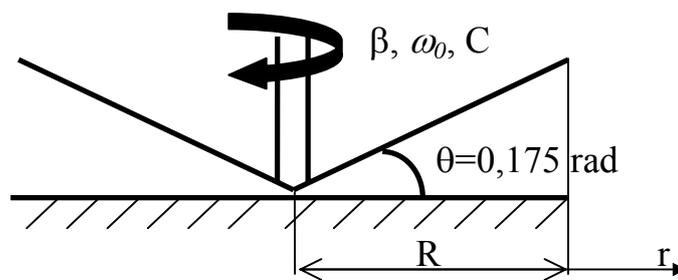


Figure 3.9 : schéma vu de face de la géométrie d'un rhéomètre cône-plan

La figure 3.9 permet de visualiser les paramètres de la géométrie cône-plan, ceux-ci étant le rayon R du plan cylindrique inférieur immobile, valant celui du cône (87,5 mm), l'angle  $\theta$  du cône (10° soit 0,175 rad). Sur la tige centrale est exercée une vitesse angulaire  $\omega_0$ , valeur consigne, et le couple C est mesuré. L'angle de déflexion,  $\beta$ , peut également être imposé, j'y reviendrai pour le fluage et le mode oscillatoire.

#### III.C.2.b. Contrainte, taux et viscosité de cisaillement

La contrainte de cisaillement se déduit de la mesure du couple puisque :

$$C = \int_0^R \tau \cdot 2\pi r^2 dr \quad (3.14)$$

Ainsi on obtient :

$$\tau = \frac{3 \cdot C}{2\pi \cdot R^3} \quad (3.15)$$

D'autre part, et c'est le grand avantage de cette géométrie, le taux de cisaillement est constant le long du rayon –puisque l'angle du cône compense la distance à l'axe de rotation, ce qui est faux pour la géométrie plan-plan– et vaut  $\dot{\gamma} = \frac{\omega_0}{\theta}$  (3.16)

Ce taux de cisaillement n'est valable que pour un profil de vitesses homogène dans le matériau, avec une vitesse nulle au contact du plan. Si tel est le cas –nous étudierons des contre-exemples ensuite– alors on peut déduire de (3.15) et (3.16) la viscosité (newtonienne) :

$$\eta = \frac{3.C.\theta}{2\pi.R^3 \omega_0} \quad (3.17)$$

### III.C.2.c. La mesure de fluage

Nous avons vu que les rhéomètres fonctionnent à contrainte ou à déformation imposée et certains sont capables des deux, comme celui que j'utilise –Physica MCR300 de Anton Paar– Les mesures de contraintes décrites précédemment sont évidemment faites à déformation imposée.

Pour le fluage, une contrainte constante  $\tau_0$  est imposée par le biais du couple, et c'est maintenant l'angle de déflexion  $\beta$  qui est mesuré. La déformation s'exprime comme  $\gamma = \frac{\beta}{\theta}$ , rapport sans unité ou ramené en %. On observe une dépendance de  $\beta$ , donc de  $\gamma$  en fonction du temps, et on définit la complaisance  $J(t)$  la grandeur rhéologique telle que :

$$J(t) = \frac{\gamma(t)}{\tau_0} \quad (3.18)$$

À noter qu'une expérience similaire existe à déformation imposée, appelée la relaxation, d'où l'on extrait, de manière identique au fluage, le module de relaxation  $G(t)$  :

$$G(t) = \frac{\tau(t)}{\gamma_0} \quad (3.19)$$

### III.C.3. Rhéologie de cisaillement en mode oscillatoire

J'ai déjà présenté la viscoélasticité dans la partie traitant de la rhéologie d'extension de surface. Les concepts sont rigoureusement les mêmes en volume. Je reprends à nouveau le formalisme écrit en III.A avec la loi de Hooke pour relier les nombres complexes  $\tau^* = G^* \cdot \gamma^*$

$G^*$  est le module de cisaillement complexe, dont la partie réelle est appelée module élastique de cisaillement, noté  $G'$ , et la partie imaginaire module visqueux de cisaillement, noté  $G''$ . L'unité de ces modules est le  $Pa$ , ou le  $N.m^{-2}$ .

Les expériences classiques dans ce mode sont des balayages des deux grandeurs modulables : la fréquence  $f$  et la déformation  $\gamma$ . Contrairement aux propriétés d'écoulement, c'est-à-dire en mode continu, les courbes obtenues sont identiques –mis à part les ordres de grandeur– pour un grand nombre de matériaux mous et fluides complexes. Ainsi, on peut les illustrer assez généralement par des diagrammes (figure 3.10) issus d'un article de Miyazaki et al.<sup>[1]</sup> à propos de la viscoélasticité des fluides complexes.

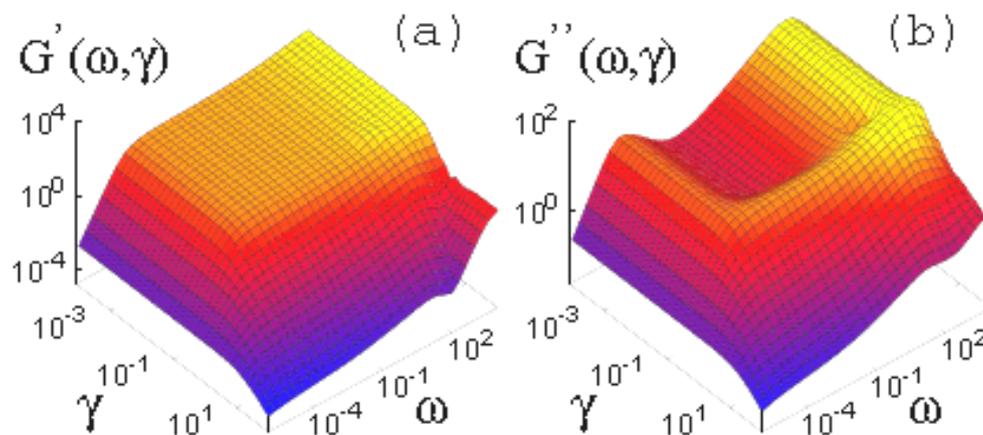


Figure 3.10 : diagrammes de  $G'$  et  $G''$  en fonction de la déformation et de la fréquence –notée ici  $\omega$ – pour les fluides complexes. Seuls les ordres de grandeur dépendent des matériaux (extraite de Miyazaki et al.<sup>[1]</sup>, 2006)

### III.C.4. Diffusion multiple de la lumière par la DWS

#### III.C.4.a. Considérations physiques

La DWS (Diffusing-Wave Spectroscopy) est une technique s'appuyant sur les propriétés de diffusion multiple d'une lumière cohérente dans un milieu composé de diffuseurs indépendants. Ce milieu est dit turbide. Les photons subissent de nombreuses diffusions pendant leurs parcours mais finissent par ressortir, formant une tache constituée de speckles ou granularités, d'intensité lumineuse irrégulière. Les fluctuations de cette intensité est la propriété étudiée, qui va permettre de sonder la dynamique locale du matériau.

Pour que ceci soit valable, il faut évidemment que l'épaisseur  $L$  de l'échantillon soit très petite devant ses autres dimensions. Dans ce cas, la description du transport de la lumière par une équation de diffusion est valable. Les géométries possibles sont la transmission et la rétrodiffusion, cette dernière étant moins efficace pour garantir la diffusion multiple, puisqu'une large part des photons émis peut ressortir sans avoir été beaucoup diffusée.

### III.C.4.b. Présentation de la théorie de Weitz et Pine

Je reprends ici la description générale de la DWS faite par Weitz et Pine<sup>[1]</sup>, dans un livre datant de 1993 :

- 1) La propagation de la lumière à travers le milieu est considérée diffusive, ce qui permet de déterminer tous les chemins possibles pris par un photon, et la probabilité de chaque chemin.
- 2) En prenant en compte le fait qu'un chemin long engendre de nombreuses diffusions, chaque diffusion individuelle est approximée par une diffusion moyenne.
- 3) La sommation de toutes les diffusions individuelles est remplacée par une sommation du même nombre de diffusions moyennes.
- 4) La contribution de chaque chemin individuel est alors calculée.
- 5) Une fonction de corrélation est déterminée en sommant les contributions, pondérées par la probabilité de chaque chemin.

### III.C.4.c. Développement de la théorie de Weitz et Pine

Je vais tout d'abord définir deux longueurs caractéristiques :  $l$ , le libre parcours moyen entre diffusions et  $l^*$ , le libre parcours moyen de transport, longueur moyenne d'un pas de marche aléatoire des photons. Elles sont reliées par une fonction de l'angle de diffusion  $\theta$  moyennée sur un grand nombre de diffusions :

$$l^* = \frac{l}{\langle 1 - \cos \theta \rangle} \quad (3.20)$$

Pour se situer dans le cas de la diffusion multiple on doit donc avoir  $l^* \geq l$

Considérons alors une lumière cohérente issue d'un laser de vecteur d'onde  $k_0$  (figure 3.11). Un seul photon traverse un échantillon en subissant  $N$  diffusions sur une longueur totale parcourue  $s$ , sortant avec un déphasage  $\delta(t)$  –car dépendant de la dynamique du milieu–

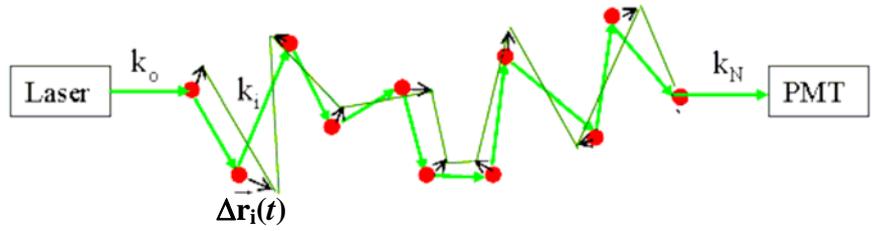


Figure 3.11 : diffusion multiple d'un laser dont le signal en transmission est détecté par un tube photomultiplicateur (extraite des notes d'une conférence par Cohen-Addad, 2006)

Le déphasage du photon entre l'émission par le laser et la détection par le tube photomultiplicateur s'écrit :

$$\delta(t) = k_0 \cdot s(t) = \sum_{i=0}^N k_i(t) \cdot [r_{i+1}(t) - r_i(t)] \quad (3.21)$$

avec  $r_i$  position du diffuseur  $i$ , et  $k_i$  vecteur d'onde du laser après  $i$  diffusions –valant  $k_0$  car on suppose une diffusion quasi-élastique–  $r_0$  est la position du laser et  $r_{N+1}$  celle du détecteur.

Le champ total  $E(t)$  au détecteur est la somme des champs générés par chaque chemin  $p$  :

$$E(t) = \sum_p E_p \cdot \exp[i \cdot \delta_p(t)] \quad (3.22)$$

La fonction d'autocorrélation du champ électrique vient de la formule de Wolf et Maret :

$$g_1(t) = \frac{\langle E(0)E^*(t) \rangle}{\langle |E|^2 \rangle} \quad (3.23)$$

En utilisant l'expression (3.22), on réécrit (3.23) en supposant une indépendance de la phase et de l'amplitude du champ au détecteur, telle que  $\langle |E_p|^2 \rangle \equiv \langle I_p \rangle$  :

$$g_1(t) = \sum_p \frac{\langle I_p \rangle}{\langle I \rangle} \langle \exp(-i \cdot \Delta \delta_p(t)) \rangle \quad (3.24)$$

avec  $\Delta \delta_p(t) = \delta_p(t) - \delta_p(0)$ , calculée à partir de (3.21) :  $\Delta \delta_p(t) = \sum_{i=1}^N q \cdot \Delta r_i(t)$

où  $q$  est le vecteur de diffusion, calculé comme :  $q = 2k_0 \cdot \sin\left(\frac{\theta}{2}\right)$  (3.25)

En supposant l'indépendance des vecteurs de diffusion et de position, et en traitant

$x = \Delta \delta_p(t)$  en variable gaussienne aléatoire, soit  $\langle \exp(-ix) \rangle = \exp\left(-\langle x^2 \rangle / 2\right)$ , il vient :

$$\langle x^2 \rangle = \sum_{i=1}^N \langle [q \cdot \Delta r_i(t)]^2 \rangle = \frac{1}{3} N \langle q^2 \rangle \langle \Delta r^2(t) \rangle \quad (3.26)$$

En utilisant (3.25) et (3.20) on calcule :

$$\langle q^2 \rangle = 2k_0 \langle 1 - \cos \theta \rangle = 2k_0^2 \frac{l}{l^*} \quad (3.27)$$

On considère de longs chemins où  $L \gg l^* \geq l$ , on peut donc écrire que  $s = N.l$  et finalement :

$$\langle x^2 \rangle = \frac{2}{3} k_0^2 \langle \Delta r^2(t) \rangle \frac{s}{l^*} \quad (3.28)$$

#### III.C.4.d. Application aux particules colloïdales

On exprime le déplacement quadratique moyenné pour une diffusion brownienne :

$$\langle \Delta r^2(t) \rangle = 6Dt \quad (3.29)$$

où  $D$  est le coefficient d'autodiffusion des particules. Dans (3.28) cela conduit à :

$$\langle x^2 \rangle = 4k_0^2 D.t \frac{s}{l^*} \quad (3.30)$$

En reprenant l'expression (3.24) dans laquelle on remplace la fraction d'intensité diffusée sur le chemin  $p$  :  $\frac{\langle I_p \rangle}{\langle I \rangle}$  par la fraction d'intensité diffusée sur les chemins de longueur totale  $s$ ,

$P(s)$ , (ce que l'on peut faire en remarquant que  $\langle x^2 \rangle$  ne dépend que de  $s$ ),  $g_l(t)$  s'écrit :

$$g_l(t) = \int_0^\infty P(s) \cdot \exp(-2k_0^2 D.t \frac{s}{l^*}) \cdot ds \quad (3.31)$$

Mathématiquement,  $P(s)$  représente la probabilité qu'un chemin soit de longueur  $s$ . Elle est majorée pour la valeur  $s_c = L^2 / l^*$ , que l'on va prendre par la suite.

#### III.C.4.e. Utilisation expérimentale en transmission de $g_l(t)$

Sous la forme (3.31) on peut extraire un temps de décroissance  $T$  qui s'écrit, indépendamment des paramètres géométriques :

$$T = \frac{1}{2k_0^2 D} \quad (3.32)$$

En géométrie de transmission, pour la condition de diffusion multiple  $L \gg l^* \geq l$ , l'intégrale (3.32) a été calculée par Durian et al.<sup>[1]</sup> et donne (Gopal et Durian<sup>[1]</sup>) :

$$g_I(t) = \frac{(L/l^*)\sqrt{6(t/T)^n}}{\sinh[(L/l^*)\sqrt{6(t/T)^n}]} \quad (3.33)$$

Que l'on peut également exprimer pour le chemin le plus probable, de longueur  $s_c$  :

$$g_{I,s_c}(t) = \exp\left(- (L/l^*)^2 [(t/T) + (t/T)^2 + \text{thermique}]\right) \quad (3.34)$$

où les termes entre crochet représentent respectivement 1) des réarrangements aléatoires et non corrélés 2) des réarrangements déterministes et corrélés 3) des fluctuations thermiques.

On voit dans l'équation (3.34) l'apparition des exposants d'une exponentielle étirée suivant le cas de réarrangement observé. En pratique, on utilise la forme (3.33) avec  $n = 1$  pour le cas 1) et  $n = 2$  pour le cas 2).

Reste à relier cette fonction d'autocorrélation du champ électrique aux grandeurs physiques mesurées lors de l'expérience : les fluctuations temporelles d'intensité des speckles. On va pouvoir calculer  $g_I(t)$  à partir de la relation de Siegert :

$$\frac{\langle I(0)I(t) \rangle}{\langle I \rangle^2} = 1 + \beta |g_I(t)|^2 \quad (3.35)$$

où le premier terme est la fonction mesurée expérimentalement et  $\beta$  un facteur compris entre 0,1 et 0,9. Ce facteur dépend de la qualité de la fibre optique acheminant les photons transmis.

Enfin, il faut évaluer  $l^*$  et pour cela on se sert du résultat expérimental de Vera et al.<sup>[1]</sup> pour les mousses aqueuses, le reliant au rayon moyen des bulles de gaz  $R$  et à la fraction volumique de liquide  $\varepsilon$  :

$$l^* = 3R + 0,28 \frac{R}{\varepsilon} \quad (3.36)$$

En compilant toutes ces équations, il devient possible de déterminer  $T$ , interprétée comme une moyenne temporelle de la période entre deux réarrangements successifs.

Notons que, dans cette analyse, l'absorption de l'échantillon est négligée. En effet, les photons réalisant leur parcours en phase liquide (Gittings et al.<sup>[1]</sup>), on peut considérer la longueur d'absorption égale à celle de l'eau pour le spectre visible, très supérieure à 1 m.

### III.C.4.f. Matériel utilisé

Le laser employé comme source de lumière est commercialisé par COHERENT®.

Il s'agit du modèle Compass<sup>TM</sup> 315M-100. Sa longueur d'onde est  $\lambda = 532 \text{ nm}$ . Son vecteur d'onde est donc  $k_0 = 2\pi/\lambda = 11,8105.10^6 \text{ m}^{-1}$ .

La fibre optique collectant la lumière transmise est fabriquée par OZ OPTICS LTD. et commercialisée par BFi OPTiLAS. Elle est spécialement adaptée aux caractéristiques du laser et possède une lentille focalisante.

Le tube photomultiplicateur est le modèle HC 120-08, vendu par HAMAMATSU. Il sert à transformer le signal optique en signal électrique. Ce signal est généré par émission d'un électron à chaque fois qu'un photon frappe la surface d'une couche cathodique photosensible, multiplié par dynodes successives, puis collectés par une anode.

Le corrélateur est vendu par CORRELATOR.COM sous la référence Flex2k-12x2. Il se compose d'un boîtier calculateur et d'un logiciel d'acquisition des données. Son rôle est de calculer la fonction décrite par le premier terme de (3.35) puis de la représenter graphiquement. Le processeur calcule simultanément les gammes de  $t$  faibles avec une résolution de  $12,5 \text{ ns}$  à partir de l'instant initial –temps de retard– Ceci veut dire qu'à chaque temps  $t$  écoulé depuis le début de l'expérience, le corrélateur calcule  $t / 12,5.10^{-9}$  fonctions de l'intensité, avec un pas de temps égalant la résolution. Quand  $t$  augmente, on voit que le nombre de données à traiter devient très important. Le corrélateur est donc conçu pour attribuer à quatre réseaux de canaux une gamme de temps particulière.

Le schéma de principe du montage est montré sur la figure 3.12. Il sera détaillé, pour le cas précis des expériences de rhéologie, dans la partie *V.D.1.a*.

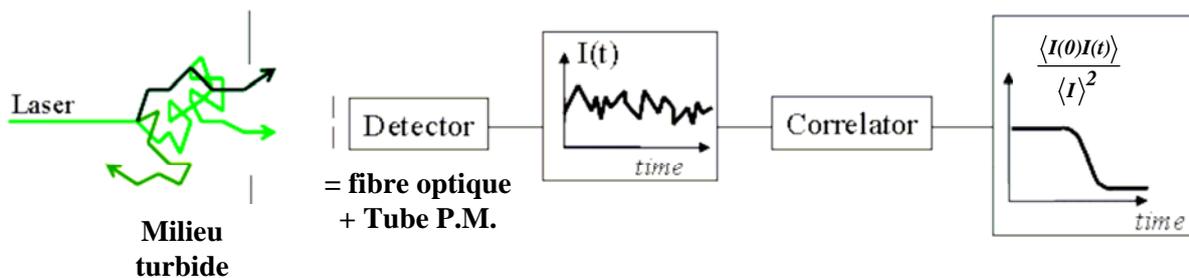


Figure 3.12 : schéma de principe du montage de DWS en transmission (extraite des notes d'une conférence par Cohen-Addad, 2006)

### III.C.5. Conductimétrie électrique

La technique de la conductimétrie électrique est largement utilisée pour rendre compte des proportions volumiques de tout type de dispersion. Elle consiste à mesurer l'inverse de la résistance, la conductance, d'un matériau soumis à une tension électrique.

### III.C.5.a. Considérations théoriques pour la mesure

Le principe de la mesure est de générer une tension alternative aux bornes des électrodes et de mesurer le courant alternatif  $I$  en résultant. L'amplitude de la tension  $U$  est de 1 V et sa fréquence de 1 kHz, afin de n'induire ni polarisation, ni capacités parasites aux bornes des électrodes et de leurs soudures. Dans ces conditions, la mousse étudiée peut être considérée comme un circuit électrique RC –résistance / capacitance– en parallèle. La relation linéaire de base est la loi d'Ohm dans le cadre de la démarche générale introduite en III.A. Cette loi peut s'écrire en nombres complexes  $U^* = Z^* I^*$ , où  $Z$  est l'impédance de la mousse. L'impédance complexe est définie par  $Z^* = R + iX_c = G^{-1} + i\omega^{-1}C^{-1}$ , où  $R$ , la résistance, est la partie réelle de l'impédance, et  $X_c$ , la réactance capacitive, est sa partie imaginaire. En fait, les valeurs fournies par l'appareil sont leurs inverses, respectivement la conductance  $G$ , exprimée en siemens, et la capacitance  $C$ , exprimée en farad. La propriété la plus directement liable aux proportions volumiques étant la conductance, de nombreux chercheurs se sont intéressés à ce problème, à la fois théoriquement et expérimentalement, et ce dans une très large gamme de matériaux.

### III.C.5.b. Dispositif expérimental

Les descriptions du montage et de son optimisation sont détaillées par Durand<sup>[1]</sup> dans sa thèse, pour l'étude du drainage d'une mousse. L'appareil de mesure est un impédancemètre –HP 4284A– dont la gestion est assurée par un multiplexeur réalisé au Laboratoire de Physique des Solides. Ce multiplexeur est constitué de relais dont la fermeture est contrôlée par un programme informatique codé sous NATIONAL INSTRUMENTS LabVIEW 7. Les relais sont fermés simultanément 2 par 2, ce qui correspond à une paire d'électrodes implantée dans la cellule de mesure contenant la mousse. Le multiplexeur a été conçu pour gérer un maximum de 26 paires d'électrodes. La durée d'un cycle complet, c'est-à-dire le temps pour mesurer et sauvegarder successivement les conductances des 26 paires d'électrodes, se situe entre 6 et 7 secondes. La section frontale d'une électrode vaut environ  $2 \text{ mm}^2$ , sa longueur 1 cm, dont une longueur immergée de 1 à 2 mm. Des lignes de champ formant une ovoïde existent pour un tel montage, de dimensions réduites par le rapprochement longitudinal des électrodes et la diminution de leur section frontale. Dans mon cas, les champs ne se superposent pas pour une distance transversale supérieure à 1 cm entre deux paires.

Je le vérifie en mesurant des mousses fraîchement fabriquées avec des paires d'électrodes successives de plus en plus rapprochées, la conductance ne changeant pas jusqu'à 1 cm de distance transversale. Le calcul théorique de cette distance n'est pas aisée puisqu'il faudrait connaître la permittivité de la mousse, changeant avec la fraction volumique de liquide.

### III.C.5.c. Relation entre fraction volumique et conductance

Dans le cadre de l'étude du drainage, il est tout à fait important de pouvoir connaître une relation entre la conductance et la fraction volumique de liquide si l'on veut suivre l'évolution de cette dernière dans une mousse.

Historiquement, la première relation établie fut théorique, due à James Clerk Maxwell (1831-1879). Elle concerne la limite d'une seule sphère plongée dans un liquide. Maxwell<sup>[1]</sup> calcule le champ électrique passant à l'intérieur et autour de cette sphère. Son résultat s'écrit :

$$\chi = \frac{2\varepsilon}{3 - \varepsilon} \quad (3.37)$$

où  $\chi$  est la conductance relative, quotient de la conductance de la dispersion (liquide avec son milieu dispersé)  $G_D$  sur la conductance de sa phase continue liquide  $G_L$ .

La limite opposée d'une dispersion très pauvre en liquide a été théorisée par Lemlich<sup>[1]</sup>, pour les mousses aqueuses sèches. Il fait deux hypothèses, la première en considérant que le liquide est uniquement réparti dans les bords de Plateau, donc en négligeant celui contenu dans les nœuds et les films minces, la seconde que ces bords de Plateau sont orientés et distribués aléatoirement dans la mousse. Remarquons que ce sont là les deux principales hypothèses de la théorie du drainage. Il obtient la relation :

$$\chi = \frac{1}{3} \varepsilon \quad (3.38)$$

Phelan et al.<sup>[1]</sup> ont exploré cette limite numériquement en tentant d'élargir cette théorie aux plus grandes fractions de liquide, ceci en apportant une correction due aux nœuds. Ils obtiennent une relation polynomiale où les facteurs sont des constantes géométriques calculées pour une cellule de Kelvin (cf. II.B.4.a).

Du point de vue expérimental, la gamme des fractions volumiques est assez largement parcourue. Pour la partie pauvre en liquide, Clark<sup>[1]</sup> est le premier à mesurer la conductance de mousses de  $\varepsilon$  située entre 0,05 à 0,5 ; ceci pour différents liquides. Puis Datye et Lemlich<sup>[1]</sup>, afin de vérifier la théorie de Lemlich<sup>[1]</sup>, considèrent des mousses entre 0,001 et 0,05 pour  $\varepsilon$ , ceci pour différents liquides et tailles des bulles.

Puis vient Peters<sup>[1]</sup> qui fait des mesures dans la gamme 0,01 à 0,12. Enfin, Curtayne<sup>[1]</sup> travaille dans la gamme 0,02 à 0,3 pour deux tailles de bulles. Pour la partie riche en liquide, les premières mesures sont réalisées par Oker-Blom, rapportées dans un article de Fricke<sup>[1]</sup>. Le système étudié est une dispersion de grains de sable sphériques dans de la gélatine, dans des proportions de cette dernière comprises entre 0,4 et 0,9. Meredith et Tobias<sup>[1]</sup> réalisent leurs mesures sur des émulsions d'huile dans de l'eau, pour des fractions en eau de 0,50 à 0,98. Turner<sup>[1]</sup> fait des mesures sur un lit fluidisé de particules solides sphériques dans la gamme 0,42 à 0,94. Suite à leurs mesures, deux chercheurs ont proposé des formules semi-empiriques pour décrire leurs données. Lemlich<sup>[2]</sup>, d'une part, a trouvé :

$$\varepsilon = 3\chi - \frac{5}{2}\chi^{4/3} + \frac{1}{2}\chi^2 \quad (3.39)$$

Curtayne<sup>[1]</sup>, d'autre part, a donné deux formulations possibles :

$$\chi = \frac{1}{3}(\varepsilon + \varepsilon^{3/2} + \varepsilon^2) \quad (3.40)$$

$$\chi = \frac{1}{3}\varepsilon + \frac{5}{6}\varepsilon^2 - \frac{1}{6}\varepsilon^3 \quad (3.41)$$

Notons que ces trois équations recourent les deux limites théoriques énoncées plus haut.

### III.C.5.d. Ma contribution expérimentale

En collaboration avec l'équipe de Durian à l'Université de Pennsylvanie, nous nous sommes attaqués au rassemblement des nombreuses contributions théoriques et expérimentales citées plus haut. Mais surtout, nous avons contribué à ajouter des points de mesure pour combler certaines zones moins étudiées, notamment dans la gamme de fraction volumique de liquide intermédiaire. Nos mesures s'étalent de 0,02 à 0,5. Elles ont été conduites dans une colonne de section  $S$  munie d'une dizaine de paires d'électrodes –la mesure complète prend donc moins de 3 s– Pour les mousses sèches, la production est réalisée par bullage, menant à des bulles monodisperses de rayon compris entre 0,2 et 3 mm, selon le poreux utilisé. Pour les mousses à partir de 0,05 la méthode utilisée est celle du mélange turbulent –description de ces méthodes en partie *V.B.1*– menant à des bulles très faiblement polydisperses, de rayon moyen situé sous le dixième de mm. Le gaz utilisé est un gaz fluoré ( $C_2F_6$ ), ayant pour propriétés de diffuser très lentement et d'être peu soluble dans l'eau, ce qui limite le mûrissement, donc le drainage (cf. *II.D*). La mesure de  $\varepsilon$  est faite par pesage d'un volume de mousse dans une éprouvette, le poids de gaz étant évidemment négligé.

Pour les mousses sèches, la fraction volumique de liquide est contrôlée par une injection continue de liquide à un débit  $Q$  et la vitesse moyenne du front  $U_m$  de ce drainage forcé est mesurée (cf. II.E.3.a). La conservation du volume imposant  $Q/S = \varepsilon.U_m$ , nous extrayons  $\varepsilon$ . Dans des conditions de régime établi de l'écoulement, il n'existe pas de gradient vertical de  $\varepsilon$ , ce que nous vérifions par des mesures identiques sur l'ensemble de nos paires d'électrodes. L'équipe de l'Université de Pennsylvanie utilise également le mélangeur turbulent et des méthodes tout à fait similaires aux nôtres pour mesurer la conductance et la fraction volumique de liquide, laquelle se situe entre 0,15 et 0,80. Toutes les conductances mesurées sont normalisées par celle du liquide pur, mesurée exactement dans les mêmes conditions. En compilant l'ensemble des mesures décrites plus haut, une courbe continue entre la limite de la mousse sèche et le liquide pur est obtenue pour la conductance relative en fonction de la fraction volumique de liquide (figure 3.13).

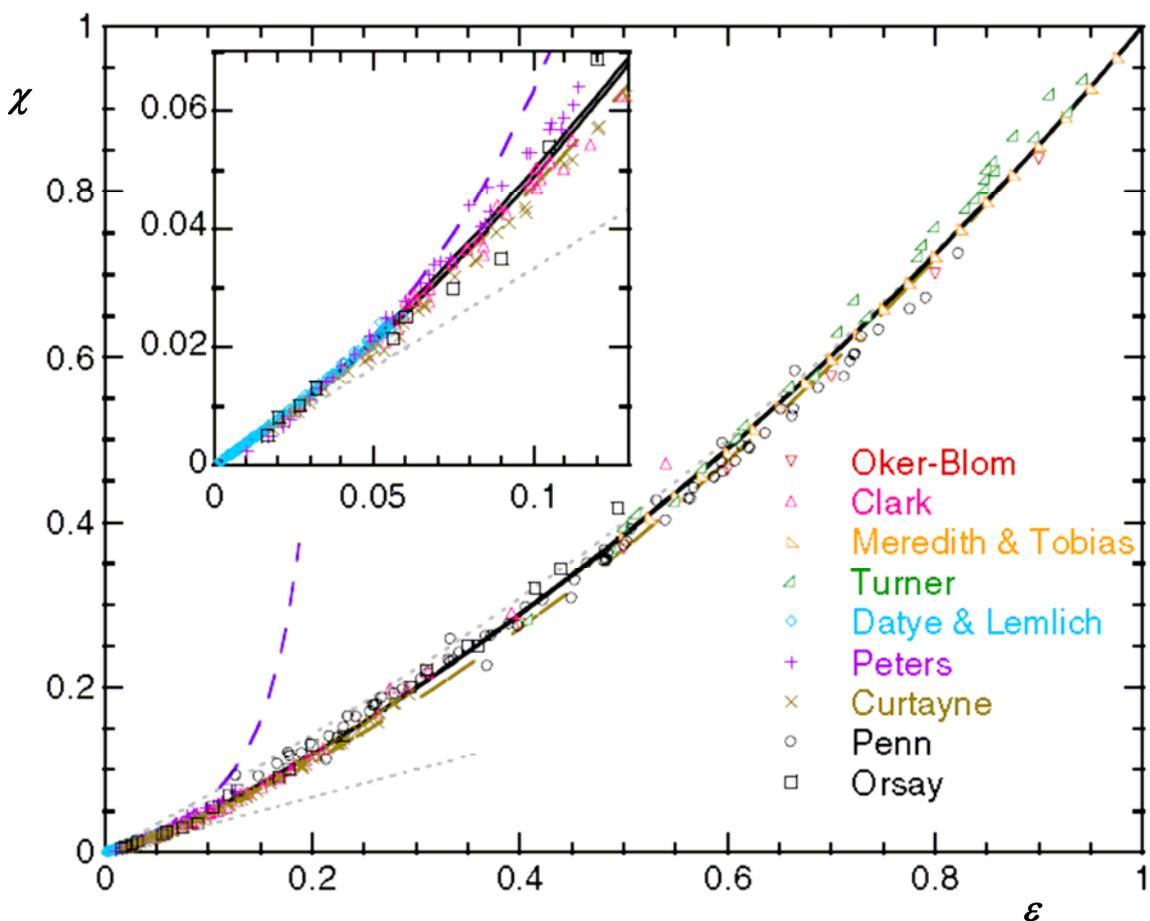


Figure 3.13 : conductance relative des dispersions en liquide, en fonction de leur fraction volumique de liquide.

Les données expérimentales sont représentées par des points légendés sur le graphique. Les descriptions théoriques et semi-empiriques sont représentées par des lignes pointillées, avec, des plus longs traits aux plus courts, Curtayne<sup>[1]</sup>, Phelan et al.<sup>[1]</sup>, Lemlich<sup>[1]</sup>, Maxwell<sup>[1]</sup> ; la ligne continue noire représente notre description

Nous la modélisons par le ratio de deux fonctions polynomiales de degré 2, de telle manière que les limites théoriques de Lemlich<sup>[1]</sup> et Maxwell<sup>[1]</sup> soient respectées, avec un seul paramètre ajustable, obtenu pour la meilleure corrélation avec l'ensemble des données expérimentales. Ce ratio peut s'écrire de deux façons :

$$\begin{aligned}\chi &= \frac{2\varepsilon(1 + A\varepsilon)}{[6 + (3A - 7)\varepsilon + (3 - A)\varepsilon^2]} \\ \varepsilon &= \frac{3\chi(3 + B\chi)}{[3 + (9 + 2B)\chi + (B - 3)\chi^2]}\end{aligned}\tag{3.42}$$

avec des valeurs de A et de B respectivement trouvées de  $12 \pm 1$  et  $33 \pm 2$ .

Cette forme est représentée par la ligne continue sur la figure 3.13. Comparée aux autres formes semi-empiriques, elle fournit la meilleure corrélation. Les formes de Lemlich<sup>[2]</sup> et de Curtayne<sup>[1]</sup> sous-estiment les données dans la gamme intermédiaire, même si la seconde équation de Curtayne<sup>[1]</sup> –celle représentée sur la figure 3.13– s'en approche. L'équation de Phelan et al.<sup>[1]</sup>, simulée numériquement, surestime les données expérimentales au delà de 0,08 ; comme le préviennent ces auteurs. Quant à l'équation théorique de Maxwell<sup>[1]</sup>, elle les surestime en dessous d'une fraction volumique de liquide de 0,7.

Cette étude permet donc à la fois de vérifier les théories pour les deux limites et d'apporter une courbe complète de correspondance entre conductance relative et fraction volumique de liquide contenue dans une dispersion, ceci pour des systèmes variés en composition chimique et en tailles caractéristiques –notons que la taille des éléments dispersés n'a aucun effet sur la conductance normalisée– Du point de vue théorique, on s'aperçoit que la limite de Maxwell<sup>[1]</sup> semble appréhender la réalité sur une gamme plus large que celle de Lemlich<sup>[1]</sup>. On peut comprendre ce fait en considérant des variations de propriétés géométriques beaucoup plus drastiques dans la limite des mousses sèches. De plus, la gamme des grandes fractions de liquide est plus large jusqu'à ce que des objets dispersés se rencontrent –la transition entre les deux mondes étant 0,36 (cf. II.B.4.b)– Nous espérons que la courbe entière va pouvoir guider les théoriciens vers une description générale des dispersions. Du point de vue pratique, cette courbe se révèle très utile pour connaître la fraction volumique de liquide sur l'ensemble de ses valeurs, et ce pour la première fois. L'étude du drainage des mousses devient ainsi accessible quantitativement avec beaucoup moins d'erreur aux grandes fractions volumiques de liquide (cf. IV.G).

*Maintenant, aux bulles !*

Dominique Langevin

## IV. Mousses en micropesanteur

Obtenir des conditions de micropesanteur est essentiel pour isoler un phénomène quand la gravitation terrestre est la principale sollicitation d'un système, mais pas l'unique.

Pour la rhéologie de mousses 3D humides et homogènes, but ultime du projet FOAM, ou pour isoler l'imbibition capillaire, le drainage gravitationnel doit être supprimé. Sur Terre, augmenter la capillarité en réduisant la taille des bulles est possible, mais a pour effet de décupler le mûrissement initial. De plus, des instabilités gravitationnelles, j'y reviendrai, faussent le drainage pour  $\varepsilon \geq 0,2$ . Certains pallient ces difficultés en étudiant des mousses 2D. Dollet et al.<sup>[1]</sup> mesurent les déformations et forces autour d'obstacles et déduisent des propriétés viscoélastiques analogues à celles de mousses 3D. Raufaste et al.<sup>[1]</sup> les trouvent cependant difficilement transposables, en particulier les dépendances en  $\varepsilon$ . Pour l'imbibition, le cas 2D pourrait aussi différer du fait des conditions de vitesse à des parois solides.

Pour ces raisons, il faut recourir à la micropesanteur, qui peut être obtenue hors du champ de gravitation terrestre, dans la Station Spatiale Internationale. Mais avant d'y séjourner, il faut développer les outils techniques capables de fonctionner dans ces conditions.

C'est pourquoi, à plus court terme, il est utile d'avoir recours à des vols paraboliques. Il en existe plusieurs sortes, comme les vols en avion ou en fusée-sonde ou la tour tombante (chute libre). Je vais par la suite décrire les deux premiers, puisque ce sont ceux auxquels nous avons eu recours. Mais dans un premier temps, revenons en détails sur le projet FOAM.

### IV.A. Objectifs du projet FOAM

Je précise ici les principaux objectifs du projet FOAM, et les conséquences immédiates en terme de conception technique et de besoins. Historiquement, D. Durian a proposé des mesures de rhéologie oscillatoires couplées à la DWS sur des mousses 3D pour la gamme entière de  $\varepsilon$ . Notre équipe et celle de D. Weaire y ont ajouté des mesures d'imbibition pour quantifier l'effet de la rigidité de surface grâce à divers tensioactifs, encore limitées aux faibles  $\varepsilon$  pour les mousses 2D (Hutzler et al.<sup>[1]</sup>). Les vols paraboliques ont ainsi pour buts :

- de tester puis sélectionner des méthodes de fabrication de mousses dont les propriétés principales sont contrôlées (taille de bulle, fraction volumique de liquide, durée de vie) ;
- de tester la gestion des matières premières à doser, acheminer, recycler ou éliminer ;

- de vérifier la pertinence du choix des tensioactifs, de leurs concentrations, à la fois des points de vue technique et scientifique ;
- de tester puis sélectionner des conceptions de cellules de rhéologie, qui, éventuellement, pourraient également servir pour des mesures d'imbibition et de stabilité ;
- de tester et/ou améliorer les moyens de mesure.

Tout ceci doit finalement pouvoir fonctionner automatiquement –ou être partiellement télécommandé– avec la contrainte de faire tenir l'ensemble des appareillages dans une boîte de dimensions et de masse très réduites. En cours de projet, il a été décidé de changer l'emplacement prévu dans le Fluid Science Laboratory par une boîte à gants, réduisant les contraintes de dimension et d'automatisation, puisqu'un astronaute sera chargé de manipuler.

Sur la figure 4.1, je représente le schéma de principe de la cellule de mesure imaginée, construite autour d'une géométrie de rhéomètre cône-plan. Je reviendrai dans la suite de cette partie sur les différentes méthodes optiques représentées.

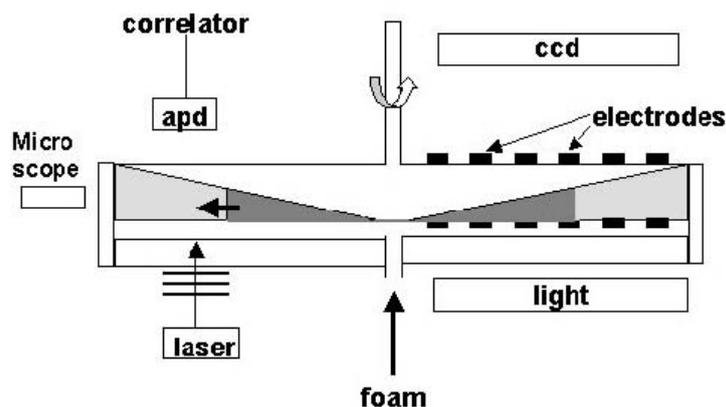


Figure 4.1 : principe de la cellule de mesure du projet FOAM

## IV.B. Présentation des vols paraboliques A300-0G

### IV.B.1. Technique du vol

L'A300-0G est un ancien avion commercial reconverti en laboratoire scientifique. Les expérimentateurs fixent leurs appareillages dans la partie centrale matelassée, où les sièges ont été enlevés. Deux pilotes d'essai en vol sont nécessaires, et deux ingénieurs s'installent à une table de contrôle située à l'avant de l'appareil. L'avion réalise 90 paraboles –sur une campagne de 3 jours– dont le profil est décrit sur la figure 4.2.

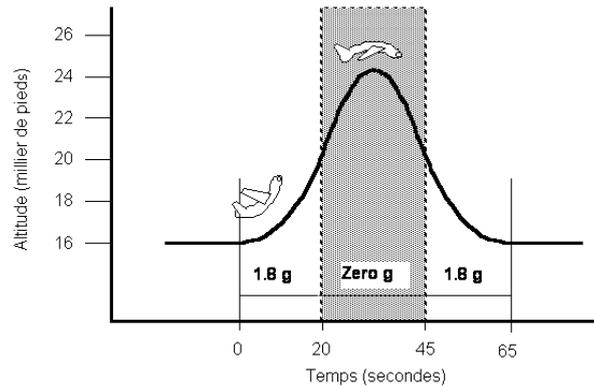


Figure 4.2 : phases d'une parabole dans l'A300-0G (extraite du site Internet de Novespace, 1999)

Pour faire une parabole, il faut atteindre une certaine vitesse  $-800 \text{ km.h}^{-1}$  puis cabrer l'appareil de manière à lui donner un angle d'environ  $50^\circ$ . Cette situation conduit à une pesanteur valant  $1,8g$ . Lorsque les valeurs d'angle et de vitesse sont atteintes, le pilote pousse le manche tandis que l'ingénieur réduit la poussée des moteurs.

L'avion entre alors dans une phase de chute libre, où les pilotes maintiennent l'inclinaison de roulis et la somme des forces verticales –poids et portance– à zéro. Un ingénieur de contrôle équilibre quant-à lui les forces longitudinales –poussée et traînée– C'est la phase de micropesanteur, de l'ordre de  $10^{-2}g$ . Cela signifie que l'accélération de la pesanteur n'est plus que de  $0,1 \text{ m.s}^{-2}$  pendant cette phase, d'une durée de 20 s.

Lorsque l'avion se retrouve dans une inclinaison de  $50^\circ$  vers le bas, un ingénieur augmente la poussée des moteurs tandis qu'un pilote rétablit l'assiette d'un vol stabilisé. Cette phase induit à nouveau une hyperpesanteur de  $1,8g$ .

Les paraboles se succèdent, avec des pauses de 2 à 8 minutes entre chaque série de cinq.

C'est la société Novespace, basée à l'aéroport de Bordeaux-Mérignac, qui gère l'avion A300-0G et organise des campagnes de vols paraboliques pour le compte du CNES, de l'ESA, et parfois pour des compagnies privées. Le nombre d'équipes participantes se situe entre 10 et 15. Il y a au total une demi-douzaine de campagnes par an.

#### IV.B.2. Conception du module expérimental

Un bâti, conçu par EADS, est repris à chaque campagne. Il est construit en profilés d'aluminium, et composé de trois étages sur lesquels est agencé le matériel nécessaire pour la campagne considérée, les montages électriques et hydrauliques de base restant identiques. L'exemple de la figure 4.3 est représentatif de l'agencement du matériel.

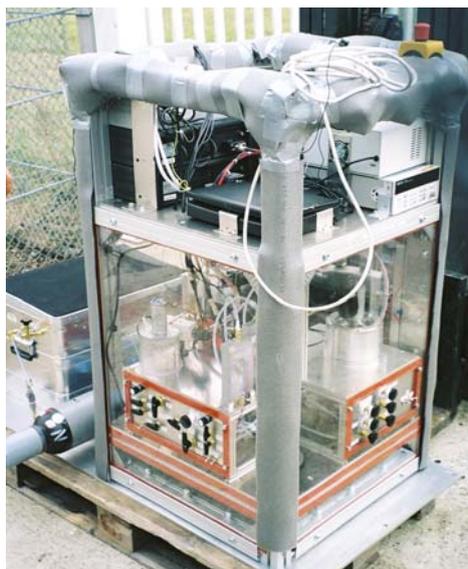
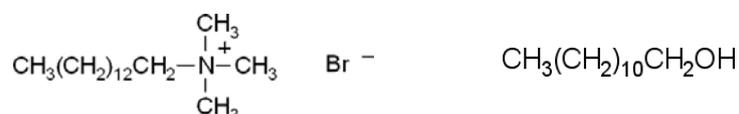


Figure 4.3 : exemple d'agencement du matériel sur le bâti (campagne 35 de l'ESA)

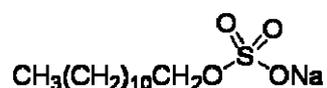
En haut se trouvent un écran de contrôle, trois magnétoscopes, les boîtiers d'alimentation, de sécurité électrique, et de contrôle électronique. En bas se trouvent la pompe et les circuits hydrauliques. Au milieu se trouvent les expériences. Sur le côté, une bouteille de gaz est attelée, ainsi qu'une caisse contenant un réservoir à rejets et divers outils courants.

### IV.B.3. Solutions moussantes utilisées

Les tensioactifs possibles sont définis dans le cadre du projet FOAM, limités en nombre. Dans un premier temps, les plus connus sont retenus, afin de contrôler les propriétés des mousses. Pour la campagne 35 ainsi que pour la suivante (37), nous avons utilisé un mélange donnant des interfaces rigides : TTAB/DOH (Tetradecyl-trimethyl-ammonium-bromure + 1-Dodecanol, fournis par SIGMA-ALDRICH, formules chimiques ci-dessous).



Les concentrations respectives en solution aqueuse sont 10 et 0,2 g.L<sup>-1</sup>. Pour les autres vols, le SDS est utilisé (dodécylsulfate de sodium, même fournisseur, formule chimique ci-dessous).



Le SDS est un tensioactif anionique très similaire au TTAB, mais présentant l'inconvénient de s'hydrolyser au cours du temps, significativement à l'échelle de quelques semaines.

Les concentrations pour les mélanges SDS/DOH seront précisées lors de la présentation des résultats car elles ont été variées de manière à contrôler les propriétés aux interfaces. Des particules d'oxyde de silicium ( $\text{SiO}_2$ ) ont été également testées lors de la dernière campagne.

#### IV.B.4. Campagnes réalisées

##### IV.B.4.a. Première participation du LPS

Pour l'équipe formée des chercheurs du Laboratoire de Physique des Solides (LPS) et des ingénieurs de EADS-ST, la première campagne fut la 34 de l'ESA, en Avril 2003, relatée dans la thèse de Safouane<sup>[1]</sup> et dans un article de Saint-Jalmes et al.<sup>[2]</sup>. Pour résumer, trois méthodes de production, également efficaces sur Terre, ont été testées et comparées en terme de qualité de mousse obtenue. La méthode (1) repose sur un mélange mécanique de la solution de tensioactifs et du gaz, à l'aide d'éléments –grilles planes, spirales– articulés autour d'un axe en rotation ou en translation contenus dans un cylindre. La méthode (2) est celle utilisée dans les bombes aérosol. Elle consiste à mettre la solution de tensioactifs et le gaz sous pression dans un récipient hermétique, de telle sorte que le gaz soit sous forme liquide. Il va alors former des gouttes dans la solution de tensioactifs, tout comme dans une émulsion. Il suffit de relâcher la pression localement pour faire sortir les deux liquides, dont l'un redeviendra gaz à pression atmosphérique. La méthode (3) sera décrite dans la partie résultats. Il s'agit de faire rencontrer, dans une pièce métallique percée de deux cylindres se joignant perpendiculairement, des jets sous pression de solution de tensioactifs et de gaz. Ces trois méthodes ont été abandonnées par la suite pour diverses raisons : (1) fragilité, nettoyage difficile, fuites ; (2) aucun contrôle de la fraction volumique de liquide, choix du gaz difficile ; (3) longue période avant une mousse satisfaisante, grandes pressions.

##### IV.B.4.b. Campagnes au cours de ma thèse

Les campagnes auxquelles j'ai pris part sont la 35 et la 37 de l'ESA, ainsi que la 46 du CNES. Les deux premières furent majoritairement axées sur l'expérimentation de solutions techniques mises en œuvre par EADS-ST. La dernière a été entièrement conçue (sauf le bâti) par notre équipe du LPS, à l'occasion d'un stage d'élèves Polytechniciens, afin de réaliser des expériences scientifiques concernant l'imbibition capillaire.

## IV.C. Présentation de la fusée-sonde MAXUS

### IV.C.1. Technique du vol

Les vols paraboliques que je vais décrire ici se passent en fusée-sonde. La société en charge des campagnes est la SSC (Swedish Space Corporation), pour le compte de l'ESA ou d'autres agences nationales européennes. Une gamme de fusée-sonde est utilisée, permettant de mettre en micropesanteur, pour des durées plus ou moins longues, des expérimentations scientifiques de divers domaines, avec les contraintes d'être automatisées, télécommandées, et faire des télémessures. La conception des modules opérationnels répond donc à des exigences proches de celles pour un module dans la Station Spatiale Internationale. De tels vols paraboliques permettent ainsi de se confronter encore un peu plus à la réalité de la micropesanteur, d'autant plus que la durée de celle-ci est au moins dix fois plus longue que pour l'A300-0G. Ceci pour la fusée-sonde mini-TEXUS. La gamme au dessus est MASER et TEXUS. La plus performante en terme de durée de vol est MAXUS. Chacune de ces fusées-sondes est équipée d'un propulseur à combustible solide –pour MAXUS il s'agit de 10 tonnes de propergol en poudre, entièrement consommées en une minute–

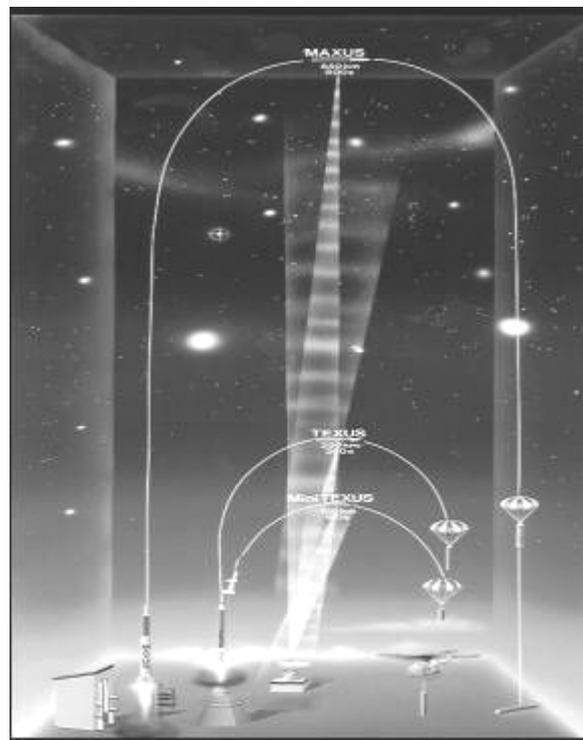
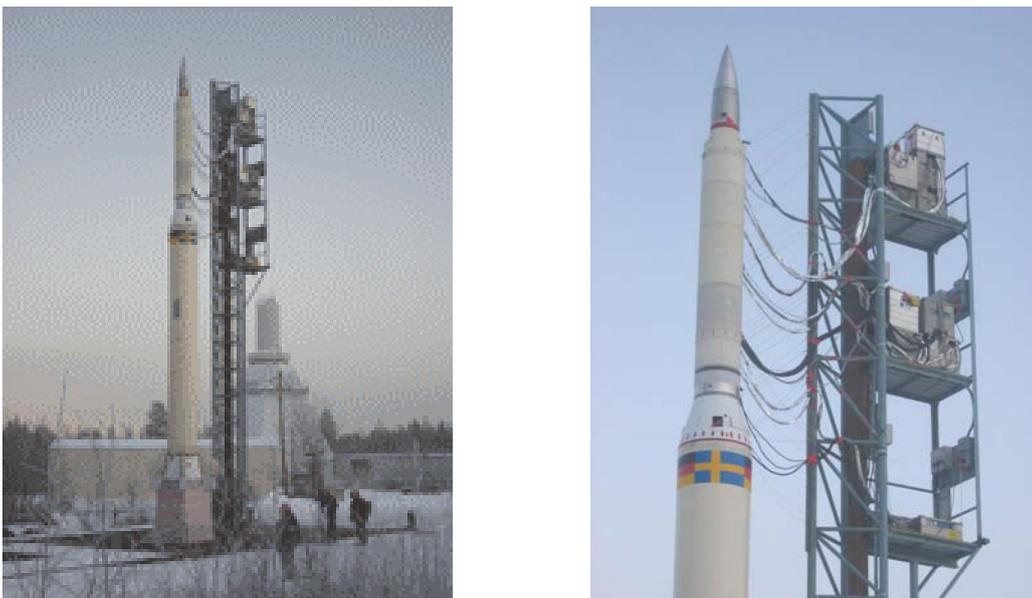


Figure 4.4 : déroulement des vols paraboliques en fusée-sonde (extraite du site Internet de l'ESA)

La figure 4.4 montre le déroulement des vols paraboliques pour les trois principales fusées-sondes. Après le vol, la charge utile retombe en parachute sur terre, dans un secteur délimité de  $5600 \text{ km}^2$  –toutefois le point d’impact normal est situé à  $75 \text{ km}$  au Nord du site de lancement– puis ramenée par hélicoptère.

En ce qui concerne MAXUS, l’apogée se situe autour de  $700 \text{ km}$  d’altitude –la Station Spatiale Internationale est en orbite à  $400 \text{ km}$  d’altitude– La durée de la phase de micropesanteur est de 12 minutes et sa valeur de  $10^{-4} \text{ g}$ , c’est-à-dire 100 fois meilleure à celle obtenue dans l’A300-0G. MAXUS met en micropesanteur au maximum  $500 \text{ kg}$  de matériel scientifique sur une charge utile totale de  $800 \text{ kg}$ . Les données sont traitées en temps réel pendant le vol et téléchargées sur terre. Certaines, trop volumineuses, sont stockées dans une mémoire locale et doivent être rapidement récupérées en fin de mission, dès que les modules regagnent le site de lancement. C’est pourquoi l’ensemble de la procédure, du décollage au rapatriement, dure généralement moins d’une heure.

Les photographies de la figure 4.5 montrent la fusée-sonde MAXUS 6 sur sa rampe de lancement, quelques heures avant sa mise à feu. Celle de droite montre particulièrement la charge utile constituée de six modules cylindriques. Cinq d’entre eux sont des modules expérimentaux et le dernier est utilisé pour la gestion de l’alimentation et de la communication des données vers la base. La pointe supérieure renferme le parachute, déployé lors du retour des modules sur Terre.



*Figure 4.5 : photographies de la fusée-sonde MAXUS 6 ; à droite, détail de la charge utile, constituée de six modules cylindriques, dont cinq renferment des expériences*

### IV.C.2. Conception du module expérimental FOAM-2

Tout d'abord, précisons que le module FOAM-2, développé par la SSC, est commun à trois équipes de recherche, dont la nôtre, pour laquelle EADS-ST est sous-traitant. L'axe de recherche exploré par les autres équipes est la stabilité des mousses en micropesanteur, pour une mousse stable sur Terre (Adler et Pitois, Université de Marne-la-Vallée, France), et pour une mousse instable sur Terre (Kronberg et Andersson, The Institute For Surface Chemistry, Stockholm, Suède). Une description technique complète est publiée par Houltz et al.<sup>[1]</sup>.

La conception de la partie du module nous concernant est donc à la charge de EADS-ST. Je ne la détaillerai pas ici car elle découle partiellement des résultats de vols paraboliques en A300-0G précédant la campagne MAXUS 6.

### IV.C.3. Solutions moussantes utilisées

Pour ce vol, la solution de tensioactifs sélectionnée est un mélange de SDS et de DOH à des concentrations respectives de 8 et 0,25  $g.L^{-1}$ . Encore une fois, ces proportions sont adoptées de manière à obtenir des interfaces rigides pour les mousses (Pitois et al.<sup>[1]</sup>). C'est en effet le seul cas où l'équation d'imbibition donne des prédictions quantitatives.

## IV.D. A300-0G : campagne 35 de l'ESA

En préambule, je précise ici que je vais traiter les résultats techniques et scientifiques simultanément, dans l'ordre chronologique des campagnes. Cette démarche est évidente pour les résultats techniques, puisque chaque campagne permet de valider les concepts et les outils, les améliorer et tirer des conséquences pour la suivante. En ce qui concerne les expériences scientifiques, chaque campagne apporte des résultats différents, directement liés aux paramètres considérés et à la conception des appareillages de mesure. Cette conception revenant à EADS-ST, sauf pour la campagne 46 du CNES, elle est étroitement liée à celle des expériences techniques. Les deux aspects feront tout de même chacun l'objet de sous-parties.

La campagne 35 de l'ESA fut ma première participation à des vols paraboliques. Elle a eu lieu en octobre 2003. Le bâti ayant servi à la campagne 34 est repris et doté de nouvelles expériences, les montages électriques et hydrauliques de base restant les mêmes (figure 4.3).

## IV.D.1. Tests techniques et leurs résultats

### IV.D.1.a. Le mélangeur turbulent

Il s'agit de la troisième méthode de production de mousses, introduite en *IV.B.4.a*. Je vais maintenant entrer dans les détails de fonctionnement. Le principe est de faire rencontrer les deux phases dans une pièce spéciale percée de cylindres (figure 4.6). Dans la version testée, le liquide s'écoule sous une pression de 3 bar et le gaz sous 2,5 bar.

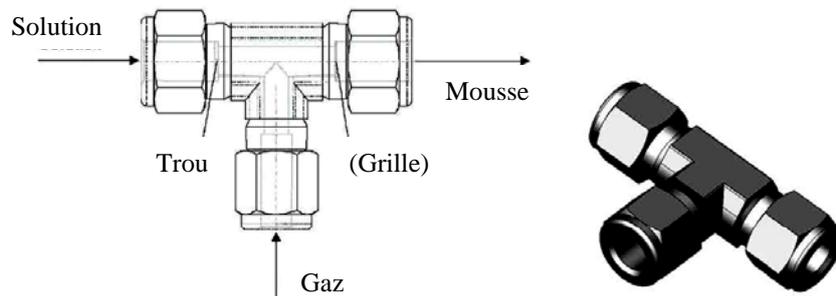


Figure 4.6 : dessin de la pièce centrale appelée mélangeur turbulent (extraite d'un rapport de EADS-ST, 2004)

La solution de tensioactif arrive par un trou percé sur une paroi joignant deux cylindres creux. Ce trou est un anneau de diamètre  $100 \mu\text{m}$ . Le gaz arrive perpendiculairement à la direction d'écoulement de la solution. Une grille peut être placée avant la sortie de la pièce. La mousse ainsi produite est amenée par un tuyau dans une cellule parallélépipédique remplie par le haut (figure 4.7), ou récupérée dans des sacs afin de mesurer sa fraction volumique de liquide.



Figure 4.7 : cellules d'observation de mousses produites par mélangeur turbulent et bullage, de droite à gauche

Le nettoyage de la cellule se fait par injection de gaz. Les paramètres variés sont :

- la longueur du tuyau (diamètre fixé à 5 mm) entre le mélangeur turbulent et la cellule ;
- les débits de gaz et de solution ;
- la taille élémentaire de la grille métallique utilisée.

Les résultats montrent que la qualité de la mousse est bonne et inchangée pour les longueurs de tuyau de 1 et 0,5 m. Par contre, pour un tuyau de 5 cm la mousse produite est peu homogène. La variation des débits a permis de balayer une gamme de fraction volumique de liquide comprise entre 0,1 et 0,3. Des mousses sèches ne sont donc pas productibles, certainement à cause de la faible pression exercée sur le gaz. Tout ceci est réalisé avec une grille en sortie. Si aucune grille n'est présente, la mousse produite est inhomogène. À l'inverse, notre équipe a observé des dépôts (poussières, cristaux de tensioactif...) obstruant les grilles les plus fines, et ce après seulement quelques fabrications. Nous avons constaté qu'il est optimal de choisir une taille de grille de 75  $\mu\text{m}$ . D'autre part, l'injection de gaz nettoie efficacement. Le résultat important est que rien ne diffère des observations faites sur Terre avec cette méthode.

#### IV.D.1.b. Circuit de production en boucle fermée

L'idée consiste à recycler la mousse déjà utilisée en la faisant circuler dans des tubes autour de la cellule expérimentale. On va déplacer la mousse en créant une différence de pression à l'aide d'une pompe. Cette mousse est, soit produite initialement par le mélangeur turbulent, soit générée par circulation dans la boucle fermée (figure 4.8). Cette méthode présente le grand avantage de réduire les quantités de matières premières puisqu'elle permet leur recyclage.

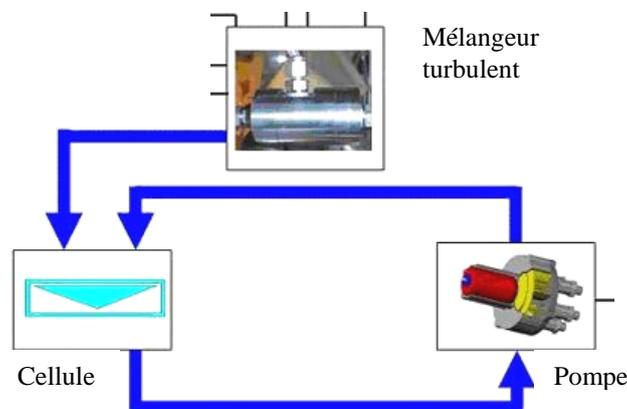


Figure 4.8 : recyclage des mousses utilisées en boucle fermée (extraite d'un rapport de EADS-ST, 2003)

Les résultats ne sont pas faciles à exploiter car l'appréciation est uniquement qualitative sur cette première tentative. La fraction volumique de liquide semble contrôlable, mais là encore pour de grandes valeurs, typiquement supérieures à 0,2. Une technique consistant à ajouter du gaz ne marche pas car elle casse la mousse préexistante et ne chasse pas la solution à remplacer, mais l'ancien gaz. Les meilleures conditions sont obtenues lorsqu'on utilise de la mousse initialement produite par le mélangeur turbulent. On peut, soit augmenter la quantité de gaz en faisant circuler cette mousse dans les tuyaux contenant déjà du gaz, soit augmenter la quantité de liquide par ajout dans les tuyaux. La vitesse de la pompe a également été testée et très vite fixée à son maximum, les autres réglages ne donnant peu ou pas de mousse. Des espoirs sont permis puisqu'au long des 20 s de micropesanteur, la qualité de la mousse produite par cette méthode ne cesse de s'améliorer. La méthode sera donc conservée pour MAXUS 6 où le temps de micropesanteur permettra de juger de son efficacité.

#### IV.D.1.c. Les cellules de rhéologie

Une cellule de rhéologie de géométrie cône-plan a été préparée, de manière à tester ses aspects les plus critiques : remplissage et nettoyage ; mesure de conductivité électrique le long d'un rayon ; et surtout le duo problématique *palier anti-frottement / étanchéité* au niveau de l'axe de rotation ou de la périphérie du cône (figure 4.1). Le système incorporé à la géométrie pour ce dernier problème est un joint gonflable. Un autre joint, dit à *labyrinthe*, consiste à utiliser une géométrie constituée d'un axe plongeant dans un cylindre évidé, les deux possédant des reliefs mâles / femelles s'imbriquant sans se toucher.

Pour cette cellule, le remplissage et le nettoyage ont été des succès. La mousse, provenant de la fabrication par mélangeur turbulent, remplit uniformément la cellule. Des deux types de nettoyage, l'un par injection de gaz et l'autre par centrifugation, seul le second s'est montrée efficace. Les mesures de conductivité sont cohérentes avec les changements de conditions, comme le niveau de pesanteur, la fraction volumique de liquide de la mousse utilisée, ou encore la vitesse de centrifugation. Par contre, le joint gonflable, quelle que soit la pression appliquée, s'est montré incapable d'empêcher les fuites. De même, les deux joints testés sur la cellule cylindrique se sont révélés inopérants.

Une équipe d'EADS Bordeaux a embarqué, le 3<sup>ème</sup> jour, une géométrie originale composée de deux cônes accolés par leurs bases circulaires, de façon à réduire le contact avec la surface supérieure du contenant (figure 4.9).

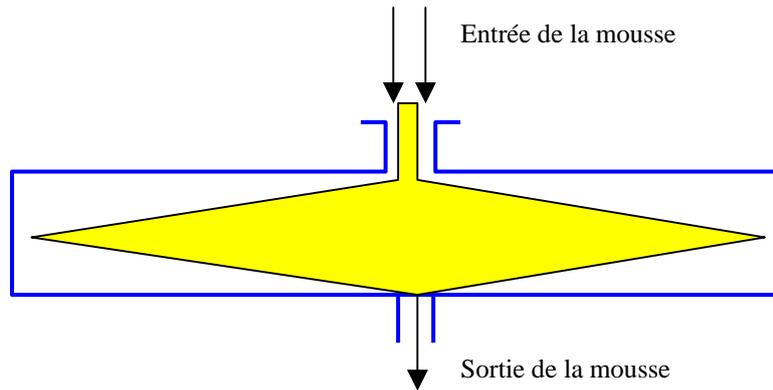


Figure 4.9 : schéma de principe de la cellule double cône conçue par EADS Bordeaux

Les tests sur cette cellule furent uniquement focalisés sur la validation en micropesanteur des performances de remplissage et de nettoyage préalablement évaluées sur Terre.

Le remplissage est homogène dans le volume au dessus du premier cône, de la même manière que pour la cellule précédente. Mais, l'entrée et la sortie étant situées aux extrémités de la cellule selon l'axe des cônes, la mousse doit contourner le premier cône puis longer le second avant de sortir. Cette situation crée des hétérogénéités de pression et de remplissage. Par observation, nous nous sommes effectivement aperçus que la mousse dans la partie basse progresse de plus en plus difficilement au cours du temps. D'autre part, le nettoyage par injection de gaz s'est montré inefficace car, même s'il chasse une bonne partie de la mousse, il crée aussi de grandes bulles, très difficiles à éliminer aux pressions appliquées.

#### IV.D.4. Imbibition unidimensionnelle libre d'une mousse

Dans une dernière cellule, de forme parallélépipédique, une mousse est produite par bullage (figure 4.7). La technique consiste à faire passer un gaz à travers un verre poreux immergé dans la solution de tensioactif. Pour un débit de gaz optimal, le rayon des bulles sera fixé par la taille des pores, égal à 1,5 mm pour ces vols. La mousse est produite en phase de vol stabilisé, drainée en hyperpesanteur, laissée libre en micropesanteur. La cellule étant remplie complètement, les volumes de liquide et de mousse ne changent pas de place. Par contre, par succion capillaire, la mousse est imbibée par le réservoir de liquide.

La dynamique de cette imbibition est suivie par un dispositif utilisant la transmission lumineuse (figure 4.10), dont on peut extraire des informations qualitatives sur la fraction volumique de liquide locale et quantitatives sur l'évolution du front d'imbibition.

L'épaisseur de notre cellule représentant plus d'une dizaine de bulles, on se situe dans le régime de diffusion multiple, pour lequel l'intensité lumineuse transmise  $I_t$  est inversement proportionnelle à  $\sqrt{\varepsilon}$ . Cependant, le facteur de cette relation n'est pas connu (Vera et al.<sup>[1]</sup>). C'est pourquoi je ne l'exploite que qualitativement. Ainsi, une mousse humide paraîtra plus foncée qu'une mousse sèche, transmettant moins de lumière. Le front d'imbibition est ainsi défini par la frontière entre une zone claire non imbibée et une zone foncée déjà imbibée. Par cette technique, on peut suivre les phases du vol parabolique en traçant dans le temps le ratio  $I_{t0}/I_t$ ,  $I_{t0}$  étant l'intensité incidente, générée par une source de lumière blanche (figure 4.11).

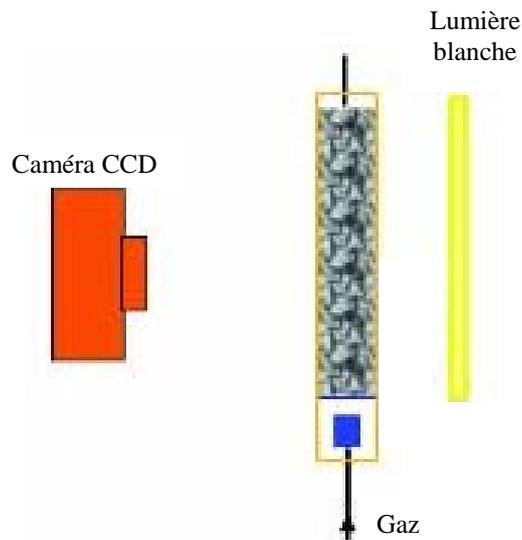


Figure 4.10 : acquisition de l'intensité lumineuse transmise par une mousse (extraite de Bail et al.<sup>[1]</sup>, 2005)

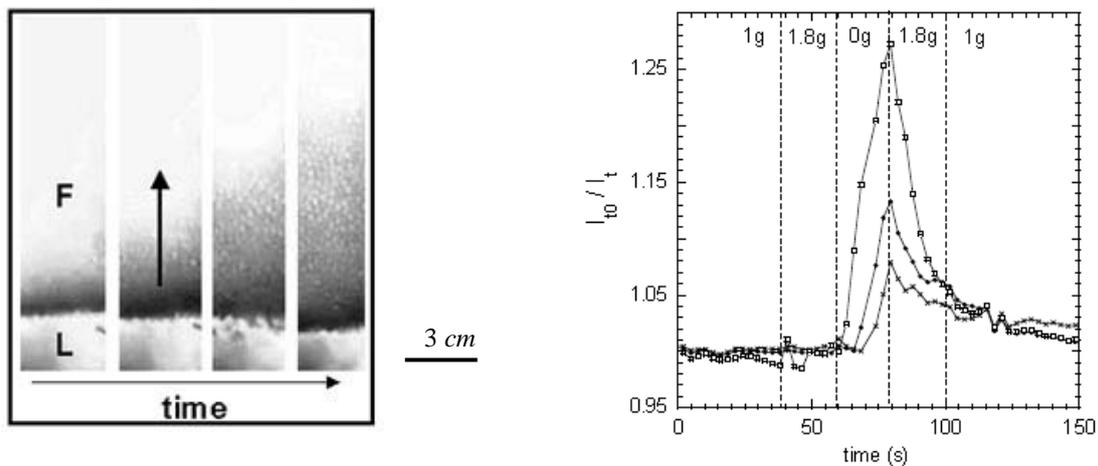


Figure 4.11 : à gauche, imbibition de la mousse (F) par le liquide (L) et à droite, ratio des intensités incidente et transmise durant les phases d'un vol parabolique, pour trois positions verticales dans la mousse : en haut (croix), au milieu (rond) et en bas (carré), l'instant pour lequel ce ratio commence à augmenter donnant pour chaque position le passage du front

Les résultats quantitatifs sont obtenus en analysant les vidéos de l'intensité lumineuse transmise par la mousse au cours du temps (figure 4.11). Le front d'imbibition y apparaît en effet clairement. En moyennant les points extraits des vidéos sur une vingtaine de paraboles, on trace les positions du front et de l'interface mousse / liquide en fonction du temps (figure 4.12). Les deux positions obéissent à une loi de puissance dont les facteurs seront explicités par la suite, et dont les exposants sont égaux à  $0,48 \pm 0,03$ . Par commodité, j'ai tracé les valeurs absolues des positions mais celles de l'interface mousse / liquide sont négatives.

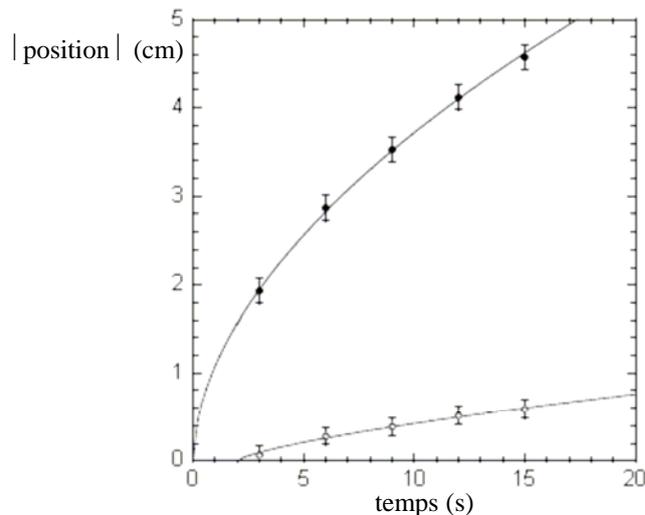


Figure 4.12 : positions du front d'imbibition (rond plein) et de l'interface (rond vide) en fonction du temps

Ces observations sont en accord avec les expériences précédentes de Caps et al.<sup>[1]</sup> pour l'imbibition libre d'une mousse 2D –une bulle d'épaisseur– Ils trouvent, comme nous, des exposants proches de 0,5 ; conformément aux prédictions de l'équation d'imbibition pour des interfaces rigides –obtenues par l'utilisation du mélange TTAB/DOH– Par contre, ils interprètent la baisse de l'interface mousse / liquide par une invasion de la mousse dans le réservoir. Dans notre cas, il s'agit de la diminution du volume de ce dernier à mesure que la mousse est imbibée. Celle-ci ayant initialement un profil vertical entre la limite sèche loin du réservoir et la limite humide en contact avec celui-ci (cf. II.D.1), elle ne pompe pas immédiatement du liquide du réservoir, d'où le retard observé à l'interface mousse / liquide. Par contre, aux temps les plus longs de micropesanteur, le rapport des facteurs des lois de diffusion doit rendre compte d'une fraction volumique de liquide moyenne dans la mousse, puisque tout ajout de liquide provient alors du réservoir. Ce rapport vaut environ 1/7 ce qui signifie que cette fraction moyenne vaut environ 0,15. Cette valeur est proche de la moyenne pour le profil prévu par Cox et Verbist<sup>[2]</sup>, quasiment linéaire entre les fractions volumiques de liquide de 0,36 et 0.

## IV.E. A300-0G : campagne 37 de l'ESA

### IV.E.1. Préparation de la campagne 37 de l'ESA

La campagne 35 ayant permis de sélectionner des méthodes de fabrication, de nettoyage, d'observation et de mesure des mousses en micropesanteur, les objectifs de cette nouvelle campagne sont beaucoup moins dispersés. De plus, la proximité du vol MAXUS 6 en fait une véritable phase de validation des méthodes à employer. Les tests à réaliser sont ainsi réduits au strict nécessaire, autour des fonctionnalités de la cellule de rhéologie. Cela permet à l'équipe de se focaliser sur moins de problèmes simultanément, tâche difficile en conditions de vol parabolique.

Une expérience scientifique est d'autre part conçue pour mesurer les effets du débit imposé sur l'imbibition capillaire.

Le bâti conserve sa structure ainsi que ses équipements électriques –sauf la conductimétrie– et hydrauliques. La mousse sera produite par le mélangeur turbulent et par bullage, avec de nouveaux tests de circulation en boucle fermée.

La campagne s'est déroulée au cours du mois de juin 2004.

### IV.E.2. La cellule de rhéologie et ses résultats techniques

Toutes les fonctionnalités déjà évoquées, exceptée la centrifugation, sont à nouveau testées dans une cellule de rhéologie simple cône étanche. Le joint est réalisé de façon permanente car nous voulons absolument éviter les fuites. Le cône est donc fixe et aucun axe ne sort de la cellule. Comme pour la campagne précédente, aucun test de rhéologie n'est possible. Par contre, une nouvelle fonctionnalité est implémentée : l'injection de liquide dans la cellule. Elle va permettre de contrôler la fraction volumique de liquide lors d'une production en boucle fermée. Elle va aussi servir à faire des essais d'imbibition capillaire dans la géométrie cône-plan, principale expérience scientifique prévue pour MAXUS 6. Le piston-doseur alimentant la cellule en liquide a été conçu par EADS-ST. Elle injecte le liquide par un canal indépendant, concentrique à celui de la mousse (figure 4.13). Pour que l'injection soit la plus homogène possible, trois bagues d'injection, différemment percées, sont testées (figure 4.14). Les trous font respectivement 500 et 800  $\mu\text{m}$  de diamètre.

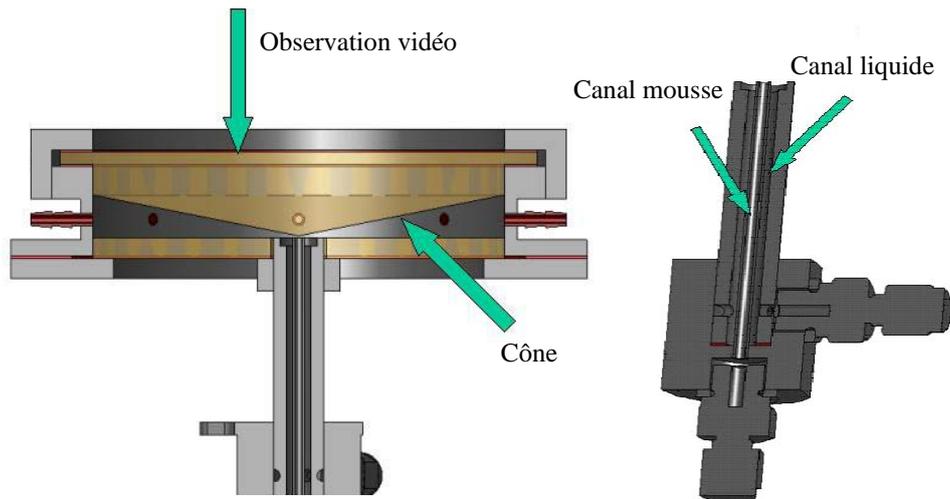


Figure 4.13 : cellule de rhéologie et détail des canaux de l'injecteur (extraite d'un rapport de EADS-ST, 2004)



Figure 4.14 : bagues d'injection à trous ou à rainure (extraite d'un rapport de EADS-ST, 2004)

Une illumination de la cellule est faite d'un côté de l'échantillon et l'intensité transmise est récoltée par une caméra CCD (figure 4.15). Cette illumination est générée par un panneau de diodes électroluminescentes dont le rayonnement est homogénéisé par un diffuseur (verre dépoli). Nous nous intéressons alors au front d'imbibition en variant le débit d'injection (de 4,5 à 70  $mL.min^{-1}$ ) et la bague utilisée.

Le remplissage de la cellule n'a posé aucun problème et les mousses produites par le mélangeur turbulent sont toujours homogènes. L'utilisation de la boucle fermée a donné de moins bons résultats de remplissage qu'aux vols précédents, et la fraction volumique de liquide n'est toujours pas passée sous 0,1. Cela montre que la centrifugation, utilisée aux vols précédents, est indispensable pour créer des mousses homogènes par circulation en boucle fermée. Pour la même raison, le nettoyage s'est avéré moins efficace, malgré une augmentation à 8 sorties possibles pour la mousse, dont 5 sont visibles en figure 4.15 (tubes).

En ce qui concerne l'imbibition, le liquide injecté se propage radialement de manière isotrope pour les plus faibles débits, comme on peut le voir sur la couronne extérieure grise de la figure 4.16.

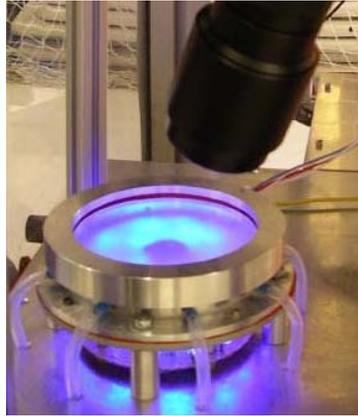


Figure 4.15 : cellule de rhéologie illuminée pour suivre l'imbibition (extraite d'un rapport de EADS-ST, 2004)

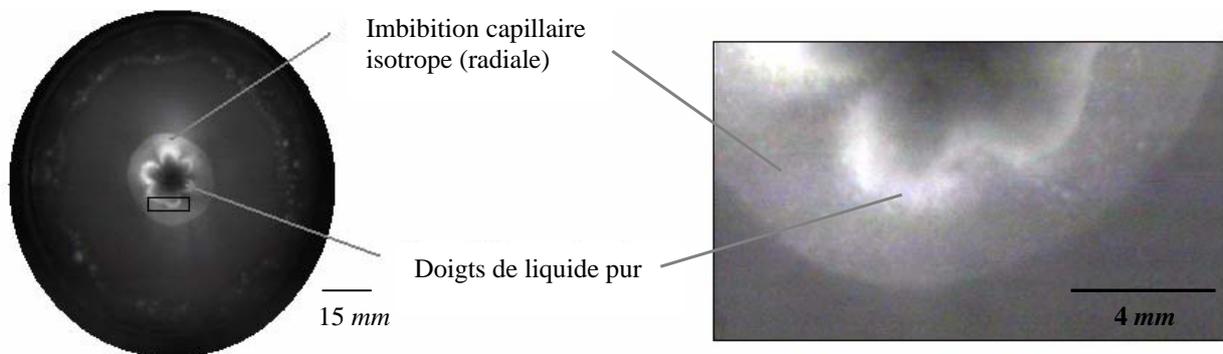


Figure 4.16 : injection de liquide avec la bague trouée à  $800 \mu\text{m}$ , pour un débit de  $45 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ , après 12 s de micropesanteur (extraite d'un rapport de EADS-ST, 2004)

Au delà d'un débit de  $10 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ , des instabilités commencent à apparaître autour de la bague d'injection, quelle que soit la géométrie de cette dernière (figure 4.14). Il s'agit en fait de liquide pur, puisque les doigts apparaissent blancs en transmission, montrant qu'il n'y a pas de diffusion dans ces régions (la zone noire centrale est l'ombre du cylindre d'injection). D'autre part, la géométrie cône-plan favorise ce comportement car la hauteur est très faible autour de la bague d'injection, en dessous du demi  $\text{mm}$ . Seules une ou deux bulles se trouvent donc confrontées à une grande vitesse d'injection. Elles sont donc certainement repoussées par l'écoulement de liquide, jusqu'à une distance où assez de bulles s'y opposent. Le réservoir de liquide ainsi créé imbibe alors le reste de la mousse. Il est dommage de ne pas avoir disposé de la mesure de la conductance électrique pour vérifier l'hypothèse du liquide pur dans cette région. Des essais sur Terre nous ont cependant permis, avant MAXUS 6, de la confirmer et de choisir un débit approprié pour la minimiser. En ce qui concerne le type de bague utilisé, les doigts d'instabilité sont minimisés pour les trous de  $800 \mu\text{m}$  de diamètre, mais la région de liquide pur existe bien dans les trois cas.

### IV.E.3. Imbibition unidimensionnelle forcée d'une mousse

La seconde expérience scientifique à bord de l'A300-0G est très similaire à celle de la campagne précédente. La méthode de production de la mousse est la même, dans une cellule parallélépipédique de mêmes proportions, conduisant à un rayon des bulles homogène de 1,5 mm. La principale modification est l'ajout d'un tube d'injection en haut de la cellule, permettant d'imbiber uniformément la mousse à différents débits (figure 4.17). Ce tube est horizontal et percé de 8 trous de 500  $\mu\text{m}$  de manière à ce que le liquide injecté soit réparti sur toute la largeur de la mousse. Il est alimenté par un tube situé le long de l'épaisseur de la cellule (à droite sur la figure 4.17). Avant chaque nouvelle parabole, la mousse imbibée est remplacée, simplement en poussant l'ancienne hors de la cellule avec la nouvelle (tube en haut à gauche sur la figure 4.17).

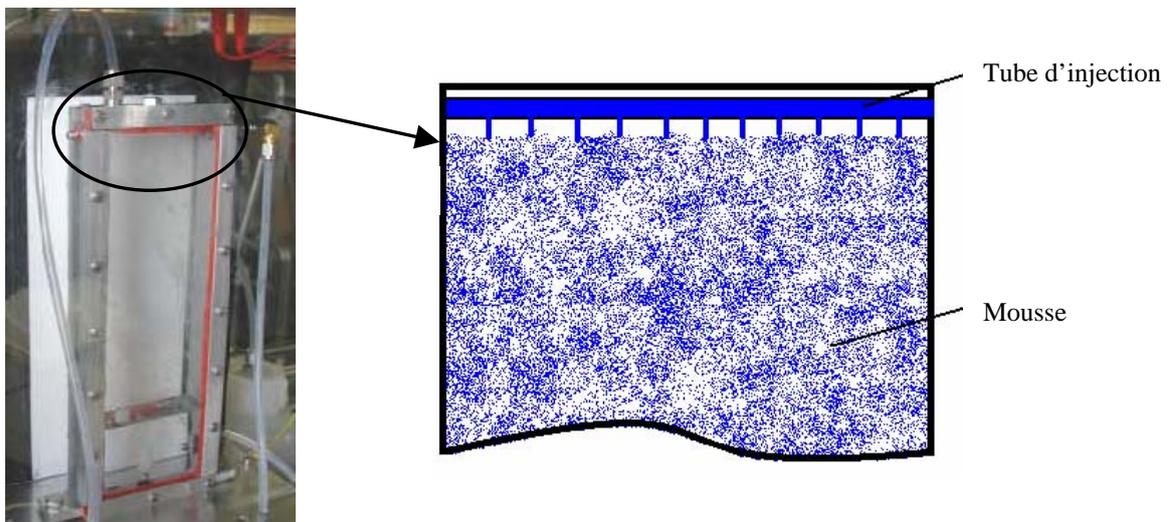


Figure 4.17 : cellule d'imbibition forcée ; détail du tube d'injection (extraite d'un rapport de EADS-ST, 2004)

Les débits utilisés s'étalent de 5 à 50  $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ . Bien sûr, une imbibition libre a également lieu en bas de la cellule, à l'interface liquide / mousse. Nous avons vu avec la campagne précédente que, pour ces conditions, le liquide imbibe environ une hauteur de 5 cm durant une parabole. Il est donc nécessaire d'avoir une hauteur de mousse importante afin que les deux fronts ne se rencontrent pas. Nous la fixons à 20 cm.

Comme pour l'imbibition libre, l'évolution temporelle du front pour chacun des débits est extraite de vidéos. Cependant, j'utilise cette fois le logiciel Foamfront, développé par I.T.CONCEPT dans le but de suivre un front de drainage sur vidéo numérique.

Il s'agit en fait d'un analyseur d'image qui suit le déplacement spatial d'une transition de niveau de gris. Il me faut donc au préalable transformer les vidéos analogiques enregistrées pendant les vols paraboliques en vidéos numériques. Une série de photographies issues d'une des vidéos, au débit  $40 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ , est montrée en figure 4.18.

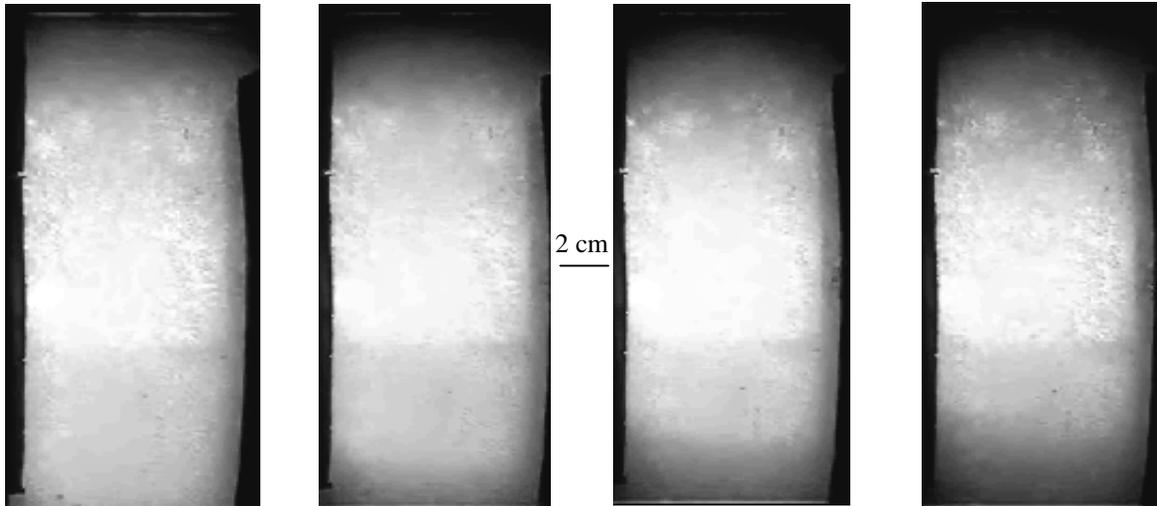


Figure 4.18 : évolution des fronts d'imbibition de 0 à 15 s de micropesanteur pour un débit de  $40 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$

Sur ces images, on se rend compte d'un problème d'homogénéité de la source lumineuse, caractérisée par des traits horizontaux. En haut, cela perturbe l'analyse puisqu'une zone d'ombre de  $3 \text{ cm}$  est présente sous le tube d'injection –ce dernier est visible en haut de la première photographie– y rendant impossible la mesure. Cette erreur de conception, détectée tardivement, ne permet de mesurer le front qu'aux débits  $\geq 20 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$  et peu de vidéos sont exploitables. Sur la figure 4.19, je trace l'évolution du front d'imbibition pour des débits 20 ; 30 et  $40 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$  en micropesanteur, et au débit  $7 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$  en phase de 1,8g et sur Terre. Cette dernière courbe est issue des données de Saint-Jalmes et al.<sup>[1]</sup>. Les parties sans points de mesure correspondent à l'ombre sous le tube d'injection, à des défauts d'enregistrement, ou à des instabilités gravitationnelles précédant la phase de 1,8g, dues à l'orientation de la cellule.

Les résultats en micropesanteur montrent une dépendance en loi de puissance dont l'exposant ne dépend pas du débit (entre 20 et  $50 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ ) et vaut  $0,48 \pm 0,05$ . Cette valeur est un peu en dessous de celle attendue théoriquement, égale à 0,6 (II.F.1.a). Cette différence peut être due au manque de données pour les temps courts ou bien à une concentration en DOH trop faible pour se trouver dans le cas des interfaces rigides. En effet, le résultat théorique pour des interfaces mobiles donne un exposant 0,5 (II.F.1.b). D'autre part, le facteur de la loi de puissance pour des interfaces rigides doit varier avec le débit avec un exposant 0,2 (II.F.1.a) –la valeur pour des interfaces mobiles n'est pas connue– Je le trouve égal à 0,22.

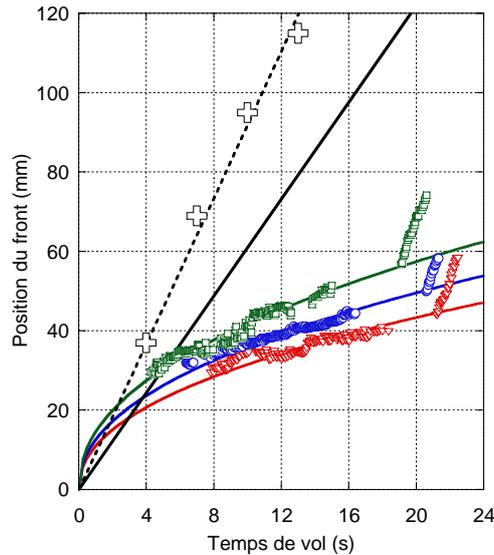


Figure 4.19 : imbibition de mousse dans l'A300-0G en micropesanteur puis hyperpesanteur (triangle, rond et carré respectivement à 20, 30 et 40 mL.min<sup>-1</sup>) ; en hyperpesanteur seule à 7 mL.min<sup>-1</sup> (croix) ; drainage sur Terre à un débit surfacique identique (ligne continue, données issues de Saint-Jalmes et al.<sup>[1]</sup>)

Pour évaluer le régime étudié, je calcule la mobilité interfaciale  $M$ , définie en (2.35). Pour la solution de TTAB/DOH utilisée, je trouve comme viscosité de cisaillement de surface, moyennée sur plusieurs mesures,  $5.10^{-6} N.s.m^{-1}$ , en utilisant l'ISR1 (cf. III.B.4). Cette valeur est du même ordre de grandeur, quoi que légèrement supérieure, à celle rapportée par Pitois et al.<sup>[1]</sup> pour les concentrations utilisées (cf. IV.B.3). Ainsi,  $M = 0,3$  dans le cas le moins favorable où  $\varepsilon = 0,36$ . Cela signifie qu'on est sûr de se trouver en dessous de cette valeur au front d'imbibition. On se situe donc bien dans le régime des interfaces rigides (cf. II.E.3.a). Pour le vérifier autrement, il est possible de mesurer  $M$  à partir des résultats expérimentaux. En redimensionnant l'équation (2.47) par (2.42), avec une tension de surface de  $30 \pm 0,5 mN.m^{-1}$ , mesurée par la technique de la goutte montante (cf. III.B.1.b), il vient :

$$p = 0,85.K^{2/5}Q^{1/5}t^{3/5} \quad (4.1)$$

$C_{3-d}$  étant dans ce cas la section transversale de la cellule ( $30 cm^2$ ). Le facteur de la loi de puissance pour le débit est obtenu par ajustement (0,133). La perméabilité vaut donc 0,01. L'équation (2.38) permet de trouver  $M = 0,2$  ; bien représentative des interfaces rigides.

Pour la phase de 1,8g la courbe représentée sur la figure 4.19 montre une imbibition à un débit de  $7 mL.min^{-1}$  –qui égale un débit surfacique de  $4.10^{-3} cm.s^{-1}$  pour la section de notre cellule– Le comportement linéaire est bien caractéristique d'une domination des effets gravitationnels sur les effets capillaires (cf. II.E.3.a). La pente vaut 9 –notons que les pentes après les paraboles valent environ 11–

Je la compare à la pente pour un essai de drainage forcé sur Terre de même débit surfacique, issue de l'article de Saint-Jalmes et al.<sup>[1]</sup>. Elle vaut 6 et le rapport vaut 1,5 ce qui n'est pas très éloigné du  $\sqrt{1,8}$  attendu par le calcul avec l'équation (2.36).

Pour quantifier l'accord théorie / expériences, Saint-Jalmes et al.<sup>[3]</sup> ont réalisé des simulations numériques pour les conditions expérimentales de ces vols paraboliques et du vol MAXUS 6, dont je vais parler juste après. Le seul paramètre ajustable est la perméabilité, dont deux valeurs extrêmes sont envisagées. Pour le débit de  $20 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ , l'accord est meilleur pour  $K = 0,0067$  alors que pour  $40 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$  il est meilleur pour  $K = 0,011$ . L'ensemble des résultats serait donc meilleur pour une perméabilité  $K$  intermédiaire, ce que je trouve en effet plus haut. En ce qui concerne la phase d'hyperpesanteur à  $1,8g$  –pour la phase bruitée suivant immédiatement la phase de micropesanteur, différente de celle représentée en figure 4.19, pour laquelle l'accélération est mieux stabilisée– la simulation rend bien compte des résultats expérimentaux.

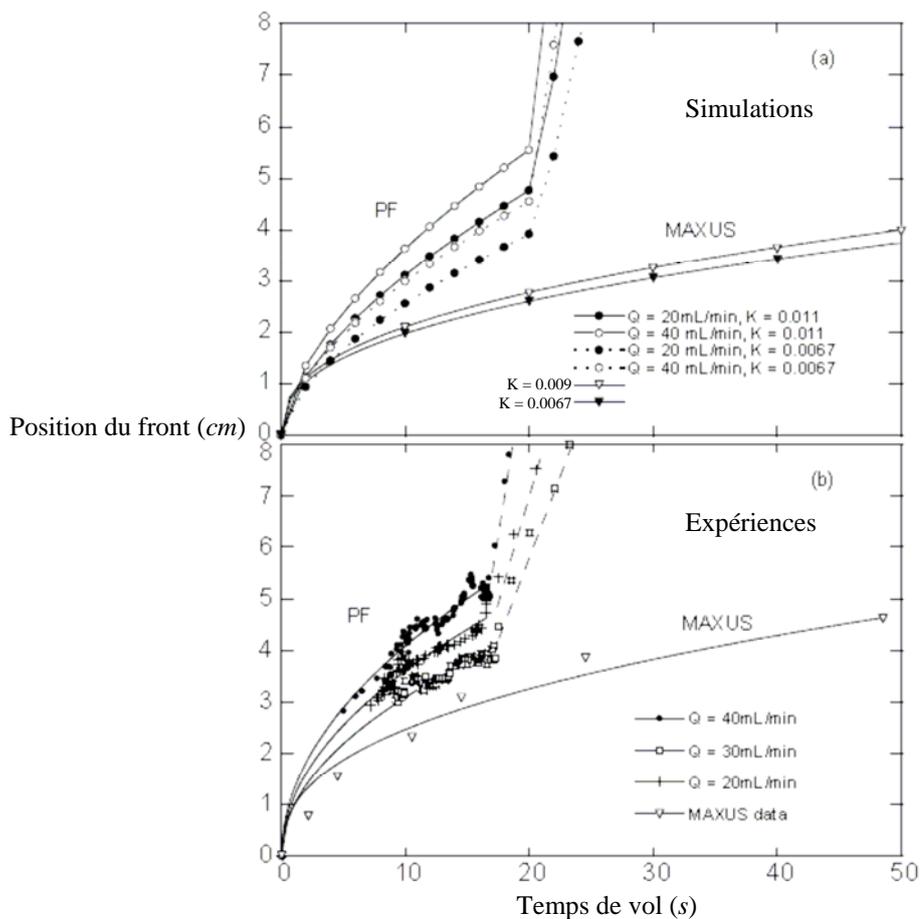


Figure 4.20 : position du front au cours du temps de vol parabolique simulée a) et expérimentale b) pour différents débits et pour deux perméabilités extrêmes (simulation) pour les campagnes A300-0G 37 et MAXUS 6

## IV.F. Campagne en fusée-sonde : MAXUS 6

### IV.F.1. Préparation de la campagne MAXUS 6

Grâce à la campagne ESA 37 dans l'A300-0G, des paramètres techniques ont été sélectionnés, validés par des essais terrestres à la SSC, en Août 2004, sur la structure réelle volant dans MAXUS 6. Je dresse ici la liste des moyens retenus :

- l'étanchéité de la cellule de rhéologie est réalisée par collage permanent, un capteur mesurant la pression à l'intérieur en permanence ;
- une rotation d'ensemble de la cellule de rhéologie est réalisée afin d'assister le nettoyage par centrifugation (figure 4.21), en plus de sa connexion à l'extérieur (dépression) ;
- les 8 tubes d'évacuation de la cellule de rhéologie sont successivement connectés à la boucle fermée (la pompe étant en marche), grâce à la rotation, ce qui génère une dépression faisant circuler la mousse de la cellule à la boucle (figure 4.23) ;
- la boucle fermée est utilisée pour la fabrication de la mousse, à partir d'un volume de liquide contenu dans la cellule de rhéologie représentant 5% du volume total du circuit, équipée d'une grille ( $75 \mu\text{m}$ ), et accompagnée d'une rotation d'ensemble (pour cisailer les bulles formées) ;
- la solution d'illumination par diodes électroluminescentes est conservée (figure 4.21) ;
- six paires d'électrodes sont implantées de part et d'autre d'un rayon (figure 4.23), et la conductance de la mousse est mesurée sous une tension sinusoïdale de 10 V à 1 kHz ;
- une caméra CCD d'observation est placée pour filmer la mousse à travers le plan de la cellule de rhéologie (figure 4.22) ;
- l'injection de liquide est faite avec la bague percée de trous de  $800 \mu\text{m}$  de diamètre (figure 4.14), au débit adapté de  $2 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ .

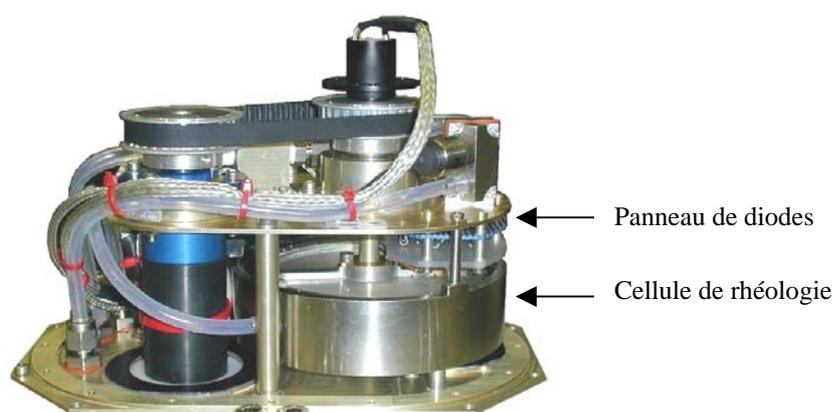


Figure 4.21 : photographie du module d'imbibition de MAXUS 6 (extraite d'un rapport de EADS-ST, 2004)

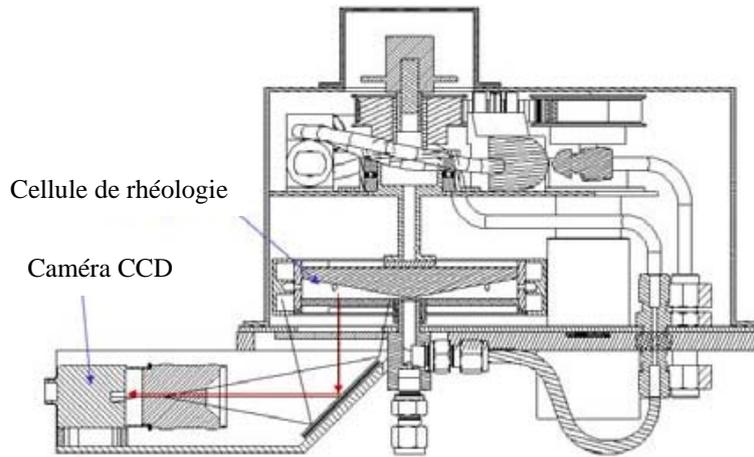


Figure 4.22 : dessin technique du module d'imbibition de MAXUS 6, vue de côté

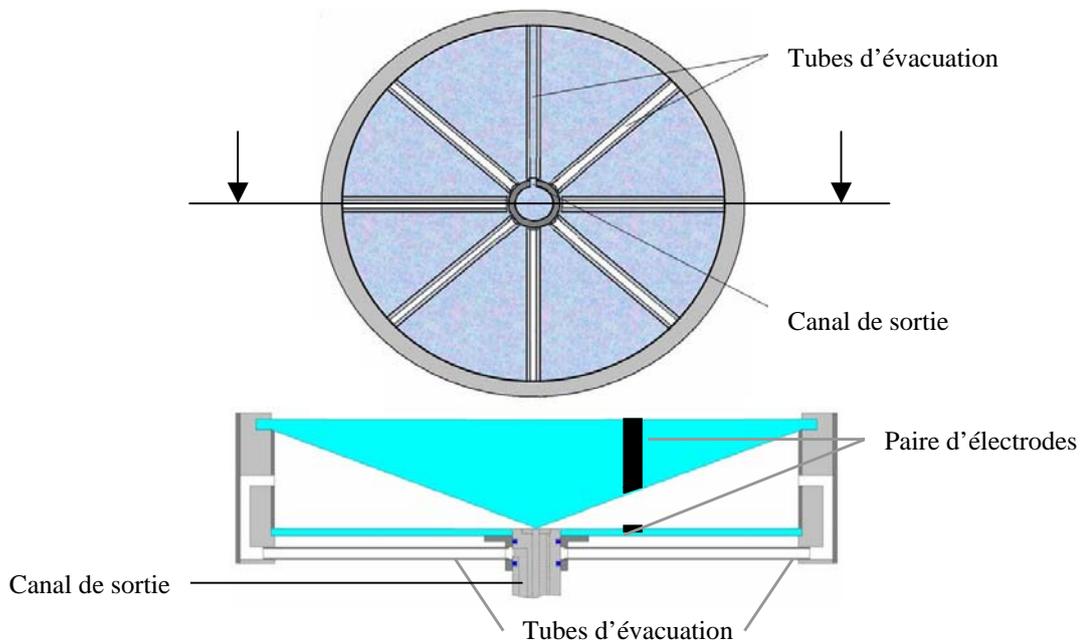


Figure 4.23 : vue de dessous et coupe de face (échelles différentes) du système d'évacuation de la mousse vers la boucle fermée et une paire d'électrodes (extraite d'un rapport de EADS-ST, 2004)

#### IV.F.2. Résultats techniques du vol MAXUS 6

La mesure de la pression dans la cellule de rhéologie (figure 4.24) montre qu'il n'y a pas de fortes surpressions tout au long des séquences du vol (détaillées sur la même figure). Comme le capteur n'est pas capable de mesurer une pression supérieure à 1600 mbar, on peut toutefois se demander quelle valeur est atteinte lors de l'homogénéisation dans la boucle.

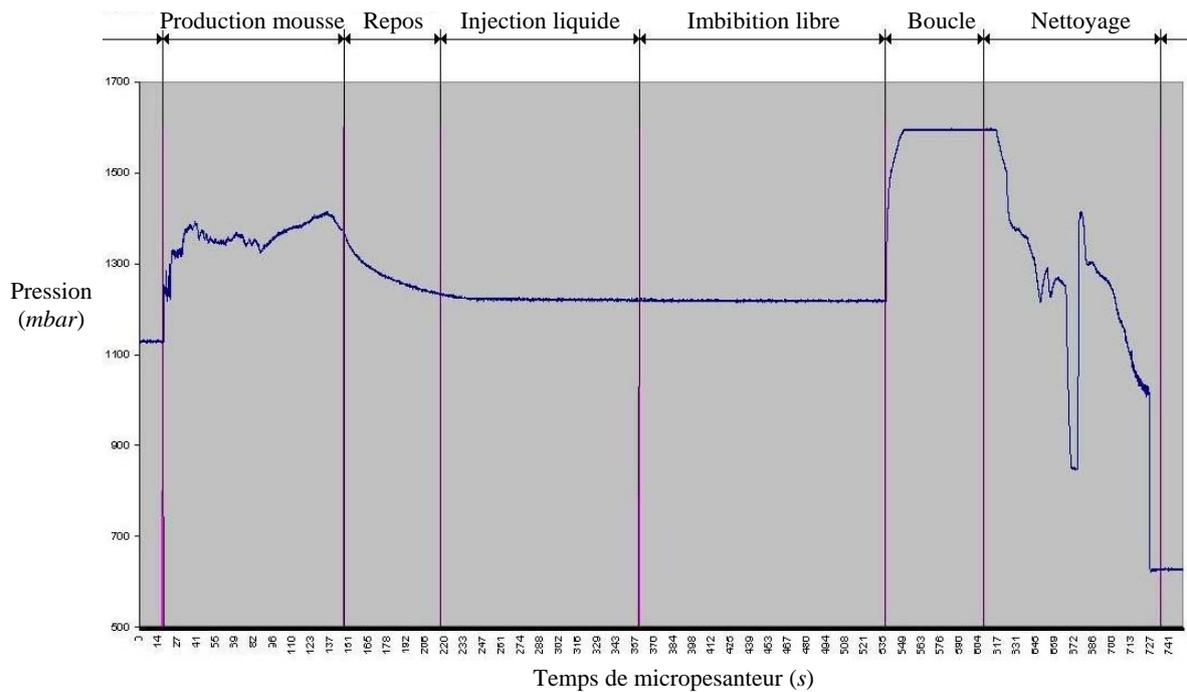


Figure 4.24 : pression dans la cellule de rhéologie au cours de la séquence de micropesanteur du vol MAXUS 6 (extraite d'un rapport de EADS-ST, 2004)

Reprenons maintenant une à une les opérations des séquences. La production de la mousse s'est montrée très efficace, conduisant à un échantillon homogène (figure 4.25a) avant la fin du temps imparti (130 s). La fraction volumique de liquide a été mesurée à 0,05 et le diamètre moyen des bulles (légèrement polydispense) autour de 200  $\mu\text{m}$ . La phase de repos permet à la mousse de relaxer les contraintes générées lors de l'intense cisaillement nécessaire à sa production, ce qui est vérifié par la baisse de la pression dans la cellule de rhéologie. L'injection de liquide ainsi que l'imbibition seront commentées dans la partie suivante, dédiée aux résultats scientifiques, mais du point de vue technique tout s'est très bien déroulé. La mousse, après l'imbibition, est globalement plus humide mais moins homogène que la mousse initiale, puisque le liquide n'a pas eu le temps de se répartir dans tout l'échantillon. L'idée de l'homogénéisation est d'utiliser la boucle fermée pour régénérer cette mousse plus humide dans la cellule de rhéologie. Cette méthode marche à condition de lui laisser plus de temps (environ 300 s contre 60 s imparties). De plus, les conditions ne sont pas favorables car une mousse sèche est bien plus visqueuse qu'une mousse humide, donc difficile à pousser hors de la cellule de rhéologie. La figure 4.25b montre la nouvelle mousse chassant l'ancienne à la fin du temps d'homogénéisation. On voit clairement qu'elle n'a pas progressé au delà de la moitié de cellule. Enfin, le nettoyage de la mousse (figure 4.25c) est réalisé par connexion de la boucle fermée (pompe en marche) au milieu extérieur, en dépression par rapport au circuit.

La cellule de rhéologie est simultanément centrifugée afin d'amener la mousse en contact avec les parois, où se trouvent les tubes d'évacuation. Le processus est divisé en deux étapes, entre lesquelles une phase d'observation de 5 s est réalisée, la pompe étant arrêtée et la rotation minimisée, ce qui explique la chute puis la remontée de la pression. Après 130 s d'opération, le résultat est très satisfaisant, la cellule étant totalement vidée –les formes ovales visibles en figure 4.25 sont dues aux interférences entre diodes électroluminescentes–



Figure 4.25 : de gauche à droite a) production de la mousse b) homogénéisation après imbibition et c) nettoyage de la mousse, au cours du vol en micropesanteur MAXUS 6 (extraite d'un rapport de EADS-ST, 2004)

### IV.F.3. Imbibitions bidimensionnelles d'une mousse

La méthode utilisée pour suivre l'imbibition de la mousse est la conductimétrie, grâce aux six paires d'électrodes placées le long d'un rayon, en vis à vis dans le cône et le plan (figure 4.22). Les paires d'électrodes sont distantes de 7,7 mm à partir du centre de la cellule (numérotées du centre vers la périphérie). L'imbibition est réalisée en deux temps, le premier à débit constant de  $2 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$  pendant 150 s, puis librement pendant 170 s. La conductance mesurée en fonction du temps pour les paires d'électrodes est représentée en figure 4.26.

Qualitativement, on voit bien que les conductances montent à mesure que le liquide injecté imbibe la mousse. Il est possible de vérifier par observation, grâce aux enregistrements de la caméra CCD, que ces montées correspondent au passage du front d'imbibition. Comme pour les vols paraboliques précédents, malgré le faible débit, il est observé un réservoir de liquide pur à proximité de la bague d'injection. La mesure sur les paires d'électrodes les plus proches de ce point confirment cette observation par la présence d'une saturation de la conductance, égale à celle du liquide pur pour cette géométrie. Quand l'injection est arrêtée, les conductances de ces paires d'électrodes diminuent au profit des paires d'électrodes loin du centre, c'est-à-dire que le liquide accumulé au centre imbibe le reste de la mousse.

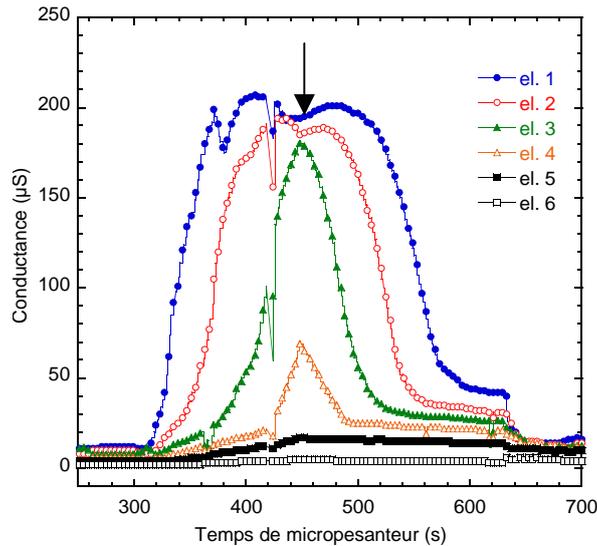


Figure 4.26 : conductance en fonction du temps de micropesanteur dans MAXUS 6 pour chaque paire d'électrodes (la flèche indique le point d'arrêt de l'injection)

En figure 4.20, la position du front d'imbibition est reportée en fonction du temps, dans la partie à débit imposé. La courbe est construite en relevant l'instant relatif auquel une paire d'électrodes a détecté l'arrivée du liquide, c'est-à-dire l'instant où la conductance de cette paire commence à augmenter, tracé en fonction de la position des paires d'électrodes.

Des simulations numériques, dans les conditions réelles de l'expérience, ont été réalisées par Saint-Jalmes et al.<sup>[31]</sup>. La géométrie cône-plan est modélisée et toutes les grandeurs physiques sont fournies au programme. Le diamètre moyen des bulles est pris à 300  $\mu\text{m}$ , car un temps assez long s'est écoulé entre la production de la mousse et l'imbibition. Le seul paramètre varié est la perméabilité  $K$ , dont deux valeurs sont envisagées (figure 4.20). Les résultats sont proches, malgré une légère sous-estimation par la simulation, quelle que soit  $K$ . En ajustant les données expérimentales et numériques avec une loi de puissance, nous obtenons un même exposant de  $0,41 \pm 0,01$ . C'est en dessous de la valeur attendue pour une imbibition bidimensionnelle pour des interfaces rigides, théoriquement de 0,5. Par contre, c'est beaucoup plus proche de la valeur pour une imbibition tridimensionnelle, où l'exposant doit évaluer  $3/7$ . Nos résultats se situant entre deux cas théoriques, il n'est pas facile de quantifier la perméabilité  $K_{exp}$  pour la comparer aux simulations. Cependant, en faisant le rapport des facteurs d'imbibition simulés et expérimentaux pour les cas 2D et 3D, on peut estimer des  $K_{exp}$  respectives de 0,013 et 0,014. La différence n'étant pas significative, on peut raisonner sur le cas 2D que l'on sait résoudre. À partir des données expérimentales, on calcule analytiquement  $K_{exp}$ . De la même manière qu'en IV.E.3, on redimensionne l'équation (2.48).

Comme les tensions de surface des solutions de TTAB/DOH et de SDS/DOH sont proches (Pitois et al.<sup>[1]</sup>), j'utilise la valeur donnée en IV.E.3. Le coefficient de proportionnalité vaut 1,6 (cf. II.F.1) et le  $C_{3-d}$  est l'épaisseur moyenne efficace de la mousse (3 mm). Tous calculs faits, on obtient  $K_{exp} = 0,014$ . La valeur trouvée par comparaison avec les simulations numériques est donc correcte. D'autre part, une telle valeur correspond à une mobilité de surface  $M$ , calculée avec (2.38), de 0,5. On vérifie donc ainsi que le cas étudié est bien celui des interfaces rigides.

Pour finir, nous allons comparer d'une nouvelle manière simulations et expériences. Sur la figure 4.27, les données brutes sont tracées. Pour la simulation, la valeur de saturation de la fraction volumique de liquide est 0,36 car, au dessus, les bulles se séparent et la mousse devient un liquide gazeux. Cette limite est choisie car, numériquement, il peut être trouvé une fraction volumique de liquide montant jusqu'à 2 ; ce qui n'est pas physique. De plus, l'équation de drainage utilisée n'est pas capable de rendre compte de l'imbibition dans un liquide gazeux, de part ses hypothèses. Sur le graphique des expériences, nous avons également coupé les courbes aux valeurs de la conductance qui correspondent à 0,36. En effet, d'après l'équation (3.42), la conductance relative vaut 0,25 pour cette limite, ce qui revient à prendre le quart de la conductance du liquide pur, en moyenne de 200  $\mu S$  –elle dépend bien entendu de la distance entre la paire d'électrodes–

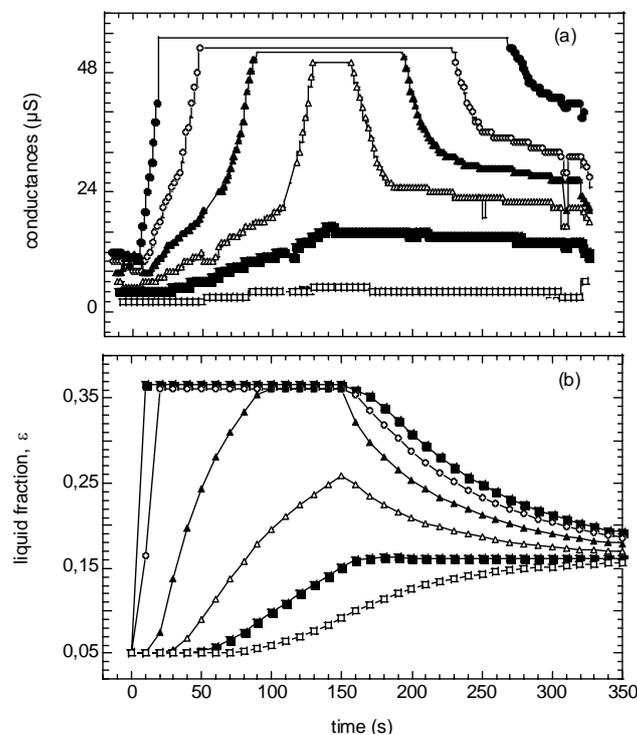


Figure 4.27 : a) données expérimentales tronquées de l'évolution de la conductance pendant l'injection en micropesanteur (même légende qu'en 4.26) et b) simulation numérique de l'évolution de la fraction de liquide

Les allures des courbes sont très proches, sauf après la fin de l'injection, où la simulation redistribue le liquide instantanément alors qu'on observe des temps de retard, d'autant plus longs que l'on se situe près du centre, pour l'expérience. Cela vient sûrement du fait que la simulation ne prend pas en compte l'existence d'un réservoir de liquide près du centre, qui fournit en liquide la mousse en contact un certain temps. Malgré cette omission, les décroissances de l'imbibition libre se ressemblent. Pour quantifier l'agrément dans la partie imbibition forcée, je relève les pentes initiales de la montée de la conductance ou de la fraction volumique de liquide pour chacune des paires d'électrodes. En normant chacune par la valeur de la pente pour la paire la plus proche du centre, j'obtiens les courbes représentées sur la figure 4.28. Elles sont pratiquement confondues, mis à part un point, ce qui témoigne d'un accord remarquable entre théorie et expérience pour la description de cette imbibition.

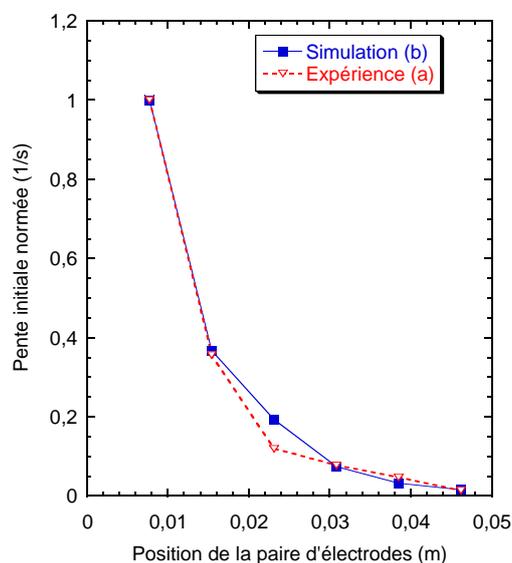


Figure 4.28 : pentes normées des courbes 4.27 a) et b) en fonction de la position de la paire d'électrodes

#### IV.F.4. Conséquences sur la conception du module FOAM

Le vol MAXUS 6 a permis de tester de nombreux protocoles techniques. La plupart a été un grand succès, montrant que les concepts développés sur Terre sont applicables en micropesanteur : production en boucle fermée avec rotation de la cellule, injection de liquide, contrôle de la fraction volumique de liquide pour des échantillons successifs, circulation en boucle fermée pour régénérer une mousse, nettoyage par dépression assistée par centrifugation, contrôle de la taille des bulles par l'utilisation d'une grille dans la boucle fermée, et mesure de la conductance.

La seule contrainte est le temps nécessaire pour réaliser les opérations en boucle fermée, plus long que sur Terre. Dans le contexte d'expériences dans l'ISS, cela ne devrait pas poser de problème étant donnée la durée du séjour. Du point de vue scientifique, le vol MAXUS 6 a permis d'imbiber une mousse à un débit constant sur presque 50 s, ce qui représente environ trois fois la durée d'une parabole dans l'A300-0G. Cependant, la complexité de la géométrie cône-plan pour une imbibition rend les résultats moins facilement interprétables. Le concept de ce dispositif reposait sur la possibilité de combiner, dans une même cellule, des essais de rhéologie et d'imbibition, ceci par souci d'espace disponible dans le boîtier devant partir pour l'ISS. Comme il a été décidé par l'ESA, au terme des campagnes précédemment décrites, l'octroi d'une boîte à gants, dont l'espace est beaucoup moins réduit, ce problème d'usage multiple ne se pose plus. Par contre, le concept d'imbibition dans la cellule de rhéologie, permettant de changer la fraction volumique de liquide des mousses étudiées, est maintenu.

#### *IV.G. A300-0G : campagne 46 du CNES*

Historiquement, le CNES est un pionnier européen des vols paraboliques. Dès 1946, il utilise une caravelle aménagée pour tester des équipements d'avion. Puis il envisage d'utiliser la caravelle pour réaliser des expériences scientifiques. Ce projet se concrétise en 1988, mené par la société Novespace, filiale du CNES fondée en 1986 pour exploiter la caravelle Zéro-G. Jusqu'en 1995, l'avion effectue des campagnes pour le CNES (une quarantaine) mais aussi pour l'ESA (une quinzaine) ou pour des entreprises. En 1996, un avion commercial, acheté par le CNES, est préparé par Novespace afin de pouvoir réaliser des vols paraboliques. Il s'agit d'un A300 de la société Airbus, qui deviendra le plus gros avion 0-G au monde, avec une capacité d'accueil d'expériences décuplée. Depuis 1997, il est utilisé par le CNES et l'ESA, à raison de 3 ou 4 campagnes par an pour chacune des organisations, plus des campagnes occasionnelles, entre autres pour des entreprises ou la DLR (Agence Spatiale Allemande). La campagne à laquelle nous avons participé s'est tenue en mars 2005.

##### *IV.G.1. Préparation de la campagne 46 du CNES*

Le sujet étudié a été développé dans le cadre du Projet Scientifique Collectif de six élèves de l'École Polytechnique. Ces passionnés d'aéronautique ont contacté notre laboratoire en septembre 2004, pour nous demander d'encadrer leur projet de vols paraboliques.

Comme, de notre côté, nous avons l'intention de refaire une campagne, à contenu uniquement scientifique, nous avons saisi cette occasion. La conception de l'expérience a dès lors débuté. Il s'agissait d'adapter le bâti mis à notre disposition par EADS-ST pour y inclure nos appareillages, en conservant ses équipements électriques de base. L'objectif est de concevoir une expérience d'imbibition forcée bidimensionnelle mesurée par transmission lumineuse et par conductimétrie. Nos effectifs sont divisés par équipes de 3, chaque chercheur du LPS ayant la responsabilité de 2 élèves et d'un aspect de la réalisation. Arnaud Saint-Jalmes travaille avec Jérôme Dubail et Gautier Roux sur la partie hydraulique. Hernàn Ritacco travaille avec Stephen Bail et Luciano Tosini sur la partie intégration des équipements au bâti. Pour ma part, je travaille avec Louis Guingot et Philippe Sung sur la partie automatisation des mesures et acquisition des données.

La cellule d'imbibition est parallélépipédique, de mêmes dimensions que celle utilisée pour la campagne 37 de l'ESA, mais deux fois plus large. Le concept de bullage dans un verre poreux, généré grâce à une pompe, est repris pour la fabrication de la mousse. Celle-ci monte dans la cellule jusqu'à trois sorties, reliées par des tubes flexibles de 2 cm de diamètre à un bidon de grande contenance (figure 4.29). Enfin, le point d'injection est construit par raccord d'un tube de diamètre 5 mm à une pièce conique tronquée, dont le diamètre inférieur aboutit au milieu de l'échantillon de mousse, pour éviter les effets de bord. La mesure par transmission de lumière blanche est faite de la même manière que pour la campagne 37 de l'ESA avec, comme source lumineuse, une lampe de section frontale identique à celle de la cellule, et comme diffuseur un film plastique translucide, ceci pour obtenir une intensité incidente la plus homogène possible. Une caméra CCD (à droite en figure 4.30) filme l'intensité transmise, enregistrée par un magnétoscope.

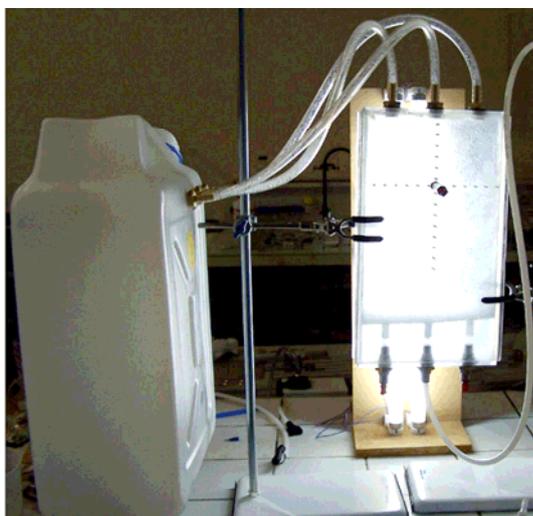


Figure 4.29 : cellule de la campagne 46 du CNES, en transmission lumineuse (extraite de Bail et al.<sup>[1]</sup>, 2005)



Figure 4.30 : cellule en transmission dans le bâti, en configuration de vol (extraite de Bail et al.<sup>[1]</sup>, 2005)

L'injection dans la cellule (tube visible en figure 4.30) est effectuée par un pousse-seringue. Son contrôle est réalisé dans le boîtier contenant le multiplexeur (figure 4.31). La rotation d'un moteur couplé à une vis entraîne la translation d'un bloc métallique sur lequel sont montées les pistons des seringues. Pour contrôler le débit, il suffit de le mesurer en fonction de la vitesse de rotation du moteur et de programmer la relation obtenue.

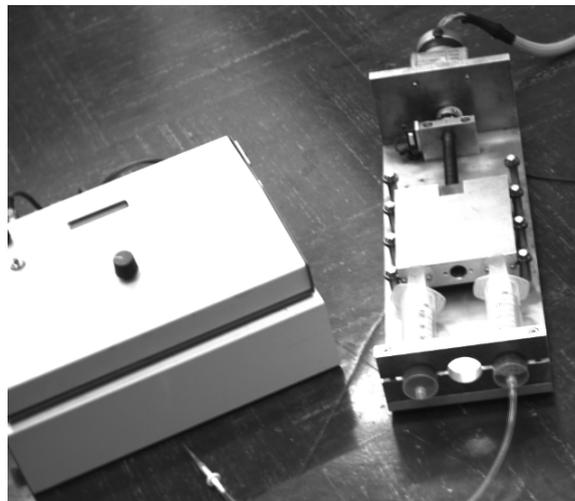


Figure 4.31 : de droite à gauche, pousse-seringue et boîtier de contrôle / multiplexeur sur son alimentation

Les électrodes sont reliées deux à deux au multiplexeur par le biais de nappes distinctes constituées de 26 fils (visibles en figure 4.30). Elles sont disposées en croix de part et d'autre du point d'injection du liquide, face à face dans la direction de l'épaisseur de la cellule (figure 4.29). Pour mesurer la conductance, la méthode présentée en *III.C.5.b* est reprise. Néanmoins, il a été nécessaire de modifier le programme d'acquisition et d'enregistrement des données pour augmenter le nombre de mesures dans cette configuration géométrique des électrodes.

Comme le programme met entre 6 et 7 s pour mesurer l'ensemble des 26 voies, nous avons décidé de ne pas utiliser toutes les voies pendant les paraboles. En effet, celles-ci durant environ 20 s, nous n'aurions eu que 3 points de mesure par paire d'électrodes en micropesanteur. Nous avons donc choisi le positionnement des électrodes de la figure 4.32.

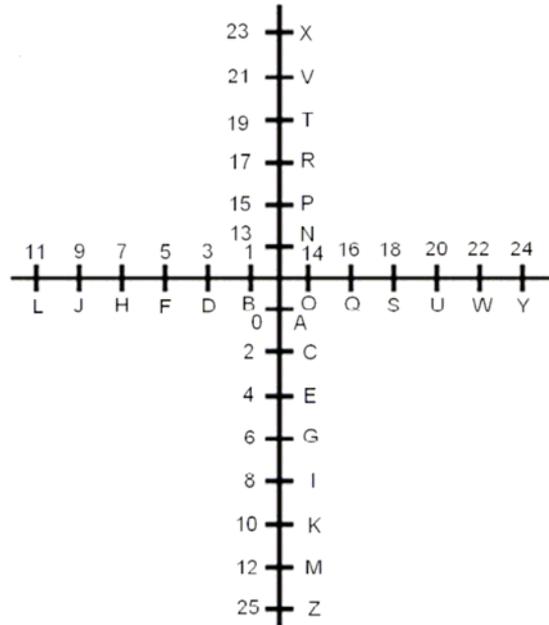


Figure 4.32 : emplacement des électrodes sur la cellule (extraite de Bail et al.<sup>[1]</sup>, 2005)

Chaque paire d'électrodes est repérée par une lettre et un nombre, qui correspondent à la voie sélectionnée par le multiplexeur. Les paires d'électrodes au centre sont situées à 10 mm du point d'injection, puis chaque paire s'éloigne du centre par pas de 15 mm. Étant donnée la répartition symétrique, nous n'utiliserons que deux branches simultanément, ce qui réduit à 13 le nombre de paires d'électrodes employé, au maximum. Pour concevoir les programmes d'acquisition, nous déterminons nos besoins en fonction du type de test réalisé. Une injection de liquide à débit imposé pendant toute la phase de micropesanteur est mesurée soit le long de la branche basse puis de la branche droite en parcourant les électrodes paires, soit le long de la branche gauche puis de la branche haute en parcourant les électrodes impaires. Ces programmes permettent de suivre le front de liquide pour les grands débits et de vérifier l'équivalence de toutes les directions pour des paraboles différentes, mais dans les mêmes conditions. Aux petits débits, ou pour améliorer la résolution temporelle, nous programmons soit toutes les électrodes à partir de la numéro 13, effectuant ainsi un va et vient entre les branches haute et droite permettant de vérifier l'isotropie de l'imbibition à des temps très proches, soit toutes les électrodes de 0 à 6 dans le même but, encore plus précisément. Ces programmes serviront aussi pour des injections pulsées, c'est-à-dire à débits temporisés.

Enfin, un programme est conçu pour le cas de l'hyperpesanteur, pendant laquelle le liquide s'écoule majoritairement vers le bas. La mesure est alors effectuée sur les électrodes paires de 0 à 16, afin de bien suivre le front, mais aussi de se rendre compte si une imbibition transverse a lieu. Quelle que soit la mesure effectuée, un état de référence de la mousse est toujours réalisé durant l'hyperpesanteur précédent la micropesanteur, afin d'évaluer la fraction volumique de liquide de la mousse drainée. Les conductances et les instants auxquels elles sont mesurées sont automatiquement sauvegardés sous forme de deux tableaux \*.xls où les colonnes donnent les lettres des paires d'électrodes. Ainsi, on peut tracer directement l'évolution de la conductance mesurée par chaque paire d'électrodes, ce que le programme fait sous NATIONAL INSTRUMENTS LabVIEW 7, installé sur un PC qui sert ainsi d'interface graphique, de commande et de mémoire de stockage. Nous vérifions donc facilement que l'imbibition se déroule correctement (augmentation des conductances) et pouvons même isoler un certain nombre d'électrodes pendant la parabole afin d'examiner leurs comportements en détails.

Cependant, j'ai mentionné plus haut que le boîtier contenant le multiplexeur sert aussi pour l'injection du liquide. Ceci a posé un problème pour la commande du pousse-seringue car deux interfaces différentes sont alors nécessaires pour la conductimétrie et l'injection. Utiliser un autre PC aurait été impossible à cause des contraintes d'espace dans le bâti. La solution fut de pré-programmer des valeurs de débit, accessibles directement par l'interface du boîtier. Celle-ci est composée d'un potentiomètre, d'un afficheur 32 caractères, d'un bouton poussoir et d'un interrupteur de type 0-1. Ce dernier permet de sélectionner la direction de rotation du moteur du pousse-seringue, donc la poussée ou le tirage des pistons. Le potentiomètre est utilisé pour sélectionner la valeur de débit souhaitée, validée par le bouton poussoir. Nous avons envisagé 8 débits, déterminés de façon à optimiser la distance parcourue par le front d'imbibition et le rechargement des seringues en cours de vol. Ces débits sont de 8 ; 12 ; 16 ; 22 ; 32 ; 42 ; 58 ; 80  $mL.min^{-1}$ . D'autres débits sont utilisés occasionnellement pour les imbibitions en hyperpesanteur. La durée des débits pulsés est mesurée par l'opérateur de l'injection, qui évalue 5 s avant de l'arrêter. Un microphone permet d'enregistrer sur les vidéos les signaux vocaux déclamés en début et en fin d'injection, et qui servent aussi à la synchronisation du démarrage de la mesure des conductances.

La répartition des appareils sur le bâti obéit à des contraintes de branchements électriques et de postes d'opérations. L'expérience a été conçue pour trois manipulateurs, aux unités d'injection, de conductimétrie et de production des mousses. Le premier gère le boîtier d'injection, le second le PC, et le dernier la pompe, avec des moyens de contrôle (figure 4.33).

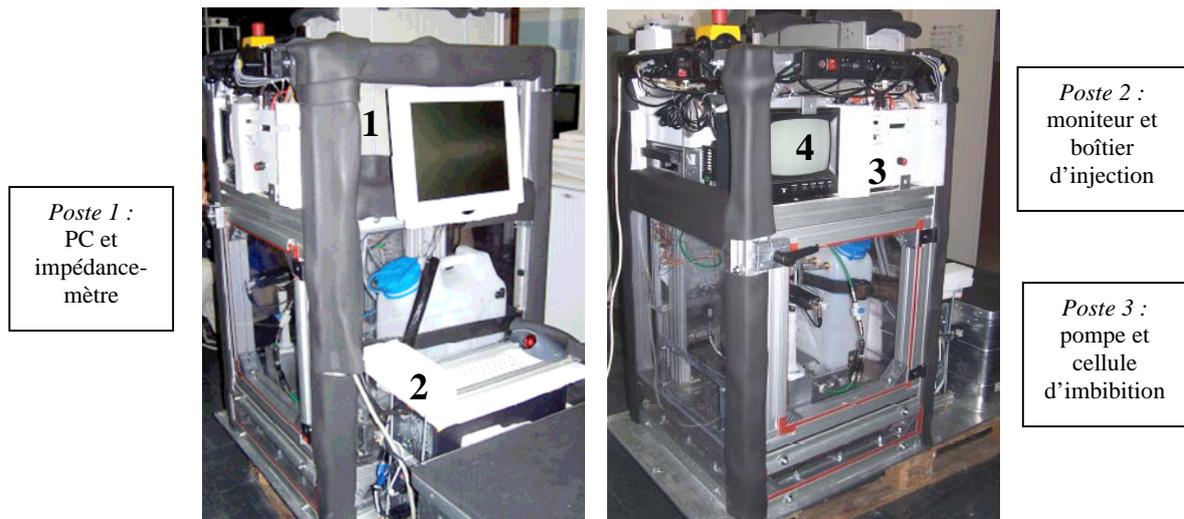


Figure 4.33 : photographies de l'expérience complète ; la pompe, située entre le moniteur et le magnétoscope, en haut à gauche de l'image de droite, n'est que partiellement visible (extraite de Bail et al.<sup>[1]</sup>, 2005)

Ces moyens sont au *poste 1* : l'impédancemètre **1**, où apparaît la valeur mesurée et le PC **2**, sur l'écran duquel s'affichent les courbes ; au *poste 2* : l'interface du boîtier de commande de l'injection **3**, où le débit est écrit et le moniteur **4**, montrant les images capturées par la caméra CCD ; au *poste 3* : l'observation directe de la cellule d'imbibition. L'ensemble des appareillages est fixé par vis, lanières ou cadres métalliques, afin de rester en place lors des phases de micropesanteur et d'hyperpesanteur. Comme pour les précédents vols, les structures proéminentes dangereuses sont recouvertes par une épaisse mousse en plastique.

#### IV.G.2. Objectif et définition des expériences

Nous avons vu que les équations de drainage fournissent des prédictions de type lois d'échelle, quel que soit le type d'interfaces, d'une part (cf. *II.F.1*) et des solutions quantitatives complètes, pour les interfaces rigides, d'autre part (cf. *IV.E.3* et *IV.F.3*). Les premières lois d'échelle concernent l'avancée du front, que nous avons déjà étudiée préalablement. L'utilisation de 8 débits et de 3 solutions de tensioactifs va permettre de compléter ces résultats. Les secondes lois d'échelle concernent la dépendance de la fraction volumique de liquide au débit, que nous explorerons pour la première fois, en utilisant la relation (3.42). Enfin, nous continuerons à calculer une perméabilité pour le cas des interfaces rigides afin de vérifier quantitativement l'accord des expériences et de la théorie. Chaque jour de vol sera dédié à une solution particulière, afin de changer les conditions aux interfaces.

- 1<sup>er</sup> jour : SDS à  $8 \text{ g.L}^{-1}$ , assurant des interfaces mobiles ;
- 2<sup>e</sup> jour : SDS à  $8 \text{ g.L}^{-1}$  + 1-Dodecanol à  $0,25 \text{ g.L}^{-1}$ , assurant des interfaces rigides ;
- 3<sup>e</sup> jour : SDS à  $8 \text{ g.L}^{-1}$  + 1-Dodecanol (DOH) à  $0,1 \text{ g.L}^{-1}$  +  $20 \text{ g.L}^{-1}$  d'oxyde de silicium  $\text{SiO}_2$  (fumed silica) sous la forme de billes hydrophobes monodisperses de diamètre  $10 \text{ nm}$ , et qui ne s'agrègent pas (fournies par F Rouyer, pour rigidifier les interfaces –cf. Binks<sup>[1]</sup>–).

Chaque jour, le programme du vol est divisé comme suit. Les 16 premières paraboles sont consacrées aux imbibitions en micropesanteur, deux fois pour chaque débit sur des branches d'électrodes différentes. Puis 4 paraboles sont utilisées pour refaire des débits petits et moyens avec seulement les paires d'électrodes de 0 à 6 pour raffiner la résolution temporelle. Les 5 paraboles suivantes permettent de mesurer les imbibitions aux débits pulsés 22 ; 32 ; 42 ; 58 ;  $80 \text{ mL.min}^{-1}$ , pendant 5 s. Enfin, les 5 dernières paraboles sont consacrées à des imbibitions en phase d'hyperpesanteur aux débits 2 ; 4 ; 8 ; 16 ;  $40 \text{ mL.min}^{-1}$ .

### IV.G.3. Mesure de l'avancée du front d'imbibition

En utilisant les vidéos réalisées de la transmission en mode de diffusion multiple, le front apparaît clairement durant toute la phase d'imbibition. On peut tout d'abord vérifier par l'observation que le liquide se propage bien isotropiquement, ce qui se traduit par un front circulaire dans ce cas bidimensionnel. Comparé aux cas de la pesanteur terrestre et de l'hyperpesanteur, on constate bien que la force gravitationnelle est éliminée (figure 4.34).

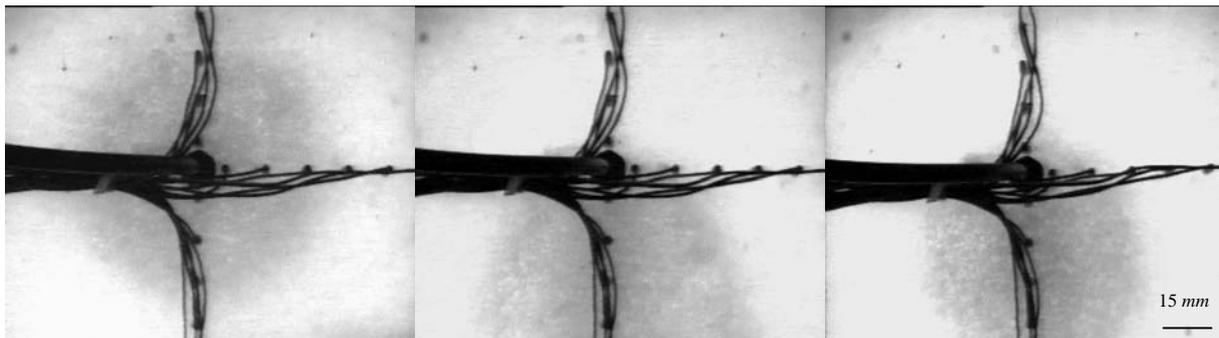


Figure 4.34 : fronts d'imbibition, de gauche à droite pour la micropesanteur, la pesanteur terrestre et l'hyperpesanteur, après 15 s d'injection au débit  $8 \text{ mL.min}^{-1}$ , pour le SDS seul

Je me sers du logiciel de traitement d'images Eurosoft 4.0 acheté chez BFi OPTiLAS pour mesurer la position du front pour 5 instants à compter du début de l'injection (4 ; 7 ; 10 ; 15 ; 17 s). Pour chaque parabole valable (sans instabilités), je vérifie l'isotropie en mesurant sur les demi-diagonales de droite, là où le tube et les fils des électrodes gênent le moins.

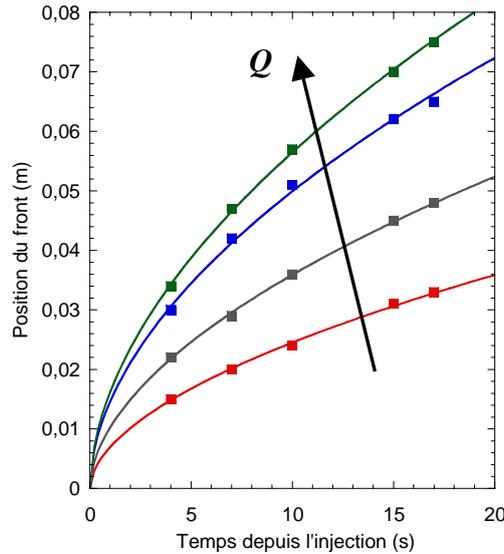


Figure 4.35 : position des fronts d'imbibition pour plusieurs débits (8 ; 16 ; 32 ; 80 mL.min<sup>-1</sup>) en fonction du temps écoulé depuis l'injection en micropesanteur, pour le SDS/DOH (ajustements libres)

Sur la figure 4.35, je trace un exemple des courbes obtenues en traitant les données de cette manière. Par souci de clarté, seulement certains débits sont représentés. Les résultats exhaustifs pour l'ensemble des solutions de tensioactifs et des débits seront donnés plus loin.

Je trouve que l'exposant de la loi de puissance décrivant ces données ne varie pas significativement avec le débit, ce qui est attendu. Cet exposant, moyenné sur une quinzaine de paraboles pour chaque système, vaut  $0,50 \pm 0,03$  pour le SDS,  $0,53 \pm 0,02$  pour le SDS/DOH et  $0,55 \pm 0,03$  pour le SDS/DOH/SiO<sub>2</sub>. Dans la configuration bidimensionnelle, quelles que soient les propriétés aux interfaces, cet exposant vaut théoriquement 1/2. L'accord est satisfaisant bien que les données surestiment légèrement, d'autant plus que les interfaces sont rigides. Pour la suite de l'interprétation, je décide de forcer la valeur de l'exposant à 1/2, ce qui n'affecte pas beaucoup les coefficients de corrélation. Je peux maintenant tracer le facteur de la loi de puissance, que j'appelle facteur d'imbibition, qui n'est autre que la racine carré du coefficient de diffusion  $D$ , classiquement défini par la relation  $p = \sqrt{D.t}$ . Sur la figure 4.36, je porte donc ce facteur en fonction du débit d'injection pour les trois systèmes de tensioactifs. Les points sont les moyennes de 2 ou 3 mesures. Les barres d'erreur représentent les valeurs extrêmes trouvées. En ajustant les moyennes par des lois de puissances, les exposants obtenus sont 0,24 pour le SDS, 0,26 pour le SDS/DOH et 0,28 pour le SDS/DOH/SiO<sub>2</sub>. Cet exposant est uniquement prévu théoriquement dans le cas des interfaces rigides et vaut 1/6, inférieur à ceux trouvés pour le SDS/DOH et le SDS/DOH/SiO<sub>2</sub>.

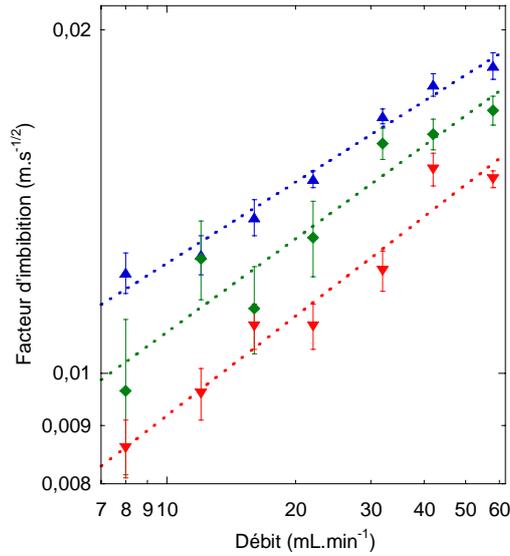


Figure 4.36 : facteurs d'imbibition en fonction du débit, tirés de toutes les courbes de l'évolution du front (ajustements libres) ; SDS (triangle haut), SDS/DOH (losange), SDS/DOH/SiO<sub>2</sub> (triangle bas)

On constate que les barres d'erreur sont grandes, surtout pour les plus faibles débits, si bien qu'en ajustant les courbes pour les valeurs extrêmes, il est possible d'estimer à  $\pm 0,04$  l'erreur commise sur ces exposants. Cependant, ces derniers restent significativement au dessus de  $1/6$ . Le peu de données utilisées par débit est sûrement une autre source d'erreur importante. Qualitativement, on peut dire que le faible effet prévu du débit sur l'imbibition est expérimentalement confirmé, ce qui conforte la théorie du drainage. Quantitativement, je peux extraire la perméabilité  $K$  de mes données, de la même façon que pour MAXUS 6. Le  $C_{3-d}$  vaut l'épaisseur de l'échantillon, soit celle de la cellule expérimentale ( $30 \text{ mm}$ ). La tension de surface, mesurée par goutte pendante (car la solution avec SiO<sub>2</sub> est turbide), vaut  $30 \pm 0,5 \text{ mN.m}^{-1}$  pour les deux systèmes rigides. Comme je redimensionne l'équation (2.48), il me faut appliquer les exposants théoriques à mes données. Pour la dépendance au temps, l'erreur occasionnée est faible. Par contre, pour celle au débit, les coefficients de corrélation chutent. En utilisant tout de même le facteur de la loi de puissance dans ces conditions, je trouve des perméabilités  $K$  de  $0,013 \pm 0,002$  pour le SDS/DOH et  $0,009 \pm 0,001$  pour le SDS/DOH/SiO<sub>2</sub>, les barres d'erreur étant engendrées par l'arrondi à 0,16 ou 0,17 de l'exposant  $1/6$ . En terme de mobilité de surface  $M$ , on se situe encore dans la limite des interfaces rigides ( $0,46 \pm 0,14$  et  $0,18 \pm 0,07$  respectivement), ce qui montre que nos conditions aux interfaces sont bien celles attendues. Je déduis des valeurs de  $M$  les viscosités de cisaillement de surface en utilisant la définition (2.35) avec  $\varepsilon = 0,0075 \pm 0,0025$  au front (cf. IV.G.4). J'obtiens respectivement  $3.10^{-7} \leq \mu_s \leq 8.10^{-7}$  et  $7.10^{-7} \leq \mu_s \leq 2.10^{-6} \text{ N.s.m}^{-1}$ .

Malgré l'erreur importante engendrée par la répercussion des erreurs sur  $K$  et  $\varepsilon$ , l'ordre de grandeur est bien significatif des interfaces rigides. Pour le système SDS/DOH, la limite basse de  $K$  implique la limite haute pour  $\mu_s$ , légèrement en dessous des valeurs de Pitois et al.<sup>[1]</sup>, ces dernières étant 10 fois inférieures à celles de Djabbarah et Wasan<sup>[1]</sup>. Pour le système SDS/DOH/SiO<sub>2</sub>, l'encadrement de  $\mu_s$  trouvé est significativement supérieur à celui du SDS/DOH, alors que la concentration en DOH y est inférieure. Il semble donc que les particules aient leur propre effet de rigidification des interfaces. Pour vérifier ce résultat, je mesure les modules de cisaillement de surface avec l'ISR1 (cf. III.B.4). Les valeurs moyennées trouvées pour  $\mu_s$  sont respectivement de  $5.10^{-6}$  et  $7.10^{-6} N.s.m^{-1}$  pour le SDS/DOH et le SDS/DOH/SiO<sub>2</sub>, supérieures à celles calculées en micropesanteur. En ordre de grandeur, la première se trouve être proche de la moyenne de celles mesurées par Pitois et al.<sup>[1]</sup> et par Djabbarah et Wasan<sup>[1]</sup>. La seconde lui est supérieure, ce qui confirme que les particules de SiO<sub>2</sub> possèdent un effet rigidifiant aux interfaces. Par conséquent, elles doivent, au moins partiellement, s'y adsorber.

Néanmoins, et quelle que soit la méthode d'analyse, les images sont soumises à une appréciation humaine. Le front, même s'il semble bien défini pour l'œil, n'est pas aussi précis que sur Terre, du fait du caractère diffusif de l'imbibition. Sur la figure 4.37, je trace les profils des niveaux de gris, de part et d'autre du point d'injection sur une diagonale entière, pour le SDS et le SDS/DOH au débit  $8 mL.min^{-1}$ .

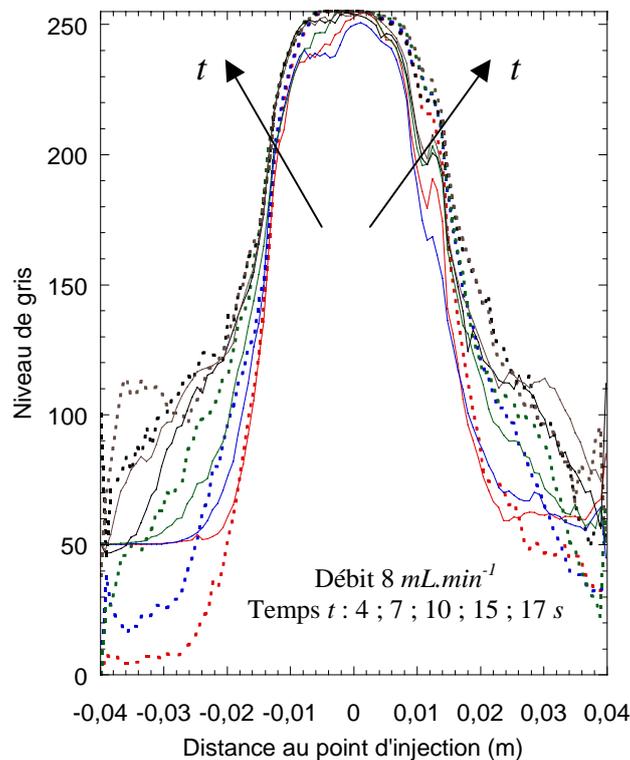


Figure 4.37 : niveaux de gris autour du point d'injection, pour le SDS (points) et le SDS/DOH (lignes continues)

Remarquons que ces profils peuvent servir à évaluer deux aspects de l'imbibition : son isotropie (assez bonne dans les cas représentés) et sa dépendance au système de tensioactifs utilisés (les lignes continues sont en retard sur les points, ce qui veut bien dire que le SDS imbibe plus loin que le SDS/DOH). En ce qui concerne la méthode d'analyse, il faut comparer ces profils avec les photographies de la figure 4.34 pour se rendre compte de la difficulté de détection du front. On pourrait se placer à niveau de gris constant et faire une coupe représentative de la fraction volumique de liquide initiale –ce que fait le logiciel Foamfront– mais cette méthode est très dépendante du niveau de gris choisi et on ne connaît pas sa relation directe avec la fraction volumique de liquide. On pourrait aussi utiliser le pied du profil mais on voit sur la figure 4.37 qu'il varie en fonction du système employé. Notre technique consiste à utiliser les images sans tracer de profil, mais en estimant visuellement la position du front comme l'endroit où le clair homogène au delà du front se fonce. Il faut remarquer que cette façon de faire a été employée indépendamment par différents membres de l'équipe, dont les résultats sont très proches. Dans la prochaine partie, j'évaluerai leur pertinence en les comparant à ceux issus de la conductimétrie.

#### IV.G.4. Mesure de la fraction de liquide durant l'imbibition

La conductimétrie peut servir à tracer l'évolution du front d'imbibition, mais elle est surtout utile pour connaître  $\varepsilon$  localement, grâce à (3.42). Nous allons donc principalement nous en servir pour vérifier les lois d'échelle concernant  $\varepsilon$ .

Les données brutes sont les conductances en fonction du temps passé depuis le début de l'injection du liquide. Chaque équipe a la responsabilité du dépouillement d'un jour de vol. Mon équipe se charge du dernier vol, donc du système SDS/DOH/SiO<sub>2</sub>. Le protocole consiste à calculer la fraction volumique de liquide en utilisant (3.42) pour remplacer la conductance, en connaissant la conductance du liquide pur dans la cellule, mesurée sur Terre. Les premières courbes représentent donc l'évolution de la fraction volumique de liquide pour chaque paire d'électrodes. Deux exemples sont montrés sur la figure 4.38, à gauche pour une imbibition à 32 mL.min<sup>-1</sup>, suivie sur les trois premières électrodes des branches basse et gauche ; à droite pour une imbibition à 12 mL.min<sup>-1</sup>, suivie par toutes les électrodes des branches haute et droite, pour le système SDS/DOH/SiO<sub>2</sub>. Notons d'abord que l'isotropie est vérifiée, les courbes pour des paires d'électrodes équidistantes du centre étant très proches. Pour justifier la fraction volumique de liquide initiale utilisée en IV.G.3, regardons les premières valeurs.

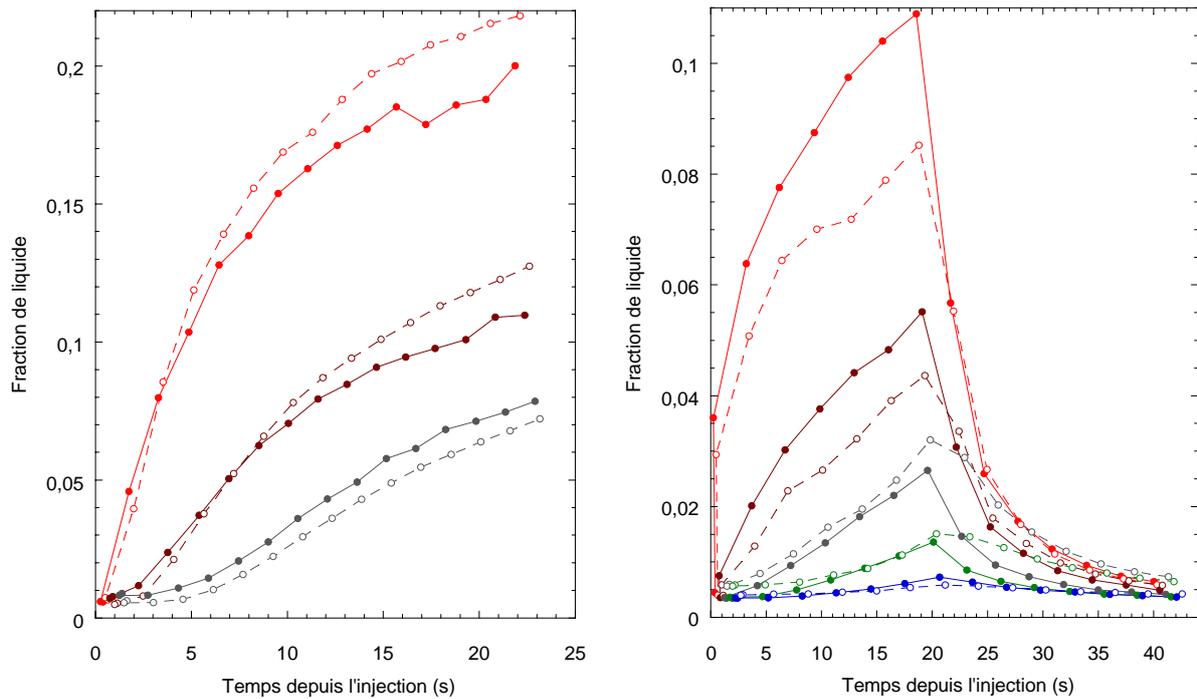


Figure 4.38 : évolution de la fraction de liquide depuis l'injection, de gauche à droite pour des débits de 32 et 12 mL.min<sup>-1</sup>, mesurée par deux branches de paires d'électrodes, les traits et symboles pleins représentant les branches verticales, de haut en bas en s'éloignant du point d'injection

Ce sont les états de références, réalisés pendant la phase d'hyperpesanteur précédant la micropesanteur. On voit sur les courbes qu'elles se situent bien entre 0,005 et 0,01. Sur le deuxième graphique, on voit aussi le retour vers ces valeurs après la phase d'hyperpesanteur suivant la micropesanteur.

À partir de ce type de courbe, il est possible de tracer l'évolution de la position du front. Chaque paire d'électrodes a en effet une position radiale déterminée. Il suffit donc d'estimer à quel instant le liquide imbibé a été détecté par chaque paire, c'est-à-dire l'instant où la conductance commence à augmenter. Cette méthode génère des erreurs importantes, d'abord à cause de la non-localité de la mesure (cf. III.C.5.b) et aussi du fait de notre résolution temporelle assez médiocre –un point par paire d'électrodes toutes les 1,5 ou 3 s, selon qu'on utilise 6 ou 12 paires d'électrodes– Sur la figure 4.38, on voit qu'il n'est pas possible d'extraire un temps précis pour la première paire d'électrodes, contrairement aux suivantes. En figure 4.39, je reporte les points ainsi mesurés pour deux débits, ceci pour toutes les solutions de tensioactifs. Les barres d'erreur représentées ne tiennent pas compte de la non-localité, difficile à chiffrer. Je reporte aussi les points mesurés par la méthode de la transmission lumineuse, pour laquelle la plus grande erreur est faite sur la position du front, la taille du symbole donnant celle sur le temps.

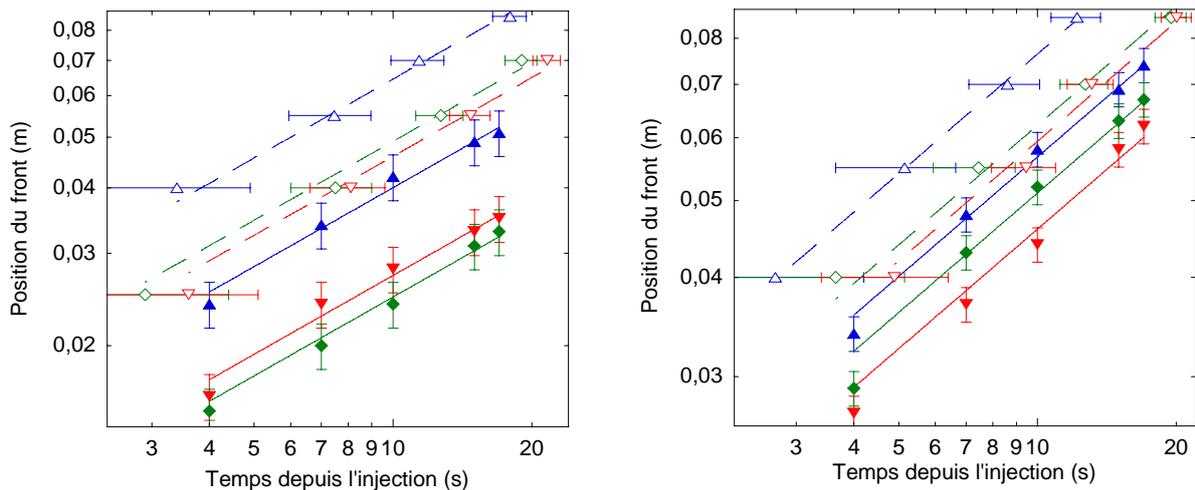


Figure 4.39 : évolution du front d'imbibition, à gauche au débit  $8 \text{ mL.min}^{-1}$  et à droite au débit  $42 \text{ mL.min}^{-1}$ , pour la conductimétrie (lignes pointillées et symboles vides) et la transmission lumineuse (lignes continues et symboles pleins), pour toutes les solutions de tensioactifs (même légende qu'en figure 4.36), les droites représentant des lois de puissance dont l'exposant vaut  $1/2$

Je constate d'abord que les deux méthodes donnent des résultats différents. En effet, même en tenant compte des erreurs sur les instants de montée de la conductance, il n'est pas possible de superposer les courbes. En revanche, en considérant que la première paire d'électrodes détecte instantanément le liquide, c'est-à-dire à une distance de  $1 \text{ cm}$ , ce qui semble raisonnable étant donné la figure 4.38 et les remarques en III.C.5.b, alors les points se rapprochent puisque chaque paire d'électrodes mesure en fait  $1 \text{ cm}$  avant sa position réelle. Cependant, ce traitement fait passer l'exposant de la loi de puissance de  $0,5$  à  $0,7$ . Vu sa médiocre précision, je ne peux donc pas utiliser la conductimétrie quantitativement pour ce type de données. Par contre je peux vérifier l'accord relatif des mesures vis-à-vis des solutions de tensioactifs. Pour le débit  $8 \text{ mL.min}^{-1}$ , la tendance est la même, le SDS étant toujours au-dessus des deux autres systèmes, lesquels sont pratiquement confondus. Pour le débit  $42 \text{ mL.min}^{-1}$ , je retrouve cette tendance avec la conductimétrie alors que la transmission lumineuse tranche moins –seuls les premiers points des deux systèmes rigides sont vraiment proches– Ces tendances peuvent être vues pour l'ensemble des débits sur la figure 4.36. L'échelle y est différente mais, en fait, le SDS est éloigné en moyenne du même facteur des deux autres systèmes que sur 4.39. Il vaut environ  $1,3$  alors que le facteur maximal entre le SDS/DOH et le SDS/DOH/SiO<sub>2</sub> vaut seulement  $1,1$ . Quelle que soit la méthode employée, les courbes au front donnent ainsi comme résultat qualitatif le regroupement des systèmes aux interfaces rigides, loin de celui aux interfaces mobiles. L'effet des interfaces est donc toujours visible, mais quantifiable précisément dans le seul cas de la transmission lumineuse.

#### IV.G.4.a. Influence du débit d'imbibition forcée

Les courbes de la figure 4.38 sont donc exploitées autrement, de manière à ce que leur manque de précision ne soit pas dommageable. En me plaçant à un temps donné pour une paire d'électrodes particulière, je peux tracer, en l'interpolant, la fraction volumique de liquide en fonction du débit d'injection. Cette dépendance est prévue par des lois d'échelle (cf. II.F.1) que je vais donc pouvoir vérifier. Sur la figure 4.40, je représente deux cas extrêmes trouvés, à gauche pour la paire d'électrodes la plus proche du centre (1 cm) après 4 s d'injection, à droite pour la même paire, ainsi que celle à 4 cm du centre après 15 s d'injection, ceci pour tous les systèmes de tensioactifs.

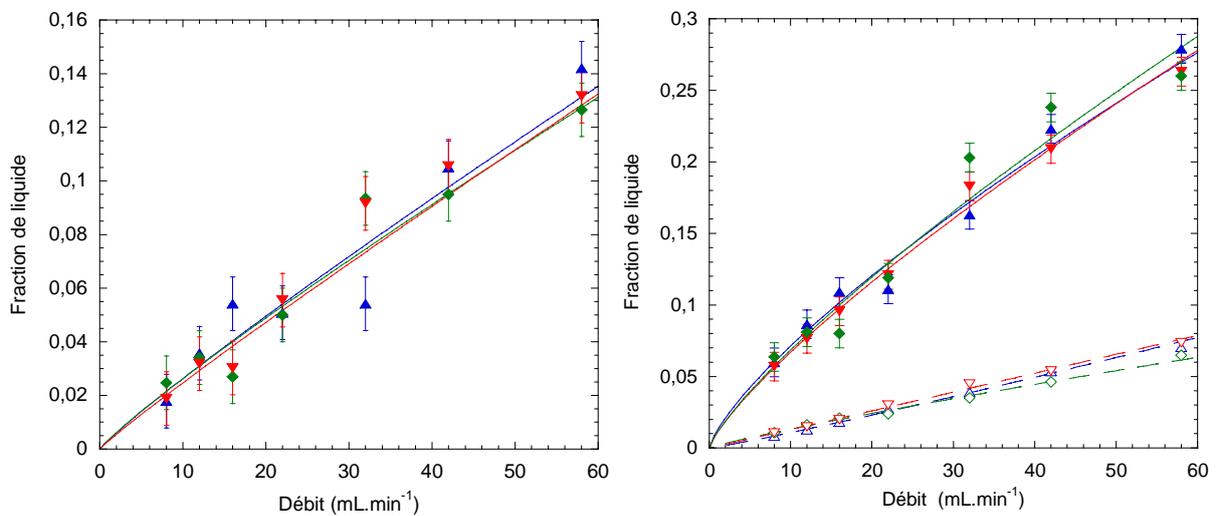


Figure 4.40 : fraction volumique de liquide en fonction du débit pour la paire d'électrodes à 1 cm du centre (lignes continues et symboles pleins) et celle à 4 cm du centre (lignes pointillées et symboles vides), à gauche après 4 s d'injection, à droite après 15 s d'injection, pour tous les systèmes de tensioactifs (légende en 4.36), les barres d'erreur ou la taille du symbole montrant les extrêmes trouvés pour l'ensemble des expériences réalisées

On voit sur ces exemples que, contrairement aux données extraites au front d'imbibition, les systèmes ne se différencient pas. Les ajustements en loi de puissance libre ne se classent donc pas en terme de facteur. Qualitativement, on peut dire que les fractions volumiques de liquide évoluent localement de la même façon quel que soit le système étudié. Quantitativement, les exposants ne se distinguent pas non plus. Par contre, pour un système donné, ceux-ci varient en fonction de la position et de l'instant d'observation. La figure 4.41 donne les exposants moyennés pour toutes les mesures analysées. Au plus près du centre (1 cm), une décroissance est observée en fonction de l'instant, de  $0,96 \pm 0,02$  à 4 s, à une constante  $0,83 \pm 0,04$  pour les autres instants. Pour la paire d'électrodes à 2,5 cm, la tendance se décale aux grands instants.

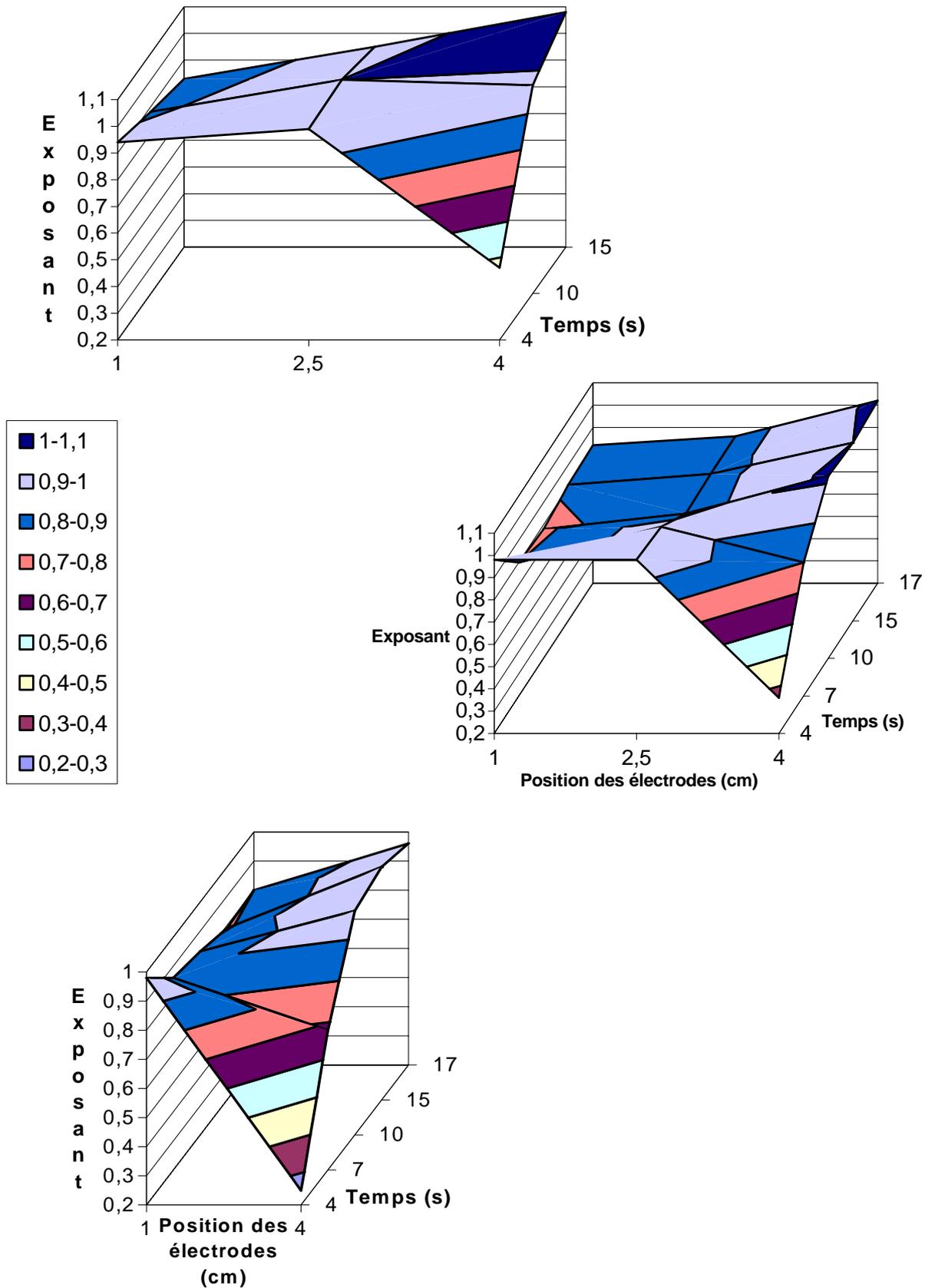


Figure 4.41 : exposants de la loi de puissance de la fraction volumique de liquide en fonction du débit (voir légende), pour les paires d'électrodes situées à 1 ; (2,5) ; 4 cm du centre, pour différents temps depuis le début de l'injection, de haut en bas pour le SDS, le SDS/DOH et le SDS/DOH/SiO<sub>2</sub>

Pour 4 et 7 s, il vaut  $0,98 \pm 0,02$  puis décroît vers une constante  $0,87 \pm 0,01$ . Ce décalage est encore plus accentué pour la paire d'électrodes 4 cm, pour laquelle l'exposant vaut  $0,99 \pm 0,03$  à partir de 10 s. Avant, une croissance a lieu de 0,36 à 0,75. En fait, seuls les exposants stables sur plusieurs instants sont physiques, les autres étant plus faibles à cause des points mesurés aux instants courts et loin du centre, manifestement avant l'imbibition pour les débits faibles. Pour le cas de l'exposant à 1 cm et 4 s, j'ai vérifié sa pertinence en mesurant les exposants à la même position pour l'instant 2 s, et je trouve  $0,98 \pm 0,02$ . Pour autant les résultats sont surprenants, puisqu'il semble y avoir une dissipation supérieure près du centre, là où la fraction volumique de liquide est la plus élevée. Or, la théorie du drainage prévoit une dépendance  $\tilde{\varepsilon} = \tilde{Q}^{2/3} f\left(\frac{\tilde{p}}{\tilde{t}^{1/2} \tilde{Q}^{1/6}}\right)$  et  $\tilde{\varepsilon} = \tilde{Q} f\left(\frac{\tilde{p}}{\tilde{t}^{1/2}}\right)$ , respectivement pour les interfaces

rigides et mobiles. Pour le cas rigide, la fonction  $f$  dépend elle-même du débit, ce qui génère une incertitude, levée par les simulations numériques de Bail et al.<sup>[1]</sup>, montrant que l'exposant global pour le débit doit être 0,8 en moyenne.

Pour résumer, je rappelle qu'aucune différence significative n'est trouvée en fonction de la solution de tensioactifs utilisée. Ensuite, je rappelle que les exposants mesurés valent en moyenne 0,84 ou 0,98 mais à l'opposé de ce qu'on attend. En effet, nous obtenons 0,84 proche du centre, où  $\varepsilon$  est grande, où  $M$  est donc grande, où le cas considéré devrait donc être le mobile. Au contraire, loin du centre, où  $\varepsilon$  est petite, où  $M$  est donc petite, où le cas considéré devrait donc être le rigide, nous obtenons 0,98. Malgré la barre d'erreur assez faible sur les exposants, on peut se demander si nous sommes vraiment capables de les discriminer. Dans ce cas, cette méthode n'est pas la bonne pour discerner les conditions aux interfaces. Dans le cas inverse, il se peut que l'interprétation par les théories classiques soit limitée, et il manquerait quelque chose aux équations de drainage pour comprendre ces données. Ce pourrait être la prise en compte du volume de liquide compris dans les nœuds, comme je l'ai calculée en II.F.2. Je vais continuer à analyser les données afin de trancher sur cette question.

#### IV.G.4.b. Profils de la fraction volumique de liquide

Nous avons vu que la dépendance au débit était proche pour tous les systèmes. Cela implique qu'à des temps et débit donnés, les profils de la fraction volumique de liquide en fonction du rayon de l'échantillon doivent être proches. Ce n'est pourtant pas ce que nous avons trouvé pour les profils réalisés avec la transmission lumineuse (figure 4.37).

De plus, la théorie prévoit des profils différents (Cox et Verbist<sup>[2]</sup>). Toujours à partir des courbes 4.38, nous traçons les profils à des instants donnés, à savoir 4 ; 10 ; 15 s (figure 4.42).

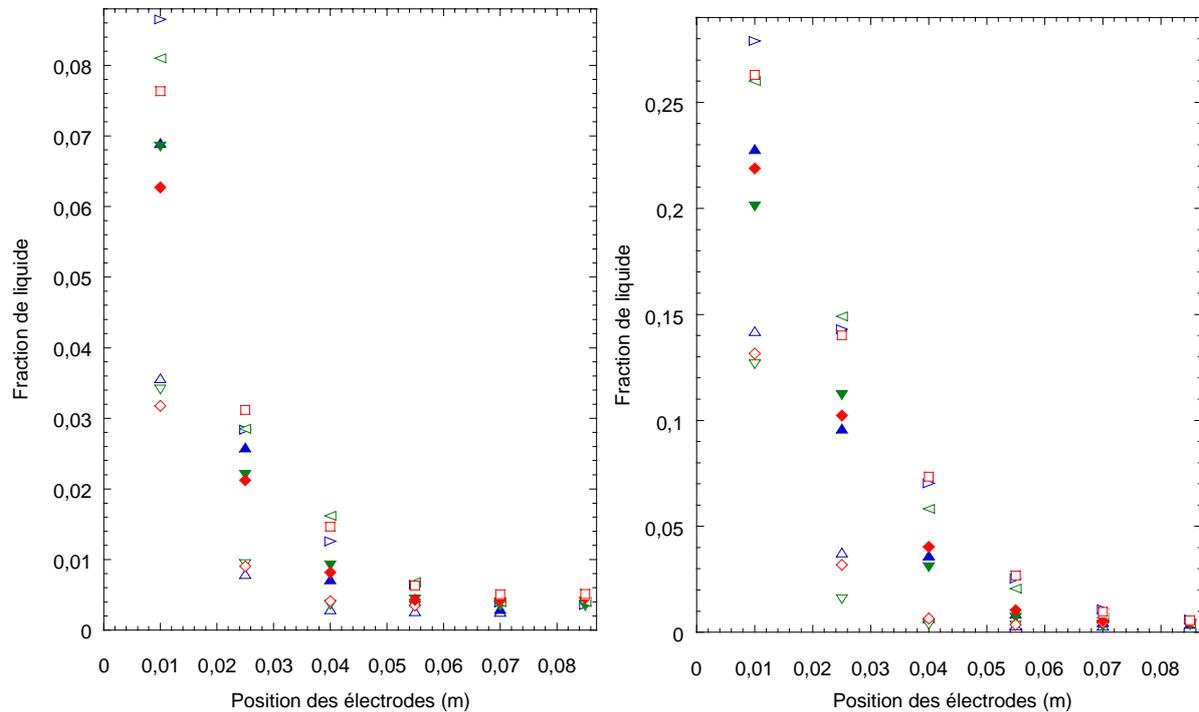


Figure 4.42 : profils de la fraction volumique de liquide, moyennés sur les branches d'électrodes, aux instants 4 (triangles haut et bas et losange) 10 (symboles pleins) et 15 s (triangles de côté et carré) depuis le début de l'injection, à gauche au débit  $12 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$  et à droite au débit  $58 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ , pour le SDS (triangles côté droit et haut) le SDS/DOH (triangles côté gauche et bas) et le SDS/DOH/SiO<sub>2</sub> (carré et losange)

Pour les points proches du centre, la barre d'erreur couvre largement les différences observées (voir figure 4.40) et dès 4 cm, elle est égale ou inférieure à la taille des symboles. Pour chacun des instants, on trouve donc que les profils sont proches quel que soit le système. Cela tend à prouver que les interfaces ont toutes le même comportement. Pour s'en rendre mieux compte, je trace  $\varepsilon$  en fonction de  $p \cdot t^{1/2}$  pour les deux mêmes débits (figure 4.43), en d'autres termes la fonction  $f$  sans plus aucune dépendance (voir équations plus haut). Pour le débit  $12 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ , les données sont bien décrites par une loi de puissance globale ne dépendant pas du système. En revanche, pour le débit  $58 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ , les plus grandes fractions volumiques de liquide introduisent une erreur importante et le meilleur ajustement n'y passe donc pas. La description par une fonction  $f$  unique n'est ainsi valide qu'en dessous d'une certaine fraction volumique de liquide, qu'il reste à déterminer. Sur la figure 4.43 de droite, on peut l'évaluer graphiquement autour de 0,13 ; au delà de laquelle les données ne sont plus décrites correctement. Nous verrons par la suite une seconde méthode permettant de l'estimer.

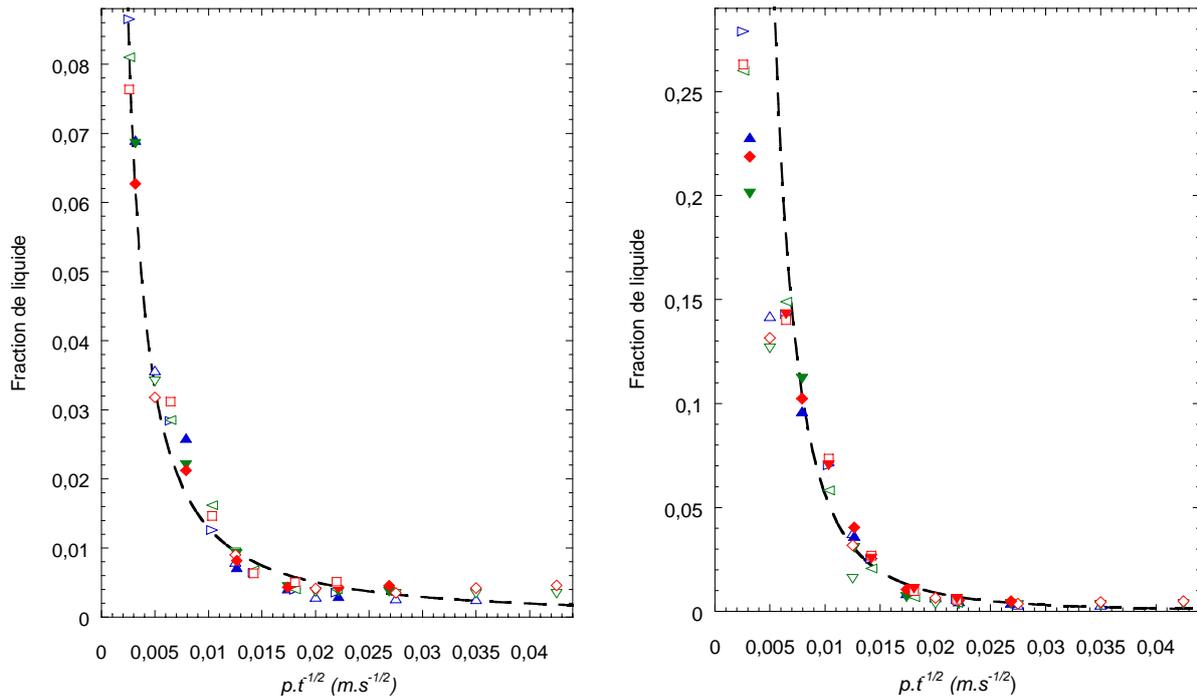


Figure 4.43 : même légende que figure 4.42, les lignes pointillées sont des ajustements en loi de puissance

#### IV.G.4.c. Comparaison avec la simulation

Des simulations ont été réalisées par Bail et al.<sup>[1]</sup>, à partir des deux équations de drainage, sur MATLAB<sup>®</sup>. Le seul paramètre varié est, comme pour les simulations de MAXUS 6, la perméabilité  $K$ . Celle-ci prend les valeurs 0,0067 ; 0,008 ; 0,011 pour les interfaces rigides et 0,003 ; 0,0067 pour les interfaces mobiles. Nous avons vu précédemment que nos résultats quantitatifs dépendent peu du type d'interface. Je vais donc uniquement considérer le cas du SDS/DOH/SiO<sub>2</sub> pour les interfaces rigides. À gauche de la figure 4.44, pour le SDS, on peut voir que les simulations donnent une loi de puissance d'exposant 1 alors que nos résultats donnent en moyenne 0,84. Quantitativement, plus la perméabilité simulée décroît, plus on se rapproche des résultats expérimentaux. En extrapolant les données de simulation, je trouve que le meilleur accord serait obtenu, malgré la différence des exposants, pour une perméabilité de 0,002. Une telle valeur est possible et a déjà été trouvée expérimentalement par Saint-Jalmes et al.<sup>[1]</sup> et théoriquement par Koehler et al.<sup>[1]</sup>. À droite de la figure 4.44, pour le SDS/DOH/SiO<sub>2</sub>, l'exposant de la loi de puissance de la simulation vaut toujours 0,8 alors que celui des expériences change. En ce qui concerne  $K$ , les mêmes comportements que pour le SDS sont observés. Pour avoir un bon accord quantitatif, il faut cette fois une perméabilité de 0,005. Cette valeur, inférieure au minimum théorique pour les interfaces rigides (cf. II.E.3.a), est impossible.

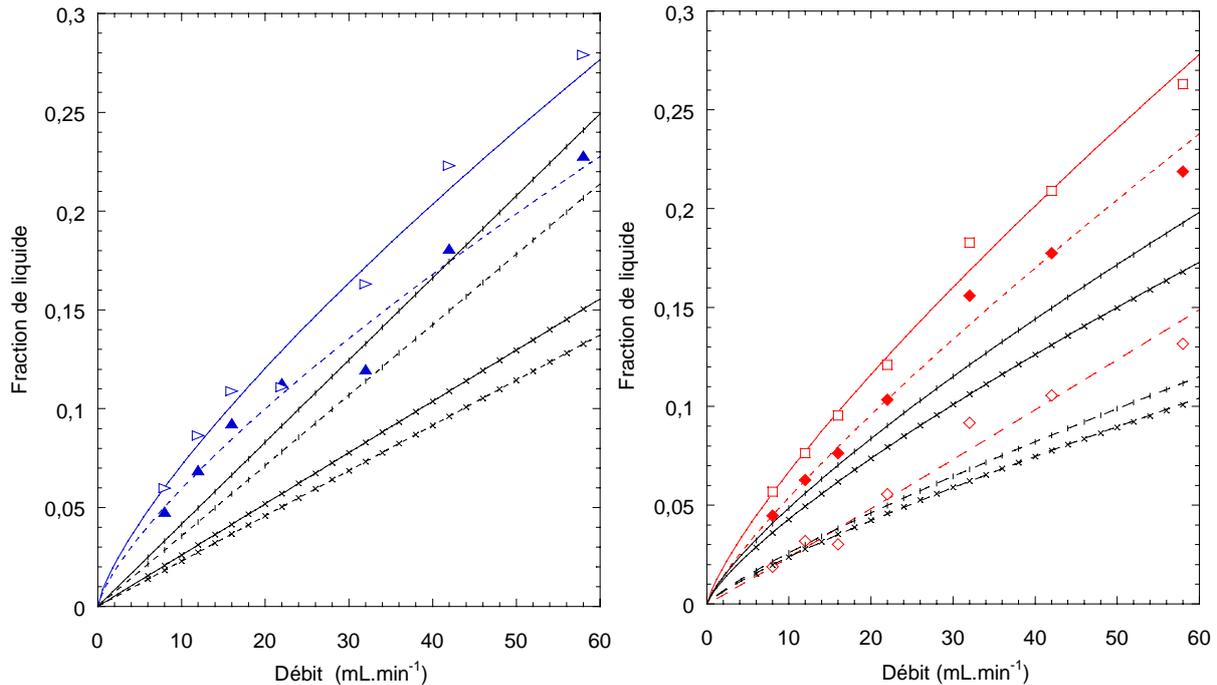


Figure 4.44 : comparaison entre les résultats expérimentaux à différents instants (même légende qu'en figure 4.42) et les résultats simulés aux mêmes instants (même type de ligne d'ajustement), à gauche pour le SDS avec des perméabilités de 0,003 (traits verticaux) et de 0,006 (croix), à droite pour le SDS/DOH/SiO<sub>2</sub> avec des perméabilités de 0,0067 (traits verticaux) et de 0,008 (croix)

Or, nous avons vu que les résultats de conductimétrie sont tous quantitativement identiques. Cela signifie que nos systèmes de tensioactifs doivent être représentatifs d'un seul type d'interface. Il est donc plus pertinent de comparer toutes les solutions de tensioactifs aux mêmes simulations. Cela revient à faire un choix entre les deux perméabilités calculées précédemment. Comme seule celle de 0,002 est plausible en regard des résultats expérimentaux et théoriques, les interfaces doivent être mobiles, ce que les exposants mesurés ne montre pas toujours. Cette contradiction m'amène à conclure que les modèles simulés ne permettent pas, en définitive, de décrire correctement la réalité.

#### IV.G.4.d. Description globale des données de conductimétrie

Comme les conditions aux interfaces ne changent pas les résultats, le seul paramètre restant pour les expliquer n'est autre que  $\varepsilon$ . Il y a en effet un couplage de toutes les grandeurs avec le temps. Les résultats peuvent donc être interprétés en examinant l'état de  $\varepsilon$  –ou de la mobilité de surface  $M$  puisque le rayon des bulles est constant– (figure 4.44-II).

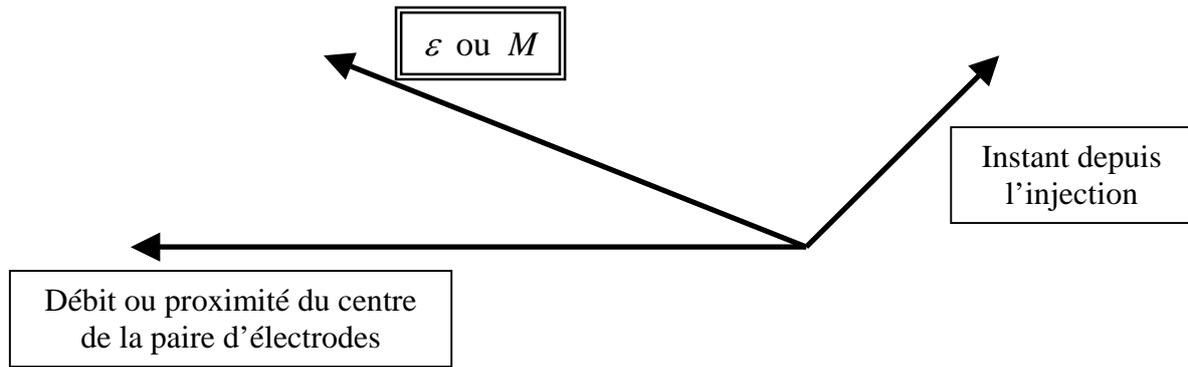


Figure 4.44-II : équivalence des axes des paramètres expérimentaux

Ainsi, pour une courbe donnée, on va pouvoir se situer dans le cas théorique uniquement en calculant  $M$ . Prenons par exemple le cas à  $1\text{ cm}$  à l'instant  $4\text{ s}$  de la figure 4.40. La fraction volumique de liquide maximale atteinte est  $0,08$ .  $M$  maximale sera donc de  $0,80$  en utilisant (2.35) et la valeur inférieure de  $\mu_s$  trouvée en VI.G.3. En appliquant ce calcul à toutes les courbes étudiées, on s'aperçoit que l'on peut classer les exposants de la loi de  $\varepsilon$  en fonction de  $Q$  selon la valeur maximale  $\varepsilon_{max}$  prise par  $\varepsilon$ . On obtient toujours un exposant de  $0,98$  lorsque  $0,05 \leq \varepsilon_{max} \leq 0,10$  et un exposant de  $0,84$  lorsque  $0,14 \leq \varepsilon_{max} \leq 0,30$ . Ceci permet de retrouver l'ordre de grandeur de la fraction volumique de liquide au dessus de laquelle les données ne peuvent plus être décrites par les équations de drainage, soit environ  $0,12$  (contre  $0,13$  trouvée dans la partie précédente). Ces encadrements ne dépendent pas de la nature des interfaces. Je vais maintenant encadrer  $M$  pour chacun des systèmes,  $\mu_s$  étant prises aux valeurs moyennes trouvées par l'avancée du front d'imbibition, et pour le SDS,  $\mu_s = 2 \cdot 10^{-7}\text{ N.s.m}^{-1}$ , valeur intermédiaire entre les résultats de Pitois et al.<sup>[1]</sup>, Koehler et al.<sup>[4]</sup>, Djabbarah et Wasan<sup>[1]</sup>, Saint-Jalmes et al.<sup>[1]</sup>, et ceux, 100 fois plus grands, de Poskanzer et Goodrich<sup>[1]</sup>, Petkov et al.<sup>[1]</sup>, Barentin et al.<sup>[1]</sup>. Je trouve moi-même  $9 \cdot 10^{-7}\text{ N.s.m}^{-1}$  en utilisant l'ISR1. Il semble donc que la littérature forme 2 classes, les mesures in-situ ou sans contact mécanique d'une part, les mesures par perturbations mécaniques d'autre part. Les calculs donnent pour le SDS  $2 \leq M \leq 2,8$  et  $3,4 \leq M \leq 5$  ; pour le SDS/DOH  $1 \leq M \leq 1,4$  et  $1,8 \leq M \leq 2,5$  ; pour le SDS/DOH/SiO<sub>2</sub>  $0,4 \leq M \leq 0,6$  et  $0,7 \leq M \leq 1$ . Comme les  $\varepsilon$  envisagées sont maximales, ces bornes majorent  $M$ . Or, la minoration de  $\varepsilon$  se répercute par un facteur 3 aux bornes de  $M$ . Dans ces conditions,  $M$  moyenne ne peut être représentative d'interfaces rigides que pour le SDS/DOH/SiO<sub>2</sub>. Mais, si un couplage avec le volume a lieu (Wurlitzer et al.<sup>[1]</sup>), il n'est peut-être pas pertinent d'utiliser les  $\mu_s$  trouvées au front dans la gamme des grandes  $\varepsilon$  étudiée ici. De plus, il est envisageable qu'elles puissent se révéler non-newtoniennes (Pitois et al.<sup>[1]</sup>).

Pour le SDS et le SDS/DOH, il est finalement certain que l'exposant 0,98 est bien représentatif d'un régime d'imbibition pour des interfaces mobiles. Reste à comprendre l'exposant 0,84 lorsque  $\varepsilon \geq 0,12$ . Mon calcul de l'équation de drainage dans le cas où le liquide est contenu dans les nœuds (cf. II.F.2) peut nous éclairer. L'exposant prédit vaut en effet  $3/4$ , quelle que soit la mobilité des interfaces. En passant au dessus de  $\varepsilon = 0,12$  on se placerait donc dans ce cas. Pourtant les exposants sont relativement différents. C'est parce que la dépendance du débit dans la fonction de profil  $f$  n'est pas prise en compte. Pour les prédictions 2D des interfaces rigides, nous avons trouvé un exposant global de  $\varepsilon$  en fonction de  $Q$  valant 0,8 par la simulation. Remarquons que si on approche la fonction  $f(x)$  par  $1/x$  dans l'équation (2.48), alors la prévision globale pour l'exposant est  $2/3 + 1/6 = 5/6 = 0,83\dots$ , ce qui est proche de la valeur trouvée par la simulation. Si on traite l'équation (2.60) de la même manière, l'exposant global vaut  $3/4 + 1/8 = 7/8 = 0,875$ . En première approximation, on trouve donc un exposant proche de celui mesuré expérimentalement, qu'il faudra affiner par un calcul analytique ou des simulations numériques, le cas échéant. Ce raisonnement est applicable au SDS/DOH/SiO<sub>2</sub>, puisque les exposants sont les mêmes, à nuancer par les bornes de  $M$  indiquant des conditions rigides aux interfaces, et ce quelle que soit  $\varepsilon$ .

#### IV.G.4.e. Instabilités convectives et micropesanteur

Pour un drainage terrestre forcé, les expérimentateurs savent bien qu'il ne faut pas dépasser un certain débit d'injection, pour lequel des rouleaux de convection apparaissent. Cette limite peut également être vue comme le dépassement d'une certaine fraction volumique de liquide, étudiée par Hutzler et al.<sup>[2]</sup>. Ils observent l'apparition de mouvements collectifs de bulles, la moitié vers le haut, l'autre moitié vers le bas, au delà d'une valeur de fraction volumique de liquide qu'ils nomment  $\phi_1^{\text{conv}}$ , dépendante de la taille des bulles (figure 4.45). D'autres auteurs se sont intéressés à ce phénomène et rapportent des résultats expérimentaux (Vera et al.<sup>[2]</sup>) et une théorie pour une gravitation ajustée par inclinaison de la colonne de drainage (Cox et al.<sup>[3]</sup>). Dans nos conditions, aucune instabilité n'est observée jusqu'aux plus grandes fractions volumiques de liquide, parfois supérieures à 0,3. Pourtant, pour la taille de nos bulles, la figure 4.45 prédit que  $\phi_1^{\text{conv}} < 0,1$ . Ceci confirme que les instabilités convectives sont liées à la gravité, ce que montre la théorie de Cox et al.<sup>[3]</sup>. En pesanteur réduite, nous avons pu travailler aux grandes fractions volumiques de liquide, et comparer les équations de drainage aux premiers résultats expérimentaux dans ces conditions.

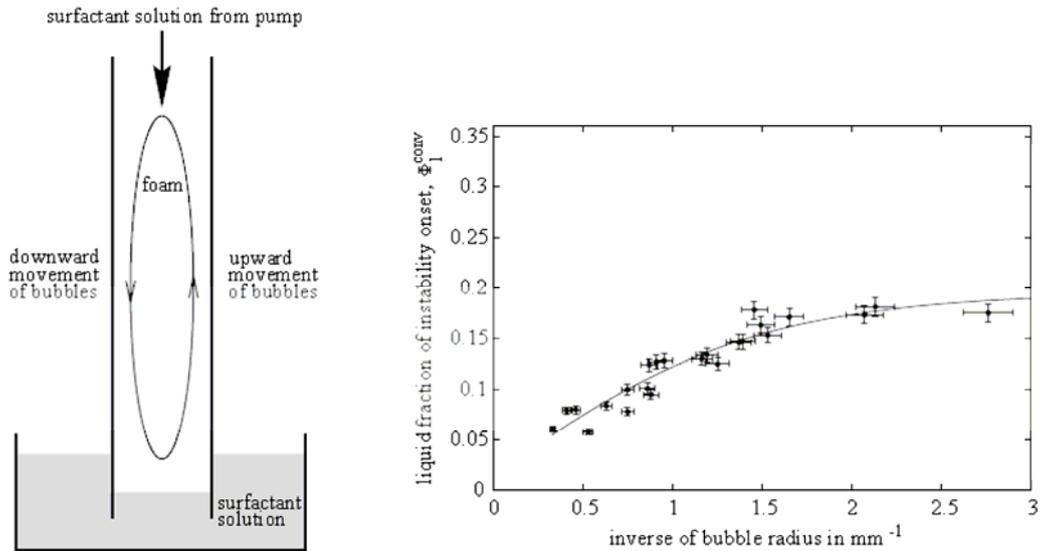


Figure 4.45 : à gauche, descriptif des instabilités convectives et à droite, fraction volumique de liquide au delà de laquelle apparaissent ces instabilités en fonction de l'inverse du rayon des bulles (extraite de Hutzler et al.<sup>[2]</sup>)

## IV.H. Résumé des résultats obtenus

### IV.H.1. Résultats techniques

Dans le cadre du projet FOAM, les vols paraboliques de l'ESA et de MAXUS 6 ont permis de progresser sur la conception de l'instrumentation liée aux expériences prévues dans la Station Spatiale Internationale. Un système de fabrication de la mousse basé sur une circulation de ses constituants en boucle fermée, assistée d'une rotation de la cellule expérimentale, a été choisi. La fraction volumique de liquide est efficacement augmentée d'un échantillon à l'autre, avec un minimum de 0,05 initialement, en dessous de laquelle la taille des bulles est trop hétérogène. Cette taille est contrôlée par une grille placée dans la boucle, dont l'inconvénient est de se boucher après un certain nombre d'utilisations, ceci pouvant changer la taille des bulles, au pire bloquer l'écoulement. Le nettoyage de la cellule par dépression assistée par centrifugation donne entière satisfaction. Les méthodes de mesure par transmission de la lumière et conductimétrie s'adaptent sans problème à l'environnement de la cellule et aux conditions de micropesanteur. En ce qui concerne le rhéomètre, expérience la plus délicate du projet, un seul test a porté sur une cellule double-cône, dont le remplissage et le nettoyage se sont montrés difficiles. Cette solution a donc été abandonnée.

Récemment, Anton Paar a été contracté par EADS-ST pour l'aider à développer une géométrie de rhéomètre à l'intérieur d'une cellule étanche, les joints devant produire une dissipation inférieure à celle de la mousse y étant contenue. Cette dualité paradoxale étanchéité / frottement, que nous avons nous-mêmes testée sans succès, est un problème majeur à résoudre avant la réalisation des expériences. La solution nouvellement adoptée est l'utilisation d'un joint déformable autour de l'axe de mesure sortant de la cellule. De plus, un espace de 50  $\mu\text{m}$  est ménagé pour minimiser le frottement entre l'intérieur de la cellule et la partie supérieure plane du cône, protégé par un joint annulaire. Ce dernier constitue donc une deuxième barrière contre les fuites de mousse (figure 4.46).

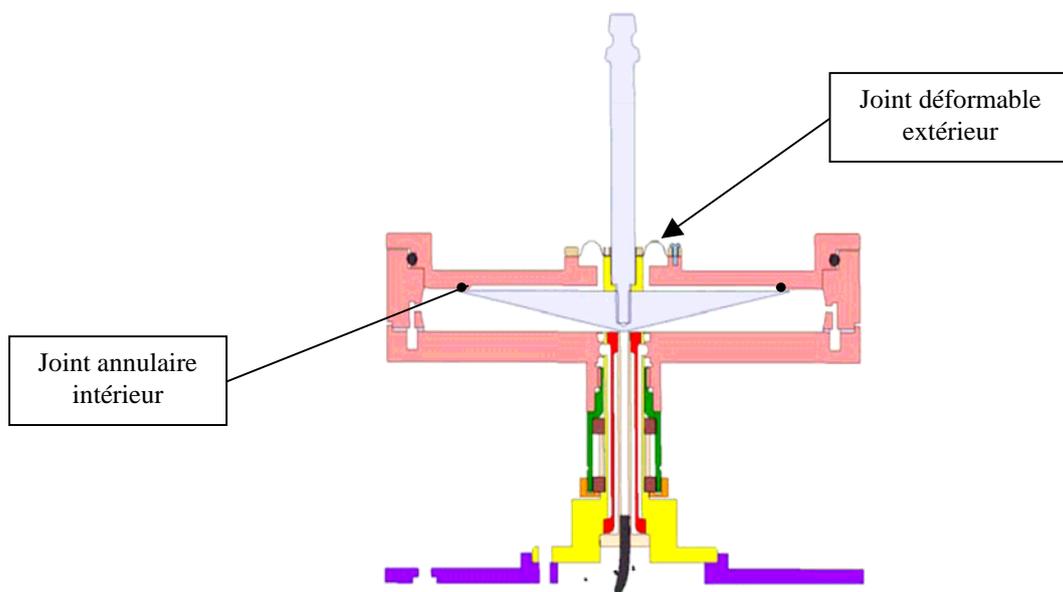


Figure 4.46 : schéma de principe de la cellule de rhéologie présentée en Mai 2006 par EADS-ST

Un prototype a fait l'objet de tests réalisés en Autriche par EADS-ST et Anton Paar. L'objectif principal fut de mesurer le frottement induit par deux types de joint déformable : à base de ferrofluide ou en silicone. Ce frottement est mesuré pour le joint seul ou avec une mousse, mais toujours sans joint annulaire intérieur, pour des balayages de la déformation et de la fréquence. Une contribution minimale du joint est trouvée pour le ferrofluide, mais ce dernier est sensible à la déformation et fuit à l'intérieur de la cellule, contaminant la mousse. De nouveaux essais sont programmés avec un autre type de ferrofluide, qui ne devrait pas présenter ce comportement. Les joints en silicone sont très efficaces en ce qui concerne l'étanchéité, par contre, ils peuvent générer un frottement valant 10 % de celui mesuré sur la mousse. Comme aucun joint annulaire intérieur n'est présent, la mousse se répartit aussi entre la surface supérieure du cône et la paroi de la cellule lors du remplissage et de l'essai.



Figure 4.47 : de gauche à droite, joints déformables à base de ferrofluide et deux modèles en silicone

Elle occasionne une augmentation importante de  $G''$ ,  $G'$  n'étant pas affecté. Pour les prochains tests, un joint annulaire intérieur va être ajouté et sa contribution au frottement mesurée. S'il se révèle efficace, il pourrait être l'unique joint nécessaire.

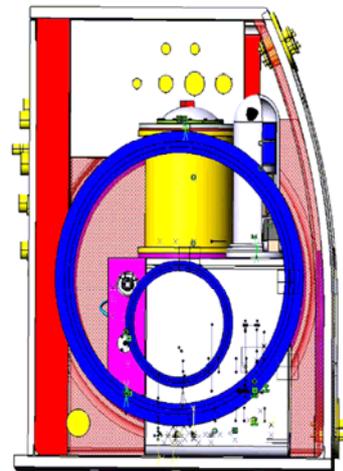
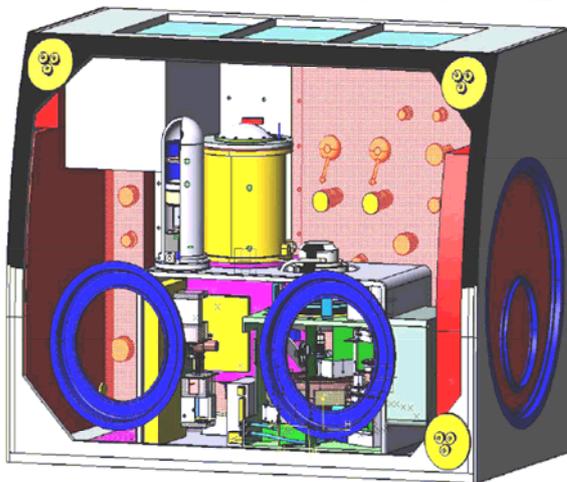


Figure 4.48 : de haut en bas, boîte à gants de l'ISS et disposition prévue de l'expérience FOAM par EADS-ST

Pour finir, je voudrais montrer l'avancée de la conception du module FOAM global (figure 4.48 basse), réalisé tel qu'il puisse être opéré dans une boîte à gants de l'ISS (figure 4.48 haute). Les réservoirs des différents composants des mousses produites ainsi que le réservoir à déchets ne sont pas représentés car ils seront conçus comme éléments extérieurs à la boîte à gants, afin d'optimiser l'accessibilité aux expériences. À ce stade, la conception du module en lui-même est encore très proche de celui utilisé dans MAXUS 6.

### IV.H.2. Résultats scientifiques

Au cours des campagnes de vols paraboliques, notre équipe a également cherché à obtenir des résultats scientifiques. Les travaux se prêtant le mieux aux dispositifs testés furent des propagations de liquide dans la mousse. Ainsi, nous avons mesuré, grâce aux différentes méthodes citées dans cette partie, des imbibitions libres et forcées, se propageant sur une ou deux dimensions, dans des mousses dont nous avons changé les propriétés interfaciales en changeant la solution de tensioactifs utilisée. Les résultats sont comparés aux prédictions théoriques fournies par les deux équations de drainage, par le biais de lois d'échelle et de calculs des perméabilités.

Au front, ces équations sont tout à fait en accord avec nos mesures, et ce quels que soient le mode d'imbibition et la dimension du problème. La fraction volumique de liquide y est très faible (au maximum 0,01) et l'hypothèse fondamentale des équations de drainage (le liquide se situe uniquement dans les bords de Plateau) est donc expérimentalement respectée. Les exposants et perméabilités mesurées permettent d'estimer des viscosités de cisaillement de surface d'un ordre de grandeur correct comparé à la littérature et à nos mesures directes.

En ce qui concerne l'évolution de la fraction volumique de liquide en n'importe quel point de la mousse déjà imbibée, un exposant unique est trouvé pour de faibles fractions volumiques de liquide (entre 0,05 et 0,1), qui correspond aux interfaces mobiles. Pour les fractions volumiques de liquide supérieures (entre 0,14 et 0,3), un exposant unique est encore trouvé, qui correspond à la prédiction d'une nouvelle équation de drainage, calculée par mes soins. Elle diffère des autres puisque son calcul repose sur l'hypothèse que le liquide est uniquement présent dans les nœuds, et non pas dans les bords de Plateau –qui en effet tendent à disparaître au profit des nœuds à mesure que l'on se rapproche d'une fraction volumique de liquide de 0,36– La fraction volumique de liquide au dessus de laquelle cette description devient pertinente est trouvée de deux façons différentes à 0,13 et 0,12.

*La mousse s'écoule*

Arnaud Saint-Jalmes

# V. Rhéologies interfaciale et volumique

## V.A. Les tensioactifs et leurs rhéologies de surface

### V.A.1. Le SDS

Ce tensioactif anionique ayant déjà été présenté en partie *IV.B.3*, je vais ici donner les résultats trouvés pour ses propriétés rhéologiques à l'interface gaz / liquide. Dans ces études, le SDS sera toujours utilisé à une concentration de  $6 \text{ g.L}^{-1}$ , c'est à dire environ 2,6 fois au dessus de la CMC, ce qui assure une saturation des interfaces (cf. *II.A*).

La tension de surface retenue est relevée pour le temps caractéristique moyen d'une mesure de rhéologie volumique (environ 300 s), avec une précision de l'ordre du  $\text{mN.m}^{-1}$ . En figure 3.4, on voit que la tension de surface du SDS, pour ce critère, vaut  $36 \text{ mN.m}^{-1}$ .

Les viscoélasticités d'extension et de cisaillement de surface sont mesurées par les deux méthodes décrites en *III.B*.

La première est obtenue pour une oscillation forcée à la fréquence  $f = 0,1 \text{ Hz}$  et pour une variation du volume de la bulle (méthode indirecte pour faire varier l'aire de l'interface) de  $2 \mu\text{L}$  pour un volume initial typique d'une dizaine de  $\mu\text{L}$ . Comme pour la tension de surface, je considère uniquement les valeurs pour le temps caractéristique de 300 s.

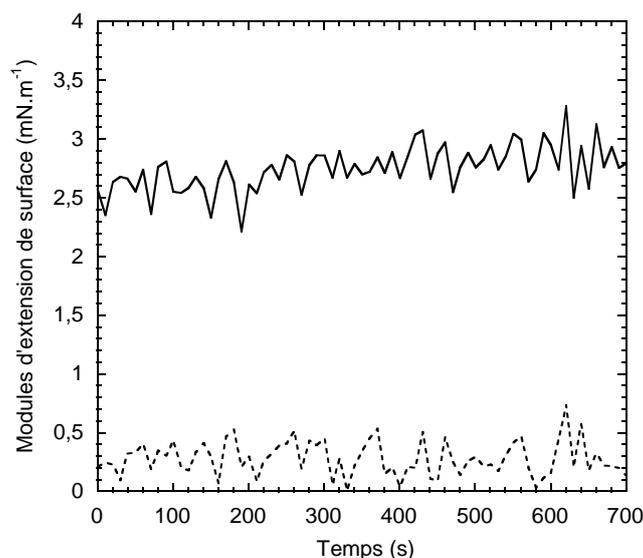


Figure 5.1 : évolution des modules d'extension de surface du SDS : élastique (ligne) et visqueux (pointillés)

Sur la figure 5.1, le module élastique d'extension de surface est supérieur au module visqueux et les deux dépendent très peu du temps. Les fluctuations étant en revanche importantes, je prendrai comme mesures leurs valeurs moyennes entre 0 et 600 s. Ainsi, en arrondissant à la demi-unité, je trouve respectivement 3 et 0,5  $mN.m^{-1}$  pour les modules d'extension de surface élastique et visqueux. Les ordres de grandeur sont en accord avec la littérature (Fruhner et al.<sup>[1]</sup>, Tian et al.<sup>[1]</sup>, Rao et al.<sup>[1]</sup>), malgré une dispersion des caractéristiques de mesure (notamment la fréquence).

Les modules de cisaillement de surface sont obtenus pour une oscillation libre d'angle initial  $1^\circ$  atteint avec une vitesse angulaire de  $7^\circ.s^{-1}$ . La fréquence mesurée est de 0,1 Hz. L'analyse de l'amortissement permet de calculer des valeurs moyennées sur plusieurs mesures de  $4.10^{-3}$  et  $9.10^{-5}$   $mN.m^{-1}$  pour les modules de cisaillement de surface élastique et visqueux, respectivement. Dans la littérature, on trouve surtout les valeurs de la viscosité de cisaillement de surface  $\mu_s$ , dont j'ai déjà commenté la pertinence avant (cf. IV.G.3).

### V.A.2. Le mélange SDS / Carbopol<sup>®</sup>

Le Carbopol est un acide polyacrylique réticulé, généralement dans un co-solvant de type polyéther, dont la formule précise n'est pas dévoilée par le fabricant. Il s'agit d'un additif viscosifiant, que l'on appelle généralement agent modificateur de rhéologie, ou agent de texture dans l'industrie alimentaire. Il est fourni par Noveon sous la référence ETD 2623. La mise en solution est réalisée à  $50^\circ C$ , avec agitation par barreau magnétique inférieure à  $500 tr.min^{-1}$ .

J'utilise cet additif pour ajuster la viscosité de la solution de tensioactifs. Une solution de SDS pur présente la même viscosité que l'eau, de 1 cP (centiPoise), soit  $1.10^{-3} Pa.s$  à  $20^\circ C$ . Les viscosités des solutions de SDS / Carbopol sont reportées en figure 5.2. À  $10 s^{-1}$ , qui est le plus grand taux de cisaillement que j'imposerai sur une mousse en rhéologie continue, les facteurs d'augmentation de la viscosité valent 10 ; 100 ; 400 et 800 pour des ajouts respectifs de 0,5 ; 1,5 ; 2 et 3  $g.L^{-1}$  de Carbopol.

La tension de surface varie très légèrement, presque indépendamment de la concentration ajoutée de Carbopol, en passant de 36 à 35  $mN.m^{-1}$ .

Cependant, les modules d'extension de surface sont plus significativement changés, tout en étant encore indépendants de la concentration en Carbopol. Je trouve des modules d'extension de surface élastique de 4,5 et visqueux de 1  $mN.m^{-1}$ .

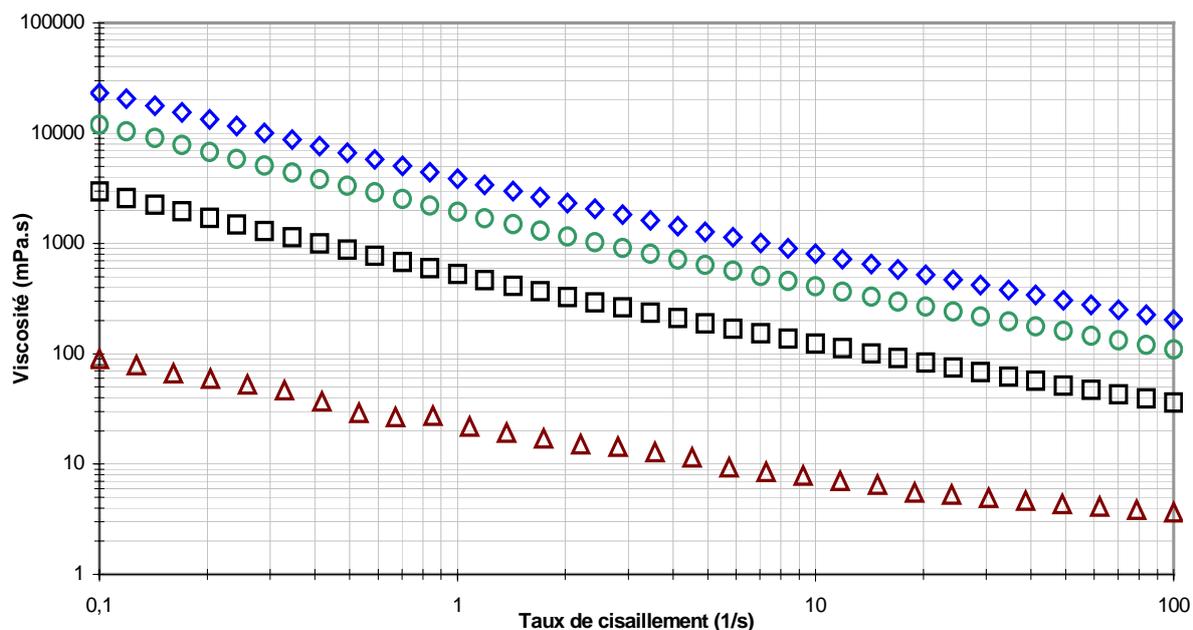


Figure 5.2 : viscosités des solutions de mélange SDS / Carbopol<sup>®</sup> pour des concentrations en Carbopol de 0,5 (triangles) ; 1,5 (carrés) ; 2 (ronds) ; 3 (losanges)  $g.L^{-1}$

### V.A.3. La caséine

La caséine est une famille de protéines issues du lait bovin. Cette famille compte quatre types de protéine, les  $\alpha_{s1}$ -,  $\beta$ -,  $\alpha_{s2}$ -, et  $\kappa$ - caséines, par ordre décroissant de contenance dans le lait, la plus étudiée dans le cadre de la recherche agroalimentaire étant la  $\beta$ -caséine. Le produit que j'utilise est fourni par SIGMA<sup>®</sup> sous la référence C-5890. Il s'agit du mélange des 4 caséines, isolé des autres substances contenues dans le lait. On le trouve souvent utilisé sous la forme du produit de sa réaction avec des métaux, comme le sodium ou le calcium (appelé alors caséinate de...). La CMC de la  $\beta$ -caséine a fait l'objet de nombreuses études et se situe vers  $0,5 g.L^{-1}$  (O'Connell et al.<sup>[1]</sup>). Celle de la  $\kappa$ -caséine est moins étudiée mais il est rapporté une valeur de  $4 g.L^{-1}$  (de Kruif et May<sup>[1]</sup>). Quant-aux  $\alpha$ -caséines, je n'ai pas pu trouver d'informations sur leur CMC. De toute manière, ces valeurs permettent juste de se fixer les idées, le mélange des caséines ayant un comportement hybride de chaque caséine isolée.

Pour préparer 4 L de solution, je verse 50 mL d'eau purifiée par le système Millipore (Hélix 3) dans 4 flacons en verre. Je les complète avec 1,4 g (9 mM pour ajuster le pH à 5,6) d'un tampon phosphaté (ref. P-8165 chez SIGMA) et 4,5 g de caséine. Après une agitation manuelle pour diluer le tampon, je laisse les flacons une demi-heure dans un bain à ultrasons, afin de dissocier les agrégats formés par la caséine. Enfin, je dilue le contenu des flacons par de l'eau pure dans des béciers de 2 L, puis agite la solution à  $1000 tr.min^{-1}$  pendant 8 heures.

En solution, les caséines forment des micelles de natures diverses, dont certaines formes sont encore spéculatives (Farrell et al.<sup>[1]</sup>, Horne<sup>[1]</sup>). Aux interfaces gaz / liquide, elles s'adsorbent, principalement la  $\beta$ -caséine, pour les mêmes raisons qu'un tensioactif classique, c'est-à-dire grâce à leur caractère amphiphile. Par contre, il est difficile de parler de monocouche pour les caséines car elles sont souvent agrégées à la surface et forment un gel en « collier de perles » (Bantchev et Schwartz<sup>[1]</sup>). Comme je traite le cas du mélange des 4 espèces, des considérations simples à l'échelle de l'interface deviennent délicates. Je ne qualifie donc mes propriétés interfaciales qu'avec les grandeurs déjà introduites, en supposant me situer au dessus de la CMC de mon mélange.

La tension de surface dynamique se comporte de la même manière que celle du SDS, avec une décroissance plus étalée dans le temps. Ainsi, à 300 s, une valeur constante n'est pas atteinte, laquelle sera plutôt atteinte vers 600 s. Malgré tout, les valeurs à 300 et 600 s ne diffèrent généralement que d'une unité, donc je garde mon précédent critère. L'évolution la plus critique est en fait due au vieillissement de la solution par développement de bactéries. La tension de surface peut ainsi passer de  $46 \text{ mN.m}^{-1}$ , valeur retenue car constante pendant les deux premiers jours d'utilisation de la solution, à  $42 \text{ mN.m}^{-1}$  au bout de quatre jours. En pratique, il faut donc travailler pendant deux jours maximum avec les solutions préparées pour garantir des propriétés constantes.

Pour les modules de surface, ces effets de vieillissement sont également valables. En plus, une gélification de l'interface a lieu dans le temps (Dickinson et al.<sup>[1]</sup>), qui peut affecter les propriétés viscoélastiques de surface sans affecter la tension de surface (Bantchev et Schwartz<sup>[2]</sup>). Je confirme ce résultat pour le module d'élasticité d'extension de surface qui augmente significativement, contrairement au module visqueux (figure 5.3).

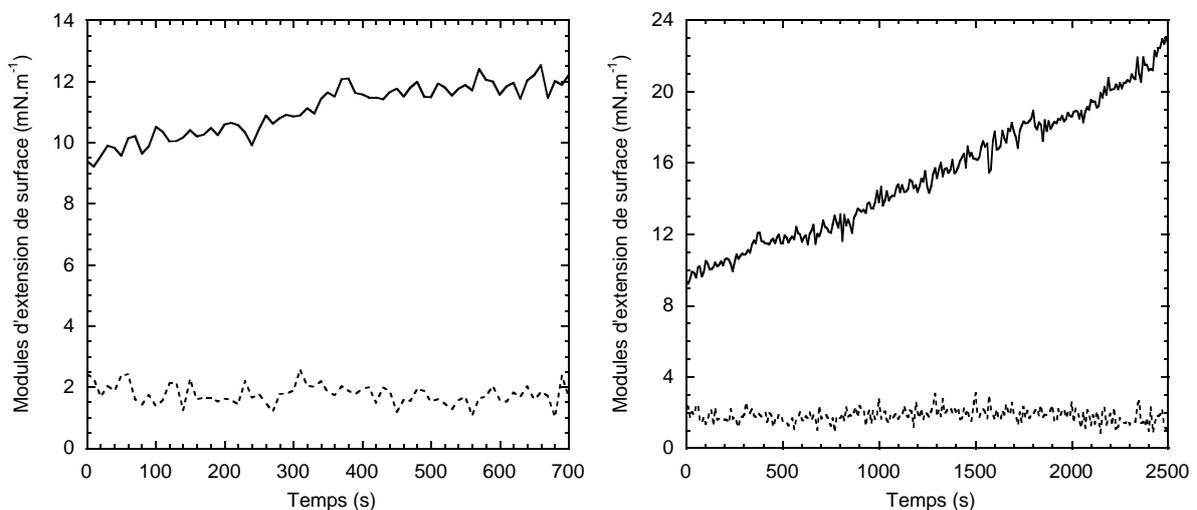


Figure 5.3 : évolution des modules d'extension de surface de la caséine à  $4,5 \text{ g.L}^{-1}$

Les moyennes des modules élastique et visqueux d'extension de surface sur 600 s sont respectivement de 11 et 2  $mN.m^{-1}$ . L'augmentation, bien qu'importante aux temps longs, ne semble pas préoccupante pour les mesures de rhéologie volumique puisqu'elle ne génère au plus qu'une unité d'erreur sur le module élastique aux temps courts. Les valeurs trouvées sont proches de celles rapportées dans des publications concernant le caséinate de sodium (Carrera Sánchez et al.<sup>[1]</sup>) et la  $\beta$ -caséine (Maldonado-Valderrama et al.<sup>[1]</sup>, Ridout et al.<sup>[1]</sup>, Bos et al.<sup>[1]</sup>).

Pour les modules de cisaillement de surface, les valeurs trouvées n'évoluent pas significativement jusqu'à 3000 s après la formation de l'interface. Je trouve respectivement pour les modules élastique et visqueux  $4.10^{-3}$  et  $2.10^{-4}$   $mN.m^{-1}$ . Ces valeurs sont très inférieures (entre 10 et 100 fois) à celles pour la  $\beta$ -caséine (Wüstneck et al.<sup>[1]</sup>, Bantchev et Schwartz<sup>[2]</sup>) et le module visqueux est environ 10 fois supérieur à celui du caséinate de sodium aux temps courts (Dickinson et al.<sup>[1]</sup>).

Il semble donc que l'utilisation d'un mélange de caséines et non d'une caséine isolée affecte principalement les propriétés viscoélastiques de cisaillement de surface.

#### V.A.4. Le mélange caséine / SDS

La méthode de mise en solution d'un tel mélange commence par la mise en solution de la caséine à  $4,5 g.L^{-1}$ , en suivant le protocole décrit dans la partie précédente. Puis une masse de SDS en poudre est directement ajoutée dans les béchers, qui se dissout par agitation en quelques minutes.

Pour un tel système, les propriétés interfaciales dépendent de la concentration de SDS ajouté (figure 5.4). La tension de surface, dès le plus petit ajout, c'est-à-dire  $0,05 g.L^{-1}$ , chute à  $42 mN.m^{-1}$ , valeur à laquelle elle reste jusqu'à l'ajout de  $1,5 g.L^{-1}$ . Au delà de cette concentration, la tension chute rapidement jusqu'à se confondre avec la valeur pour une solution de SDS seul pour la concentration  $6 g.L^{-1}$ . Ces tendances sont à peu près retrouvées pour le module élastique d'extension de surface, à l'exception de la première chute qui a lieu pour une plus grande concentration ajoutée, de  $0,1 g.L^{-1}$ . Pour le module visqueux d'extension de surface, la première chute n'est plus présente. Ce comportement peut être compris en terme de compétition entre les deux composés présents en solution. La première chute reflèterait une co-adsorption et la seconde le dépassement de la CMC du SDS, ce dernier saturant alors l'interface au détriment de la caséine. Le fait que la viscoélasticité de surface suive également ces variations signifie qu'une compétition existe aussi entre les micelles en solution.

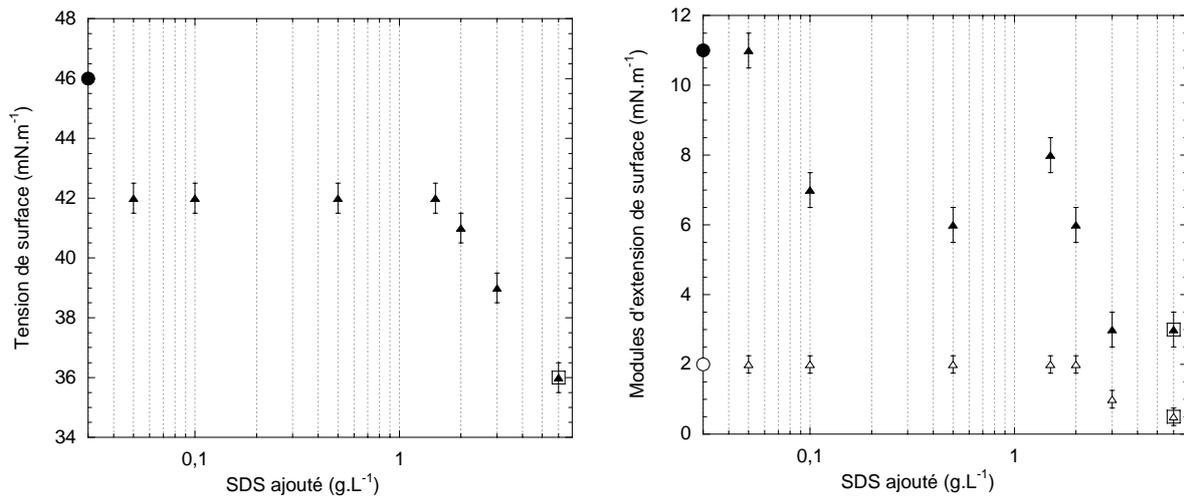


Figure 5.4 : à gauche tension de surface et à droite modules élastique (triangle plein) et visqueux (triangle vide) d'extension de surface en fonction de la concentration de SDS ajoutée à une solution de caséine à  $4,5 \text{ g.L}^{-1}$ , les ronds et les carrés représentant respectivement les valeurs pour des solutions de SDS seul et de caséine seule

En effet, pour enrichir une interface étendue en tensioactifs, ceux-ci doivent se dissocier et ce processus thermodynamique possède une cinétique propre aux micelles (Farrell et al.<sup>[1]</sup>, Mackie et Wilde<sup>[1]</sup>). Comme le temps caractéristique de dissociation pour le SDS est plus petit que celui pour la caséine –il suffit de se remémorer les temps de stabilisation de la tension de surface pour s'en convaincre– cette dernière ne s'adsorbe plus au dessus de la CMC du SDS.

Par visualisation de films minces sous lumière blanche, on peut confirmer les hypothèses énoncées plus haut. Sur la figure 5.5 sont présentées des images obtenues par Saint-Jalmes et al.<sup>[4]</sup>. De gauche à droite, la concentration en SDS est augmentée dans une solution de caséine. Le film à grande concentration de SDS est très régulier, d'épaisseur tendant vers  $50 \text{ nm}$  après drainage, déterminée par interférométrie –mesure de l'intensité lumineuse réfléchie (Bergeron<sup>[1]</sup>)– Le film de caséine a un aspect hétérogène et ne draine pas, ce qui est bien caractéristique d'un film qui se gélifie et contient des agrégats (Bantchev et Schwartz<sup>[2]</sup>). Les couleurs indiquent que les épaisseurs locales valent au moins  $400 \text{ nm}$ . Entre ces deux cas extrêmes, le SDS chasse progressivement la caséine de l'interface.



Figure 5.5 : films de caséine à  $0,3 \text{ g.L}^{-1}$  + de gauche à droite 0 ; 0,05 ; 0,1 ;  $1 \text{ g.L}^{-1}$  de SDS (échelle de  $300 \mu\text{m}$ )

### V.A.5. L'Amilite GCK-12

Ce tensioactif anionique, fourni par AJINOMOTO CO., INC, est utilisé industriellement dans la formulation de produits cosmétiques. Sa dénomination chimique est cocoylglycinate de potassium, dont la formule partielle est donnée ci-dessous.



Ses propriétés interfaciales, rapportées par Denkov et al.<sup>[1]</sup>, diffèrent beaucoup de celles du SDS ou de la caséine. C'est pourquoi ce tensioactif m'a intéressé, malgré le peu de références le concernant dans la littérature. Sa dissolution en eau pure est rapide sous agitation à 1000  $tr.min^{-1}$  et ne présente aucune difficulté, si ce n'est une plage de stabilité en pH plutôt réduite. A 20°C, il faut en effet se trouver entre les pH 7 et 10 afin que la solution ne précipite pas. On peut l'ajuster avec de l'acide citrique ou chlorhydrique, ce que je n'ai pas eu besoin de faire, le pH de ma solution étant de 8,2. Je ne connaît pas la CMC mais une brochure d'informations de AJINOMOTO CO., INC<sup>[1]</sup> montre que la moussabilité augmente avec la concentration et le pH. J'utilise 10  $g.L^{-1}$ , concentration maximale atteinte dans la brochure, la moussabilité étant maximale dès 5  $g.L^{-1}$ .

Pour la tension de surface, une valeur constante est rapidement atteinte (100 s) et la valeur à 300 s est de  $22 \pm 0,5 \text{ mN.m}^{-1}$ .

Les modules d'extension de surface sont constants pendant au moins 900 s et se différencient de ceux des autres solutions puisque le module visqueux est supérieur au module élastique. Ce dernier est reproductible à  $0,5 \text{ mN.m}^{-1}$  près, comme pour les autres solutions et vaut  $12 \text{ mN.m}^{-1}$ . Le module visqueux d'extension de surface est un peu moins reproductible et vaut  $47 \pm 2 \text{ mN.m}^{-1}$ .

Comparés aux résultats de Denkov et al.<sup>[1]</sup>, la tension de surface et le module complexe d'extension de surface trouvés sont légèrement plus bas. Peut-être est-ce dû à la concentration du tensioactif, 2 fois plus basse dans mon cas. Malgré tout, les grandeurs sont proches et Denkov<sup>[non publié]</sup> m'a confirmé de manière informelle qu'il trouve également un module visqueux supérieur au module élastique d'extension de surface.

Les modules de cisaillement de surface n'ont pas pu être mesurés, le pendule étant instantanément amorti, ce qui présage de propriétés en cisaillement tout aussi extraordinaires.

Son film liquide, observé par interférométrie, draine très rapidement juste après sa formation, d'une figure hétérogène (cf. caséine en V.A.4) à un film homogène où  $h = 40 \text{ nm}$ .

## V.B. Rhéologie volumique de cisaillement

### V.B.1. Paramètres des échantillons

Mis à part les types de tensioactif, déjà présentés avant, d'autres paramètres sont réglables sur les échantillons produits. Voici la méthodologie de contrôle de ces paramètres.

#### V.B.1.a. Production des mousses

Deux méthodes sont utilisées, identiques à celles présentées en partie IV. La première est basée sur le mélangeur turbulent (cf. IV.D.1.a) et la seconde est le bullage (cf. IV.D.4).

Sur Terre, le mélangeur turbulent ressemble à celui de la figure 4.5, le diamètre de l'anneau valant alors  $700 \mu m$ . Le dispositif hydraulique a été développé par Saint-Jalmes et al.<sup>[5]</sup> et consiste à utiliser deux bouteilles de gaz, l'une permettant de mettre sous pression la solution de tensioactif contenue dans un réservoir, et l'autre servant de constituant pour la mousse (figure 5.6). Le liquide et le gaz se rencontrent dans le mélangeur turbulent, d'où ressort une mousse que l'on aiguille dans deux tubes de 1 et 2 m de longueur (diamètre intérieur de 4 mm). Ceci réduit le débit et homogénéise la taille des bulles par cisaillement. Le premier tube produit de la mousse déchet. Le second tube produit les échantillons, qui est donc raccordé aux dispositifs expérimentaux, dans mon cas le plan inférieur du rhéomètre.

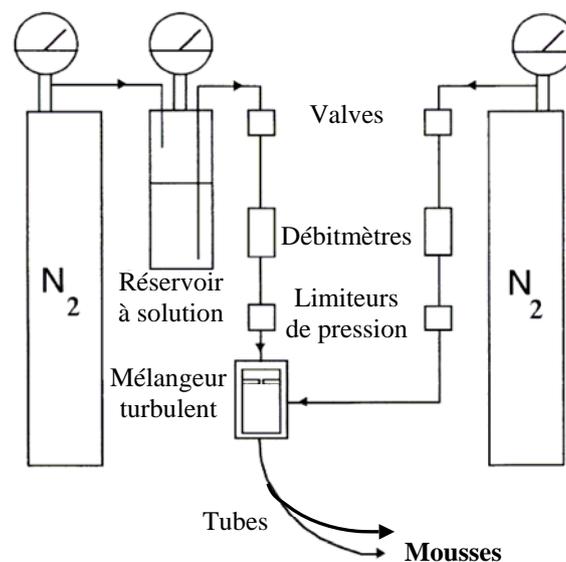


Figure 5.6 : dispositif de production de mousses par mélangeur turbulent (extraite de Saint-Jalmes et al.<sup>[5]</sup>, 1999)

Pour faire varier la fraction volumique de la mousse, il suffit de régler les débitmètres. En pratique, le débit du liquide est fixé et je varie uniquement celui du gaz. De cette façon, je parcour une gamme de  $\varepsilon$  située entre 0,05 et 0,5. Avec leur système de tensioactif, Saint-Jalmes et al.<sup>[5]</sup> rapportent une valeur moyenne de diamètre des bulles de 110  $\mu\text{m}$ .

La seconde méthode, le bullage, permet de produire des mousses plus sèches, avec  $\varepsilon$  située entre 0,01 et 0,06. La cellule des vols paraboliques du CNES est utilisée (cf. *IV.G.1*). Les échantillons sont récoltés à la sortie d'un tube d'évacuation (figure 4.29) lorsque la cellule est pleine et sous un bullage constant. Pour faire varier  $\varepsilon$  je tiens compte du fait que le drainage dépend fortement de la taille des bulles (cf. *II.E.3.a*) et je change donc uniquement la taille caractéristique de mon verre poreux. Le rayon des bulles est unique et induit une fraction volumique de liquide d'autant plus petite qu'il est grand.

Le gaz servant de constituant aux mousses produites est majoritairement l'hexafluoroéthane  $\text{C}_2\text{F}_6$  pour la première méthode, avec quelques mousses faites avec de l'azote  $\text{N}_2$ . Pour la seconde méthode, ce sera uniquement le  $\text{C}_2\text{F}_6$ .

#### *V.B.1.b. Mesure de la fraction volumique de liquide*

Là encore cette mesure dépend de la méthode employée.

Pour le mélangeur turbulent, un calibrage entre le débit de gaz et  $\varepsilon$  est réalisé. Un certain volume des échantillons produits est pesé et la masse trouvée est par approximation uniquement représentative du volume de liquide, donc  $\varepsilon$  est le rapport des deux.

Pour le bullage,  $\varepsilon$  est mesurée par conductimétrie (cf. *III.C.5.d*), avec les paires d'électrodes les plus proches du tube d'évacuation.

Les erreurs commises avec ces deux méthodes sont différentes. La première permet d'évaluer  $\varepsilon$  à  $\pm 0,005$  près. La seconde est au moins 5 fois plus précise, étant donnée la grande précision de l'impédancemètre sur la conductance et surtout l'erreur d'ajustement commise sur la loi de calibrage de cette dernière en fonction de  $\varepsilon$ . Quelle que soit la méthode, l'erreur la plus importante, pour les faibles  $\varepsilon$ , ne dépasse pas 10 % de la valeur de  $\varepsilon$ .

#### *V.B.1.c. Mesure du rayon des bulles*

La mesure des rayons se fait par analyse d'images, celles-ci étant prises de 2 manières. Pour les grandes  $\varepsilon$ , je dispose un peu de mousse sur la lamelle de verre d'un microscope.

Il s'agit d'un microscope optique en transmission (Olympus BX 51), équipé d'objectifs de grossissement 10 ou 4 et d'une caméra. Les bulles observées se trouvent donc à la surface de la mousse prélevée, ce qui engendre un biais (Cheng et Lemlich<sup>[1]</sup> ; Magrabi et al.<sup>[1]</sup>), lequel est négligé (Stevenson<sup>[1]</sup>). Le mûrissement dépendant du gaz et de la solution de tensioactif, certains systèmes sont plus stables que d'autres mais, de façon générale, il vaut mieux prendre une photographie le plus rapidement possible. Les images montrées sur la figure 5.7 sont donc faites pour des mousses âgées de quelques dizaines de secondes, au plus d'une minute.

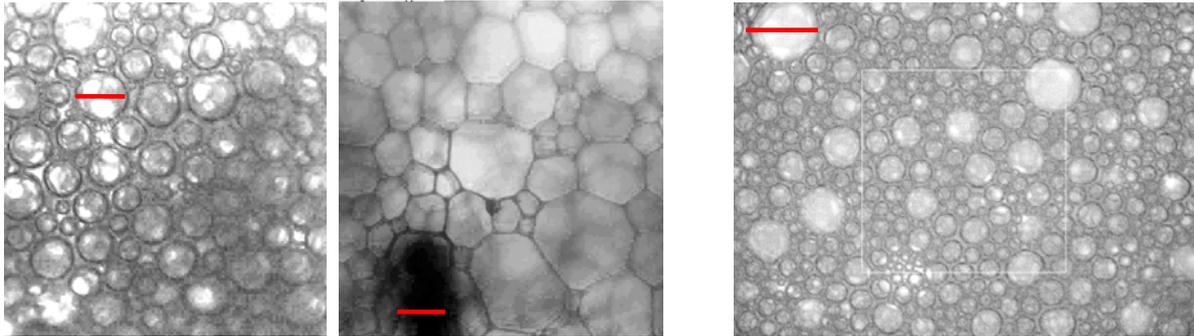


Figure 5.7 : images de la couche superficielle des bulles de mousses, à gauche de Cas / N<sub>2</sub> à  $\varepsilon=0,15$  et de SDS / C<sub>2</sub>F<sub>6</sub> à  $\varepsilon=0,05$  (même échelle de 200  $\mu\text{m}$ ), à droite de GCK / C<sub>2</sub>F<sub>6</sub> à  $\varepsilon=0,25$  (échelle de 250  $\mu\text{m}$ )

Dans le cas des mousses sèches, ces dernières étant très fragiles, il est difficile d'en prélever une quantité après production. J'utilise donc une caméra munie d'un zoom afin de prendre des photos de la mousse dans son environnement expérimental, les bulles mesurables étant là aussi celles de la couche superficielle (figures 5.8 et 5.9).

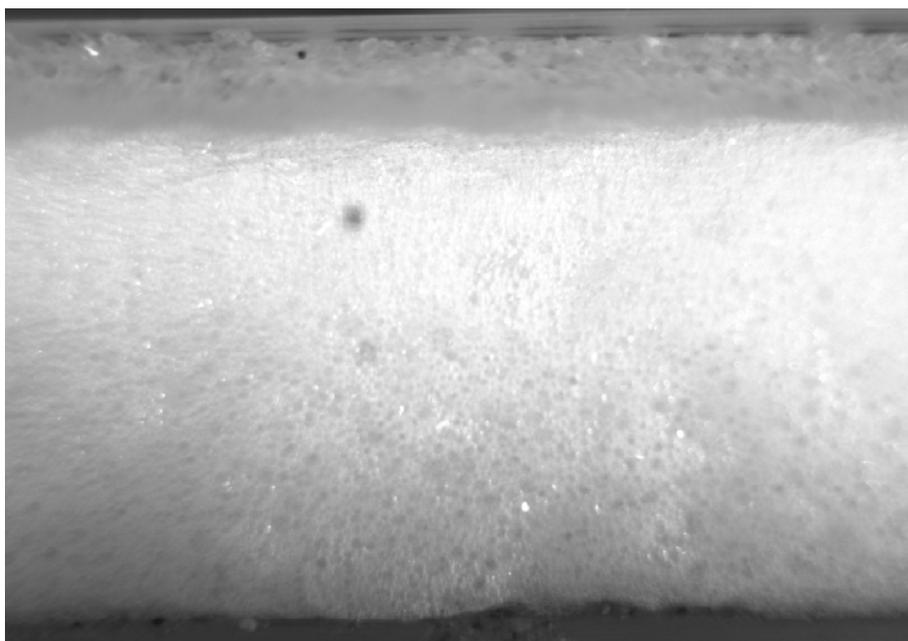


Figure 5.8 : image d'une mousse de Cas / C<sub>2</sub>F<sub>6</sub> à  $\varepsilon = 0,06$  (échelle de 2 mm)

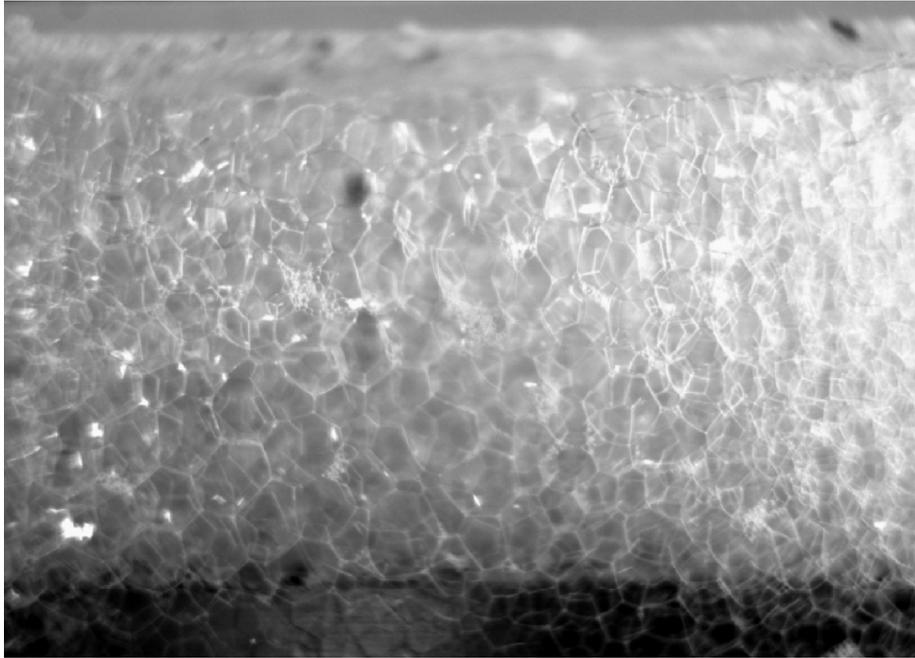


Figure 5.9 : image d'une mousse de SDS / C<sub>2</sub>F<sub>6</sub> à  $\varepsilon = 0,01$  (échelle de 2 mm)

Pour mesurer le rayon moyen des bulles, je me sers du logiciel Eurosoft 4.0 acheté chez BFi OPTiLAS. Après calibrage, le programme transforme directement le nombre de pixels mesurés en *mm*. Pour chaque type de mousse (même tensioactif et fraction volumique de liquide), je photographie une dizaine d'échantillons. Sur chaque image, je relève à la main le diamètre d'une dizaine de bulles représentatives. Un type de mousse sera donc caractérisé par la moyenne d'environ une centaine de diamètres. Cette méthode possède certes une part de subjectivité mais les images sont si différentes en fonction de  $\varepsilon$  qu'il m'a été impossible de trouver une méthode efficace pour calculer la distribution du diamètre automatiquement. Les résultats de ce travail seront donnés en même temps que ceux de rhéologie volumique.

### V.B.2. Mode oscillatoire : balayage de la déformation

Il s'agit d'une expérience à fréquence constante (1 Hz) et à déformation variée entre 0,001 et 10 sur un même échantillon.

#### V.B.2.a. Bibliographie théorique et expérimentale

Comme expliqué en partie III.C.3, les grandeurs pertinentes sont principalement les modules élastique et visqueux de cisaillement aux faibles déformations et basses fréquences.

Ils y sont constants, notés respectivement  $G'_L$  et  $G''_L$ . La contrainte de cisaillement est également mesurée, dont la valeur intéressante est celle au seuil d'écoulement ( $\tau_y$ ), au delà duquel une loi de Hooke n'est plus observée (je commenterai par la suite la méthode de détermination expérimentale de cette valeur). Ces propriétés dépendent d'un certain nombre de paramètres que je vais détailler maintenant en citant les résultats de la littérature.

Princen<sup>[1]</sup> a le premier proposé une forme théorique pour relier  $G_L$  (module complexe linéaire de cisaillement) et  $\tau_y$  à la tension de surface et au rayon des bulles de mousses sèches ordonnées bidimensionnelles (cellules hexagonales). Il trouve, pour  $\phi = 1$  :

$$G_L = \tau_y = 0,525 \cdot (\sigma / R) \quad (5.1)$$

D'autres calculs, prenant en compte l'orientation des cellules par rapport à la direction de cisaillement donnent des résultats proches, décrits dans l'article encyclopédique de Princen<sup>[1]</sup>.

Pour les mousses sèches ordonnées tridimensionnelles, un premier calcul théorique par Derjaguin<sup>[1]</sup> concerne uniquement  $G_L$  pour une mousse modélisée comme un réseau de films orientés aléatoirement, d'épaisseurs négligeables. La valeur du coefficient de proportionnalité trouvé vaut environ 0,87 quand il est rapporté à une valeur statistique de la distribution du rayon des bulles, le rayon moyen de Sauter,  $R_{32}$ . Ce dernier se calcule comme le rapport de la somme des rayons au cube sur celle des rayons au carré et est surtout important pour les mousses polydisperses (pour les monodisperses, il vaut  $R$ ). Deux calculs théoriques par Stamenovic (et Wilson)<sup>[(1); 2]</sup>, avec le même modèle puis avec la géométrie d'un nœud et ses 4 bords de Plateau, donnent respectivement 0,87 et 0,54. Des simulations numériques par Reinelt et Kraynik (cités par Princen<sup>[1]</sup>) considèrent plusieurs modèles géométriques parmi lesquels se trouvent les cellules de Kelvin et de Weaire-Phelan. En moyennant  $G_L$  sur toutes les orientations possibles, ils trouvent des coefficients compris entre 0,49 et 0,54 pour les différents modèles, en particulier 0,5 pour la cellule de Kelvin. Ils introduisent également une polydispersité entre les deux types de cellule du modèle de Weaire-Phelan –en faisant varier le rapport de leurs volumes de 0,039 à 2,392– et trouvent que cela affecte le résultat de moins de 0,5 %, montrant ainsi que la polydispersité intervient peu. De plus, pour la cellule de Kelvin, ils calculent le coefficient moyenné sur toutes les orientations pour  $\tau_y$  et trouvent 0,205. Enfin, Gardiner et al.<sup>[1]</sup> calculent  $\tau_y$  au niveau des bulles pour deux polydispersités.

Expérimentalement, Princen et Kiss<sup>[2; 3]</sup> publient les premiers résultats pour des émulsions concentrées polydisperses, en mode de sollicitation continu quasi-statique dans un rhéomètre de type Couette. Ils proposent les formes semi-empiriques suivantes :

$$G_L = 1,77 \cdot (\sigma / R_{32}) \cdot \phi^{1/3} (\phi - 0,712) \quad (5.2)$$

$$\tau_y = -[0,08 + 0,114 \log(\varepsilon)](\sigma / R_{32})\phi^{1/3} \quad (5.3)$$

la deuxième n'étant valable que pour  $\phi$  strictement compris entre 0,83 et 0,98.

Suivent les formes de Mason et al.<sup>[1 ; 2]</sup> en 1995 et 1996, trouvées à partir de données expérimentales sur des émulsions concentrées monodisperses, en modes de sollicitation oscillatoire et continu quasi-statique dans des rhéomètres cône-plan et Couette, avec des gouttes de plusieurs tailles, permettant de confirmer la dépendance au rayon. Ils obtiennent :

$$G'_L = 1,6.(\sigma / R).\phi_{eff}.(\phi_{eff} - 0,635) \quad (5.4)$$

$$\tau_y = 0,51.(\sigma / R).(\phi_{eff} - 0,62)^2 \quad (5.5)$$

où  $\phi_{eff} = \phi.(1 + 3h/2R)$ , qui permet d'inclure les effets dus aux films minces d'épaisseur  $h$ .

Ils montrent aussi que  $G'_L$  évolue comme  $R^{-1}$  mais aucun travail n'est fait sur  $\sigma$ , bien qu'ils présentent tous leurs résultats normalisés par  $(\sigma / R)$ . Remarquons enfin que la valeur retranchée à  $\phi_{eff}$  est proche de 0,64 qui correspond à l'empilement compact de sphères dures. Pour Princen et Kiss<sup>[2]</sup>, elle est plus proche de 0,74 qui correspond à l'empilement cubique compact ou cubique à faces centrées (FCC). C'est l'un des grands enjeux de ces expériences que de définir la fraction volumique de gaz à la transition de phase ( $\phi_c$ ). La plus significative différence entre les auteurs étant la polydispersité, elle a été mise en cause. Mais notons que ces valeurs sont obtenues par ajustement mathématique, en même temps que le coefficient de proportionnalité et remarquons que Princen et Kiss<sup>[2]</sup> ne descendent pas sous 0,75 alors que Mason et al.<sup>[1 ; 2]</sup> vont jusqu'à 0,6 pour  $\phi$ , ce qui peut jouer sur la précision des ajustements.

Entre ces deux grands résultats, des points expérimentaux pour quelques valeurs de  $\phi$  sont rapportés par Yoshimura et al.<sup>[1]</sup> en 1987 et par Khan et al.<sup>[1]</sup> en 1988. Pour des données exhaustives, on se référera à l'article de revue de Höhler et Cohen-Addad<sup>[1]</sup>, les auteurs ayant eux-mêmes représentés leurs données jusqu'alors non publiées.

En 1999, Saint-Jalmes et Durian<sup>[6]</sup>, pour des mousses aqueuses aux bulles polydisperses, mesurent  $G'_L$  et  $\tau_y$  avec des rhéomètres cône-plan et Couette en mode de sollicitation oscillatoire, pour des fractions volumiques de gaz situées entre 0,6 et 0,95. Ils retrouvent les lois semi-empiriques de Mason et al.<sup>[1 ; 2]</sup> aux coefficients de proportionnalité près, sans définir une  $\phi_{eff}$ . Leur transition est positionnée à  $0,635 \pm 0,01$  pour  $G'_L$  et  $\tau_y$  et leurs coefficients de proportionnalité sont respectivement égaux à 1,4 et 0,53. Ils concluent que les propriétés de rhéologie volumiques des mousses et des émulsions concentrées sont contrôlées par la même physique et que la polydispersité, si elle n'est pas trop importante, n'intervient pas dans la transition de phase.

En 2005, Rouyer et al.<sup>[1]</sup> montrent dans un article de recherche et de revue que les nombreux résultats pour la dépendance en  $\phi$  de  $\tau_y$  sont très dispersés quand ils sont normalisés par  $(\sigma / R)$ . Ils apportent des points supplémentaires en mode oscillatoire dans un rhéomètre de type Couette et en écoulement continu sur un plan incliné pour des mousses de  $\phi$  situées entre 0,78 et 0,94. Ils vérifient que leurs résultats ne dépendent pas significativement de la fréquence d'oscillation<sup>1</sup>. Ils proposent de normaliser  $\tau_y$  par  $G'_L$ , ce qui rapproche considérablement toutes les données, confirmant que les deux grandeurs dépendent de la même taille caractéristique  $R$  (ou  $R_{32}$ ), qui pourrait être la source principale d'erreur.

Quels que soient le mode de sollicitation, le matériau ou la géométrie du rhéomètre, tous les expérimentateurs insistent sur la nécessité de rendre rugueuses les surfaces en contact avec l'échantillon afin d'y imposer des conditions de non-glissement. Différentes techniques sont proposées, comme le rainurage, le rayage ou le collage d'objets bloquant les bulles localement (dents, papier abrasif ou sable).

### V.B.2.b. Courbes caractéristiques obtenues

Les cônes et plans utilisés dans cette partie sont tous recouverts d'une couche de sable uniforme dont les grains, polydispersés, ont des diamètres proches de la centaine de  $\mu m$ .

Je vais ici montrer un exemple de courbes obtenues pour illustrer les grandeurs introduites précédemment. Il s'agit des courbes de  $G'$ ,  $G''$  et  $\tau$  en fonction de la déformation  $\gamma$  pour des mousses de SDS / C<sub>2</sub>F<sub>6</sub> à  $\varepsilon = 0,15$  et  $0,1$  (figure 5.10). Aux faibles déformations, domaine que je vais traiter dans cette partie, on voit que  $G'_L$  est beaucoup plus monotone que  $G''_L$ . Nous verrons que ce dernier est souvent sensible au vieillissement. C'est pourquoi je relève ces modules de cisaillement à la plus faible déformation (0,001). En représentation log-log de la contrainte, je détermine la déformation au seuil d'écoulement ( $\gamma_y$ ) par l'intersection de la droite de pente 1 de la loi de Hooke et la droite obtenue aux grandes déformations (traits de construction en figure 5.10). La contrainte au seuil d'écoulement ( $\tau_y$ ) est son ordonnée, interpolée sur la courbe. On peut remarquer une seule intersection de  $G'$  et  $G''$  dans cette gamme de déformations, que je définis par son abscisse ( $\gamma_c$ ) et l'ordonnée de la contrainte ( $\tau_c$ ). Puis chaque grandeur suit une droite dans le domaine non-linéaire ( $NL$ ), dont la pente dépend du matériau étudié (Miyazaki et al.<sup>[1]</sup>).

---

<sup>1</sup> Rouyer et al.<sup>[2]</sup> ont en effet montré que la déformation au seuil d'écoulement augmente rapidement avec le taux de cisaillement, en réalisant des expériences en mode continu dans une géométrie Couette plan.

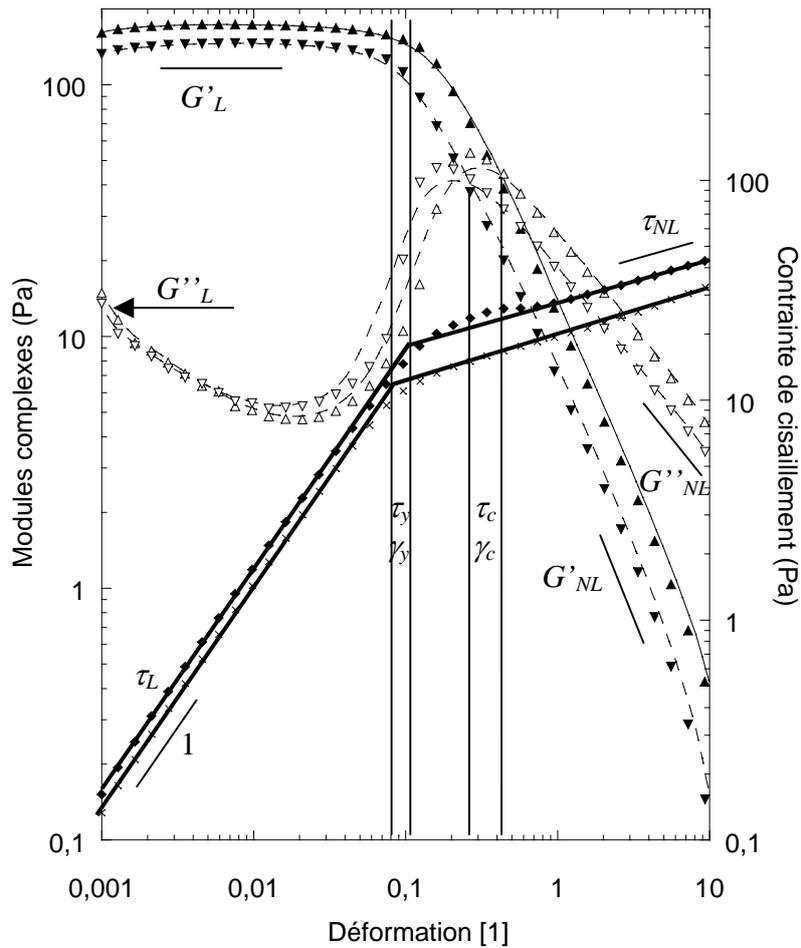


Figure 5.10 : courbes de rhéologie oscillatoire en cisaillement à 1 Hz pour des mousses de SDS/C<sub>2</sub>F<sub>6</sub> à  $\varepsilon = 0,15$  (triangles bas et croix) et 0,1 (triangles hauts et losanges) : modules complexes de cisaillement  $G'$  (symboles pleins) et  $G''$  (symboles vides), contrainte  $\tau$  (losanges ou croix) ; les points sont liés par lissage ou loi d'échelle

### V.B.2.c. Tableau des résultats

Le tableau 5.1 fournit les résultats obtenus pour les propriétés du régime linéaire, moyennes arrondies de toutes les mesures effectuées. La répétabilité est évaluée sur au moins trois échantillons. Les moyennes de  $G'$  sont arrondies à 5 Pa près, ce qui génère au maximum une erreur de  $\pm 17\%$ ,  $G''$  et celles de  $\tau_y$  sont arrondies à 0,5 Pa près, ce qui génère au maximum des erreurs de respectivement  $\pm 15\%$  et  $\pm 10\%$ . Enfin, le rayon moyen des bulles  $R$  est arrondi à 10  $\mu m$  près, ce qui génère au maximum une erreur de  $\pm 10\%$ . De toutes les mesures réalisées, ce sont donc celles de rhéologie volumique qui vont générer la plus grande erreur et celles de la tension de surface la plus petite ( $\pm 2\%$  cf. V.A.1). Pour la normalisation, une erreur de  $\pm 27\%$  est possible dans le pire des cas. En fait, les cas d'erreur maximale ne se recoupent généralement pas et les erreurs se situent plutôt entre  $\pm 10\%$  et  $\pm 20\%$  (tableau 5.2).

Système de tensioactifs		SDS à 6 g.L <sup>-1</sup>				CAS à 4,5 g.L <sup>-1</sup>				GCK à 10 g.L <sup>-1</sup>				SDS + Carbopol à 0,5 g.L <sup>-1</sup>				SDS + Carbopol à 1,5 g.L <sup>-1</sup>				
$\varepsilon$	$\phi$	G' <sub>L</sub> Pa	G'' <sub>L</sub> Pa	$\tau_y$ Pa	R $\mu\text{m}$	G' <sub>L</sub> Pa	G'' <sub>L</sub> Pa	$\tau_y$ Pa	R $\mu\text{m}$	G' <sub>L</sub> Pa	G'' <sub>L</sub> Pa	$\tau_y$ Pa	R $\mu\text{m}$	G' <sub>L</sub> Pa	G'' <sub>L</sub> Pa	$\tau_y$ Pa	R $\mu\text{m}$	G' <sub>L</sub> Pa	G'' <sub>L</sub> Pa	$\tau_y$ Pa	R $\mu\text{m}$	
0,01	0,99	15	1	5	1120	15	2,5	3	1140													
0,03	0,97	35	2	17	520	30	5	8	520													
0,05	0,95	235	14	45	70					205	13	40	50									
0,06	0,94	85	4	32	180	65	12	13	200													
0,1	0,9	180	12	19	70					165	11	17	50									
0,15	0,85	135	10	11	70	120	25	9	70	120	9	9	50	135	12	11	70	125	17	11	70	
0,2	0,8	100	8	6	70	65	20	4	70	85	7	5,5	50									
0,25	0,75	50	6,5	4	70					40	6	2,5	50									

Tableau 5.1 : grandeurs de rhéologie oscillatoire linéaire en balayage de la déformation à 1Hz et rayons moyens des bulles pour différents systèmes de tensioactifs (valeurs arrondies : cf. texte)

Système de tensioactifs		SDS à 6 g.L <sup>-1</sup>				CAS à 4,5 g.L <sup>-1</sup>				GCK à 10 g.L <sup>-1</sup>				SDS + Carbopol à 0,5 g.L <sup>-1</sup>				SDS + Carbopol à 1,5 g.L <sup>-1</sup>				
$\varepsilon$	$\phi$	G' <sub>L</sub> *R/σ %	G'' <sub>L</sub> * %	$\tau_y$ * %	R %	G' <sub>L</sub> *R/σ %	G'' <sub>L</sub> * %	$\tau_y$ * %	R %	G' <sub>L</sub> *R/σ %	G'' <sub>L</sub> * %	$\tau_y$ * %	R %	G' <sub>L</sub> *R/σ %	G'' <sub>L</sub> * %	$\tau_y$ * %	R %	G' <sub>L</sub> *R/σ %	G'' <sub>L</sub> * %	$\tau_y$ * %	R %	
0,01	0,99	19	27	7	0,4	18	12	10	0,4													
0,03	0,97	10	15	4	1	11	7	5	1													
0,05	0,95	10	11	9	7					13	15	13	10									
0,06	0,94	7	11	5	2,8	8	6	6	2,5													
0,1	0,9	10	11	10	7					14	15	14	10									
0,15	0,85	11	11	11	7	10	9	11	7	15	16	16	10	11	11	11	7	11	10	11	7	
0,2	0,8	11	12	13	7	12	10	15	7	18	17	18	10									
0,25	0,75	14	13	15	7					22	17	24	10									

Tableau 5.2 : erreur, en pour-cent, de part et d'autre des grandeurs de rhéologie du tableau 5.1 multipliées par R/σ (normalisation représentée par\* pour G''<sub>L</sub> et τ<sub>y</sub>) et de part et d'autre du rayon moyen des bulles

Il faut cependant remarquer que les erreurs sont d'autant plus importantes que l'on se trouve aux limites des mousses sèches et humides, à cause de la dépendance du rayon moyen des bulles à la méthode de production de ces deux types de mousse. Lors de l'interprétation de ces résultats, je redoublerai donc de vigilance sur ces points particuliers, qui peuvent entraîner des extrapolations erronées.

### V.B.2.d. Comparaisons avec la littérature

Je vais ici confronter mes valeurs à celles de la littérature citée dans les articles de revue mentionnés plus haut. Pour cela, je place mes résultats pour  $G'_{L,R}/\sigma$  sur la figure 7 de la référence Höhler et Cohen-Addad<sup>[1]</sup> (figure 5.11) et ceux pour  $\tau_y.R/\sigma$  sur la figure 5 de la référence Rouyer et al.<sup>[1]</sup> (figure 5.12).

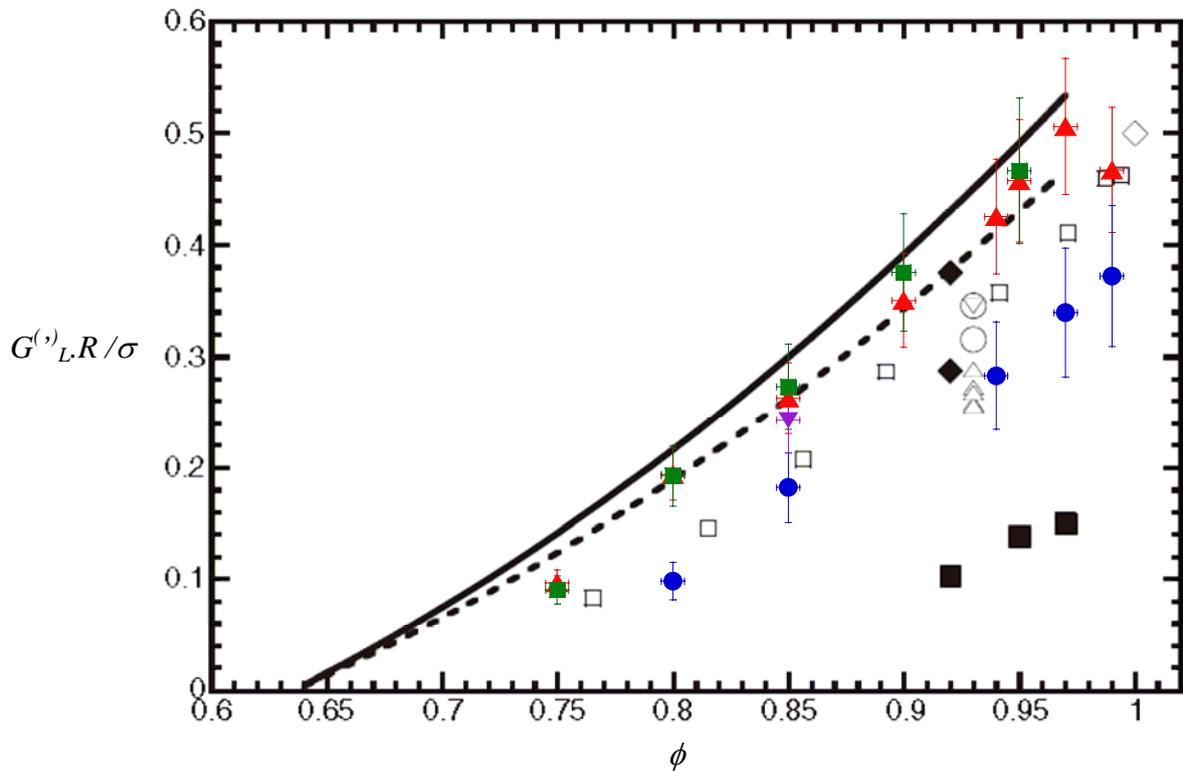


Figure 5.11 : comparaison des  $G'_{L,R}/\sigma$  trouvés pour le SDS (triangles hauts pleins), la caséine (ronds pleins), le SDS avec  $1,5 \text{ g.L}^{-1}$  de Carbopol (triangle bas plein) et le GCK (petits carrés pleins) avec ceux de la littérature pour Princen et Kiss (carrés vides) ; Khan et al. (gros carrés pleins) ; Mason et al. (ligne continue) ; Saint-Jalmes et Durian (ligne pointillée) ; Gopal et Durian (losanges pleins) ; Cohen-Addad et Höhler (triangles et ronds vides) ; simulation par Kraynik et Reinelt (losange vide) ; toutes les émulsions ou mousses sont polydisperses, exceptées celles de Mason et al. ; (figure de base dans Höhler et Cohen-Addad<sup>[1]</sup>, 2005)

Pour les deux propriétés, on remarque tout d'abord que mes points sont situés dans la gamme des résultats précédents. Plus précisément, ceux du SDS et du GCK sont très proches et semblent suivre l'évolution décrite par Mason et al.<sup>[1; 2]</sup> ou Saint-Jalmes et Durian<sup>[6]</sup>, sauf aux grandes fractions volumiques de gaz (quand  $\phi \geq 0,96$ ). En ce qui concerne la caséine, ils sont beaucoup plus rapprochés des résultats de Princen et Kiss<sup>[2]</sup>. En général, mes points aux grandes fractions volumiques de gaz sont plus dispersés et d'évolution moins monotone.

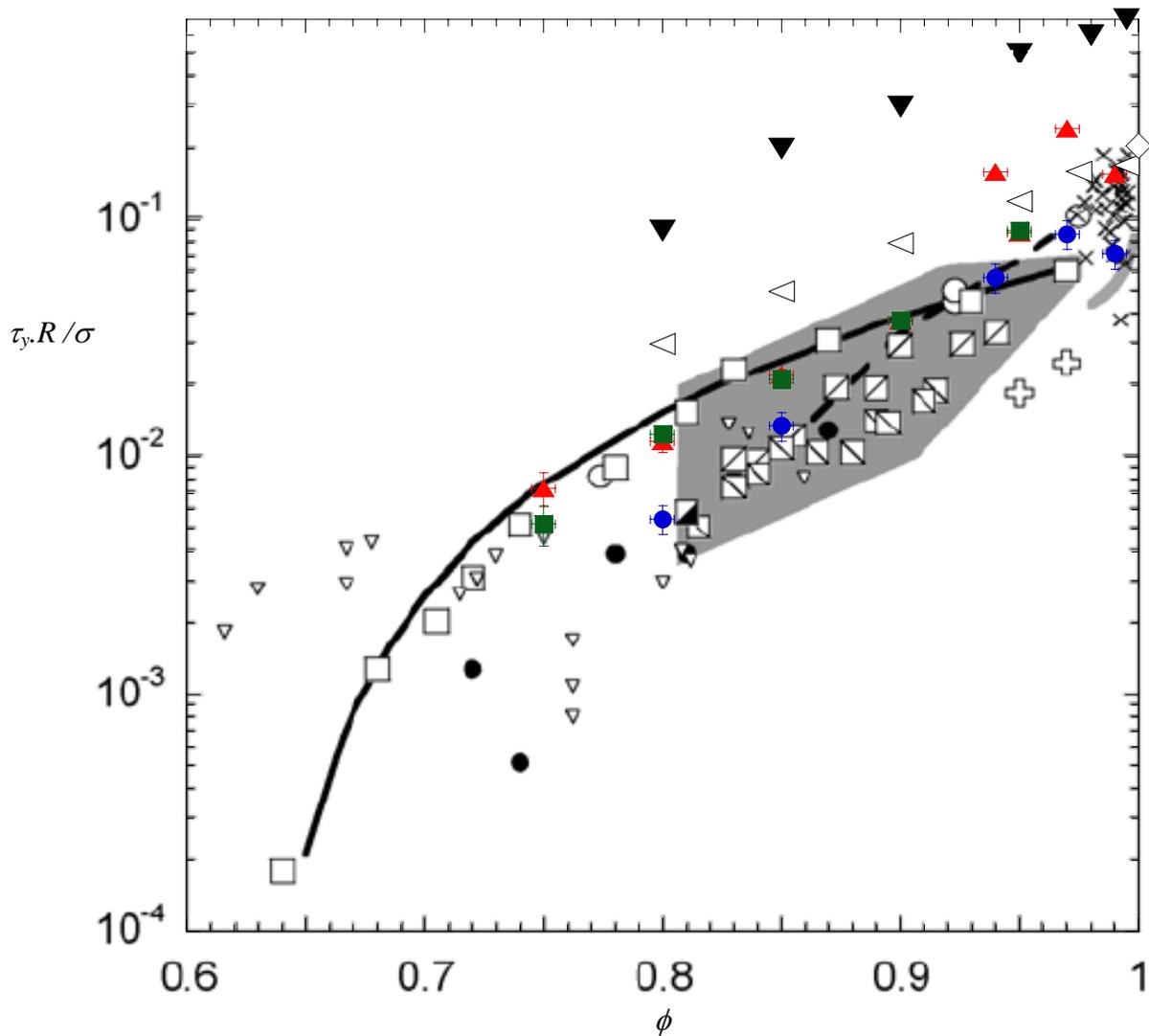


Figure 5.12 : comparaison des  $\tau_y \cdot R / \sigma$  trouvées pour le SDS (triangles hauts pleins), la caséine (ronds pleins avec barres d'erreur), le SDS avec 0,5 ou 1,5 g.L<sup>-1</sup> de Carbopol (pour  $\phi=0,85$  : confondus avec le SDS) et le GCK (carrés pleins) avec ceux de la littérature pour Wenzel et al. en continu (signes ×) ; Calvert et Nezhati en continu (triangles vides) ; Yoshimura et al. en continu (ronds vides) ; Kahn et al. en relaxation (signes +) ; Princen et Kiss en continu (ligne pointillée) ; Mason et al. (monodisperses ; oscillatoire : carrés vides ; continu : ronds pleins) ; Gardiner et al. (technique du pendule : ligne continue grise) ; Saint-Jalmes et Durian en oscillatoire (ligne continue noire) ; Rouyer et al. (carrés barrés) ; simulation par Kraynik et Reinelt (losange vide) ; simulations par Gardiner et al. (polydisperse : triangles vides gauche ; presque monodisperse : triangles pleins bas) ; toutes les émulsions ou mousses sont polydisperses, sauf indiqué (figure de base extraite de Rouyer et al.<sup>[1]</sup>, 2005)

Je rappelle maintenant que les méthodes de production de mes mousses me conduisent à des mousses polydisperses pour  $\phi \leq 0,95$  et monodisperses pour  $\phi \geq 0,96$  et  $\phi = 0,94$ . Si cette différence ne se voit pas pour  $G'_L \cdot R / \sigma$ , elle semble visible sur certains points pour  $\tau_y \cdot R / \sigma$ .

### V.B.2.e. Comparaison entre caséine et autres systèmes

Ce comportement serait alors celui décrit par les simulations de Gardiner et al.<sup>[1]</sup>, à savoir une diminution importante de  $\tau_y$  avec la polydispersité, moindre dans mon cas. En suivant ce raisonnement, on peut comprendre les différences entre la caséine et les autres systèmes puisque les mousses de caséine sont plus polydisperses, leur moussabilité étant médiocre. Elles s'écoulent de ce fait par intermittence dans les tuyaux de fabrication, si bien qu'elles incorporent des bulles plus grosses, bien que la grande majorité des bulles soit d'une taille identique à celles des mousses de SDS. Ce raisonnement ne tient pas si on regarde les résultats obtenus avec l'autre moyen de fabrication (bullage), produisant des mousses rigoureusement identiques et quasiment monodisperses. Les propriétés des deux tensioactifs devraient alors se recouper. Or, elles sont toujours aussi éloignées.

Une autre piste est la considération d'une fraction volumique effective, comme l'ont fait Mason et al.<sup>[1; 2]</sup>. Cependant, du fait de petits rapports  $h/R$ , la différence entre  $\phi$  et  $\phi_{eff}$  n'est significative qu'à la 6<sup>e</sup> décimale près, alors que les rapports  $h/R$  de Mason et al.<sup>[1; 2]</sup> affectent la 2<sup>e</sup> décimale. Cette différence devrait s'amoinrir dans des conditions où  $h$  augmente, c'est-à-dire aux plus faibles  $\phi$ . Cependant, comme les films de caséine ne drainent pas, cela ne déplacerait que les résultats des SDS et GCK, et là encore pas significativement.

Nous verrons par la suite que d'autres auteurs rapportent des  $G'_{L,R} / \sigma$  tout à fait différents des données de Mason et al.<sup>[1; 2]</sup>, notamment pour des émulsions stabilisées avec des protéines, où ils peuvent être 30 fois supérieurs. La question de valeurs différentes de la tension de surface in situ se pose. Et qu'en est-il des autres forces ? S'il semble que les modules de cisaillement ou d'extension de surface n'ont pas d'effet sur  $G'_L$ , en est-il de même pour  $G''_L$  ? Dans la partie suivante, je vais envisager divers cas de dépendance.

### V.B.2.f. Normalisation du module de cisaillement visqueux ?

Nous avons vu dans la bibliographie que Mason et al.<sup>[1; 2]</sup> ont normalisé  $G''_L$  par  $R$  avec succès. Toutefois, aucun travail n'est fait sur la propriété interfaciale à considérer. Les candidats sont la tension de surface  $\sigma$ , les modules d'extension de surface  $E'_s$  et  $E''_s$ , et les modules de cisaillement de surface  $G'_s$  et  $G''_s$ . J'ai préalablement vérifié que la fréquence du balayage de la déformation pouvait être changée à 0,1 Hz sans modifier les résultats linéaires.

C'est en effet à cette fréquence que j'ai obtenu tous mes résultats de rhéologie interfaciale. Sur les figures 5.13 et 5.13 bis, je montre les normalisations par les modules d'extension et de cisaillement de surface, respectivement.

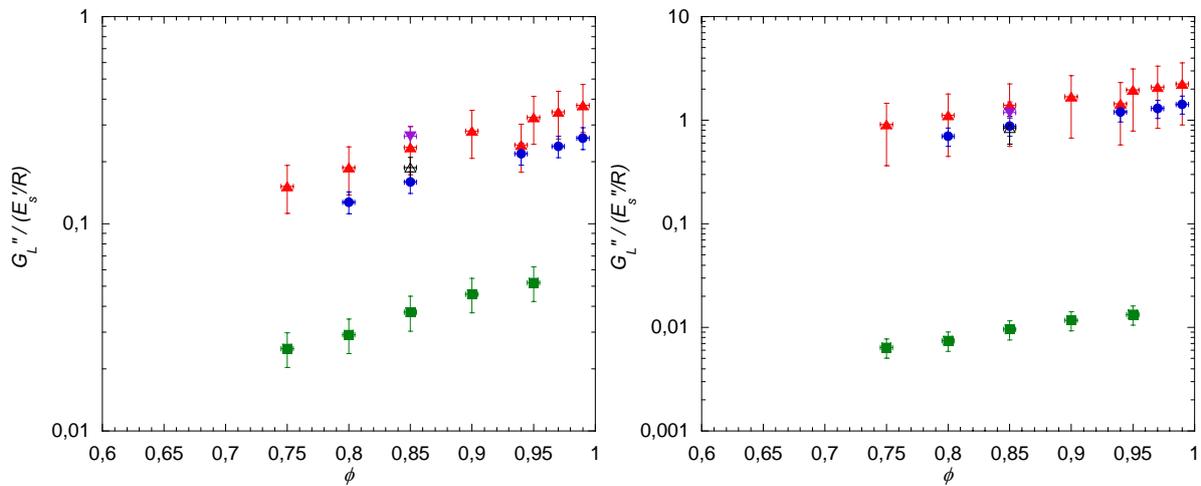


Figure 5.13 : de gauche à droite,  $G''_L$  normalisé par les modules élastique et visqueux d'extension de surface, pour le SDS, la caséine, le GCK, le SDS avec  $1,5 \text{ g.L}^{-1}$  de Carbopol<sup>®</sup> (mêmes symboles qu'en figure 5.11) et le SDS avec  $0,5 \text{ g.L}^{-1}$  de Carbopol (triangle haut vide)

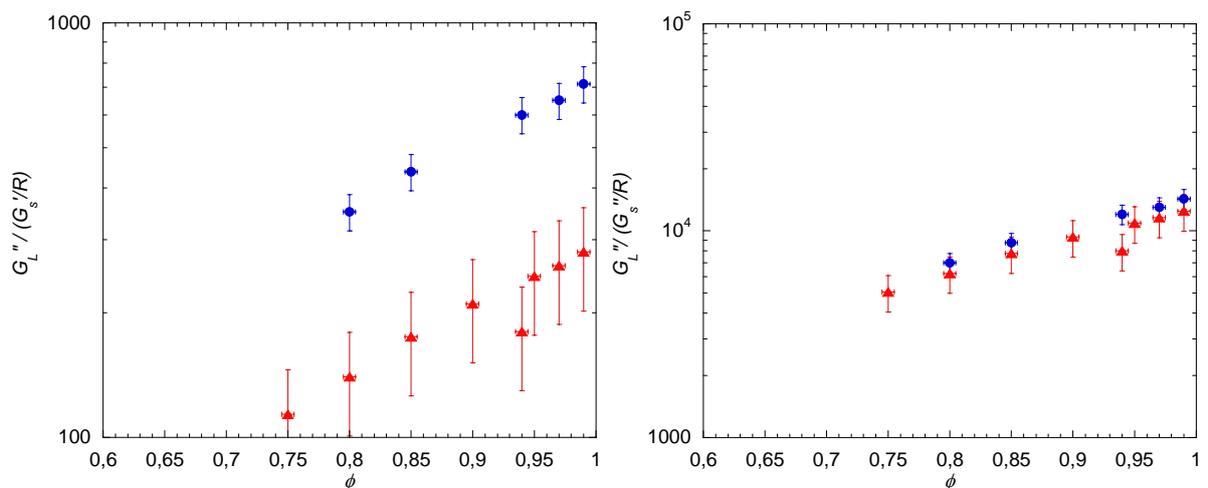


Figure 5.13 bis : de gauche à droite,  $G''_L$  normalisé de gauche à droite par les modules élastique et visqueux de cisaillement de surface, pour le SDS et la caséine (mêmes symboles qu'en figure 5.11)

Ces normalisations paraissent toutes incorrectes sauf celle effectuée avec  $G''_s$ . Cependant, pour que le GCK s'y superpose également, il faudrait que son  $G''_s$  vaille  $5 \cdot 10^{-5} \text{ mN.m}^{-1}$ , en dessous des  $G''_s$  de tous les autres systèmes. Or, c'est le seul système n'ayant pas pu être mesuré avec le pendule de l'ISR1 du fait d'un amortissement hors norme. Il est donc beaucoup plus probable que son  $G''_s$  soit au dessus des autres. Comme pour  $G'_L$ , la viscosité de la phase continue, accrue par l'ajout de Carbopol, ne se reflète pas sur  $G''_L$ . Il semble donc que les propriétés de cisaillement linéaires ne soient pas affectées par la phase liquide.

Buzza et al.<sup>[1]</sup> ont déterminé théoriquement les mécanismes possibles de dissipation dans des émulsions (mousses bi-liquides) concentrées et diluées, pour une sollicitation oscillatoire linéaire. Ils trouvent que les deux contributions principales proviennent de la viscosité du liquide de la phase continue et de la viscosité d'extension de surface, la première étant négligeable devant la seconde pour de petites gouttes :

$$\eta \approx \frac{R}{h} \mu + \frac{\eta_s}{R} \quad (5.6)$$

Le rapport de ces deux termes est adimensionnel et ressemble beaucoup à une mobilité de surface (cf. II.E.3.a). Pour les émulsions de Mason et al.<sup>[1] ; 2]</sup>, ce rapport se situe entre 0,1 et 0,01. Pour mes mousses, il se situe entre 100 et 10000 pour le SDS ; 10 et 1000 pour la caséine, des petites aux grandes bulles. S'il est donc vrai que l'on peut négliger le rôle de la viscosité du liquide de la phase continue pour les émulsions, il semble en revanche que ce soit la source principale de dissipation pour mes mousses. Or, en introduisant la fréquence  $f$ , une normalisation par  $f.R.\mu/h$  ne permet pas non plus de superposer les  $G''_L$  du SDS avec ou sans Carbopol, la dépendance avec  $\mu$  étant loin d'être linéaire. Cela signifie que ni l'une ni l'autre contribution n'est dominante dans la rhéologie linéaire de cisaillement de mes mousses.

Comparons maintenant  $f.R.\mu/h$  avec  $\sigma/R$ . Leur rapport se situe entre 1 et 0,001 pour le SDS ; 0,1 et 0,0001 pour la caséine, des petites aux grandes bulles. C'est donc  $\sigma/R$  qui devrait finalement être la plus grande contribution. Sur la figure 5.14, je trace donc  $G''_L.R/\sigma$  pour mes systèmes plus celui de Saint-Jalmes et Durian<sup>[6]</sup>.

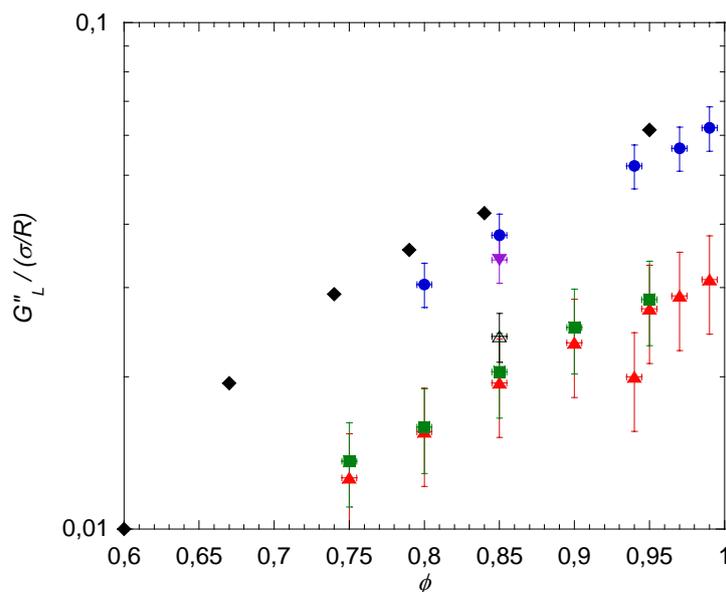


Figure 5.14 :  $G''_L$  normalisé par  $\sigma/R$  pour le SDS, la caséine, le GCK, le SDS avec 0,5 et 1,5 g.L<sup>-1</sup> de Carbopol (mêmes symboles qu'en figure 5.11) et pour Saint-Jalmes et Durian<sup>[6]</sup> (losanges pleins)

C'est en effet pour cette normalisation que les données pour les différents systèmes de tensioactifs sont les plus resserrées. Néanmoins, les systèmes se distinguent en deux catégories, éloignées d'un facteur proche de 2. La plus grande valeur de  $G''_L R / \sigma$  est obtenue avec la caséine, le SDS avec  $1,5 \text{ g.L}^{-1}$  de Carbopol, et le système de Saint-Jalmes et Durian<sup>[6]</sup>. La plus petite est obtenue avec le SDS, le SDS avec  $0,5 \text{ g.L}^{-1}$  de Carbopol, et le GCK. Même si ces catégories se rapprochent du fait des barres d'erreur, elles ne sont jamais tout à fait confondues. Il doit donc y avoir un mécanisme dissipatif supplémentaire, bien que marginal, provoquant cette différenciation. Comme c'est la seconde contribution, je pense à  $f.R.\mu / h$ , avec une restriction sur la viscosité, qui est loin d'affecter linéairement  $G''_L$ . Dans une prochaine partie, je testerai cette contribution en focalisant mon étude sur les phénomènes de vieillissement, uniquement pour le SDS et la caséine. Avant cela, je vais décrire les effets de la fraction volumique de liquide sur les modules et les contraintes de cisaillement.

### V.B.2.g. Modélisation des effets de $\varepsilon$

Certains modèles de rhéologie de la matière molle, comme le modèle SGR, développé par Sollich<sup>[1; 2]</sup>, ont pour principe de base l'analogie d'une sollicitation mécanique à une température effective. Pour modéliser les effets de la fraction volumique de liquide  $\varepsilon$ , je vais de même la considérer comme une température effective. Comme base, je me sers des résultats semi-empiriques, obtenus par Wachtman et al.<sup>[1]</sup> et complétés théoriquement par Anderson<sup>[1]</sup>, sur la dépendance en température du module de Young ( $E$ ) des oxydes solides. Pour  $T$ , la température, et  $T_D$ , une température proportionnelle à celle de Debye,  $E(T)$  s'écrit :

$$E(T) = E_0 - bT \exp(-T_D/T) \quad (5.6)$$

où  $E_0$  est le module de Young à  $0 \text{ K}$  et  $b$  une constante ayant une dépendance linéaire avec le module de compression  $B$  à  $0 \text{ K}$  ( $B_0$ ). Or,  $B$  est relié à  $E$  par  $E = 3.B.(1-2\nu)$ , où  $\nu$  est le coefficient de Poisson (Mase<sup>[1]</sup>). Comme  $b$  est une constante, Anderson<sup>[1]</sup> insiste sur le fait que cette expression ne doit marcher que pour des matériaux pour lesquels  $\nu$  dépend peu de  $T$ .

L'équivalent pour le module de Young des mousses s'écrit ainsi :

$$\frac{E(\varepsilon)}{(\sigma / R)} = E_0 - \frac{E_0}{3(1-2\nu)} \varepsilon \exp(-\varepsilon) \quad (5.7)$$

que l'on peut directement réécrire pour les propriétés viscoélastiques de cisaillement :

$$\frac{G(\varepsilon)}{(\sigma / R)} = G_0 - \frac{G_0}{3(1-2\nu)} \varepsilon \exp(-\varepsilon) \quad (5.8)$$

À l'instar de Princen et Kiss<sup>[2]</sup> et de Mason et al.<sup>[1; 2]</sup>, cette formulation est semi-empirique. Cependant, seuls deux paramètres sont ajustables, qui peuvent être mesurés expérimentalement et/ou que décrit la théorie.  $G_0$  est en effet le module à température nulle, c'est-à-dire pour la limite théorique où  $\phi$  tend vers 1 et nous verrons dans une partie prochaine comment mesurer  $v$ . Je me contenterai dans celle-ci de l'extraire de mes ajustements. Reste le paramètre de la fraction volumique de liquide critique  $\varepsilon_c = 1 - \phi_c$  qu'il faut déterminer graphiquement à partir des courbes obtenues. Pour  $\tau_y$ , un exposant empirique de 1/3 est appliqué à  $\varepsilon$ , et la contrainte seuil de compression du second terme, à contrainte normale unique, peut être remplacée par  $2\tau_y$  –aux contraintes maximales du cercle de Mohr (Mase<sup>[1]</sup>)–

$$\frac{\tau_y(\varepsilon)}{(\sigma/R)} = \tau_{y0} - 2\tau_{y0} \cdot \varepsilon^{1/3} \exp(-\varepsilon) \quad (5.9)$$

### V.B.2.h. Application des modèles aux données expérimentales

Reprenons maintenant les résultats obtenus pour  $G'_L$ ,  $G''_L$  et  $\tau_y$  pour les systèmes où  $\varepsilon$  varie. Le gaz utilisé est toujours le  $C_2F_6$  et les tensioactifs sont le SDS, la caséine et le GCK. En première approximation, je normaliserai ces propriétés par  $(\sigma/R)$ . La figure 5.15 montre l'ajustement par (5.8) de  $G'_L$  et  $G''_L$ . Mis à part un point isolé pour chaque propriété, les données sont bien décrites.

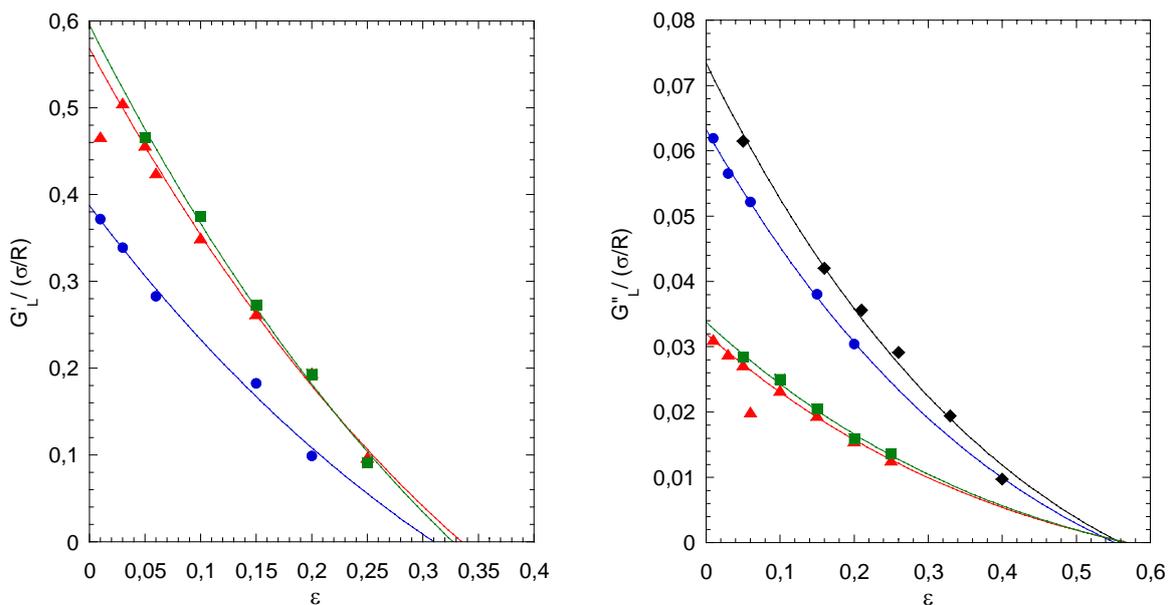


Figure 5.15 : modules de cisaillement normalisés en fonction de la fraction volumique de liquide, décrits par l'équation (5.8) pour différents systèmes de tensioactifs (mêmes symboles qu'en figure 5.11)

Les  $G'_{L,R}/\sigma$  à  $\varepsilon = 0$  donnent 0,57 ; 0,39 et 0,59 pour le SDS, la caséine et le GCK respectivement, en-dessous de la prédiction pour la caséine mais au-dessus pour les autres. Les valeurs de  $\varepsilon_c$  sont respectivement de 0,33 ; 0,31 et 0,33. En utilisant la description de Princen et Kiss<sup>[2]</sup>, elles auraient été respectivement de 0,31 ; 0,28 et 0,31. En utilisant celle de Mason et al.<sup>[1]</sup>, elles auraient été identiques à celles que je trouve. Quant-aux coefficients de Poisson calculés, ils égalent tous 0,46. C'est une grande valeur, proche de la limite supérieure de 0,5 mais tout à fait en accord avec l'ordre de grandeur pour les matériaux mous –les plus classiques étant les élastomères isotropes pour lesquels  $\nu = 0,49$ –

Il n'existe pas de repère théorique pour les normalisations de  $G''_L$  mais, normalisés par  $(\sigma/R)$ , les valeurs extraites à  $\varepsilon = 0$ , respectivement 0,032 ; 0,063 et 0,034 (0,073 pour Saint-Jalmes et Durian<sup>[6]</sup>) sont environ 5 fois plus élevées que celles de Mason et al.<sup>[1]</sup> ce qui montre l'insuffisance de cette unique contribution. Mais notons qu'ils relèvent les minima, 2 à 3 fois inférieurs aux  $G''$  initiaux. Le coefficient de Poisson est encore commun à tous les systèmes et vaut cette fois 0,45. Remarquons qu'une si petite différence engendre 30 % de différence sur le coefficient numérique global du second terme des modèles. Ils sont donc extrêmement sensibles à la valeur de  $\nu$ . Mais le résultat le plus intéressant est certainement la fraction volumique de liquide pour laquelle  $G''_L$  s'annule, notée  $\varepsilon_g$ , « g » pour « glass » en référence à la transition vitreuse. Elles valent respectivement 0,57 ; 0,55 et 0,57 (0,56 pour Saint-Jalmes et Durian<sup>[6]</sup>). En utilisant la description de Princen et Kiss<sup>[2]</sup>, elles auraient été respectivement de 0,44 ; 0,42 et 0,48 (0,45 pour Saint-Jalmes et Durian<sup>[6]</sup>). En utilisant celle de Mason et al.<sup>[1]</sup>, elles auraient été respectivement de 0,53 ; 0,51 et 0,54 (0,53 pour Saint-Jalmes et Durian<sup>[6]</sup>). En fait, Mason et al.<sup>[2]</sup> utilisent une autre procédure pour extraire leur  $\varepsilon_g$ . Ils trouvent 0,42 ce qui est en bon accord avec des expériences de DLS (Dynamic Light Scattering) sur des sphères rigides par Pusey et van Megen<sup>[1]</sup>. La théorie MCT (Mode Coupling Theory) prévoit par ailleurs cette transition pour  $\varepsilon_g = 0,475$  (Bengtzelius et al.<sup>[1]</sup>). C'est donc la forme de Princen et Kiss<sup>[2]</sup> qui donne les valeurs les plus proches de celles déterminées théoriquement et expérimentalement pour les suspensions colloïdales.

Mais revenons à l'analogie aux solides semi-cristallins. Une variation de la température occasionne trois transitions : la cristallisation, la transition vitreuse, et la fusion. Une augmentation de la température fera franchir dans l'ordre les deux dernières. Une diminution de température fera franchir dans l'ordre les deux premières, avec la possibilité d'empêcher la cristallisation par trempe (refroidissement rapide). La figure 5.16 montre les dénominations des transitions pour les deux descriptions données dans cette partie.

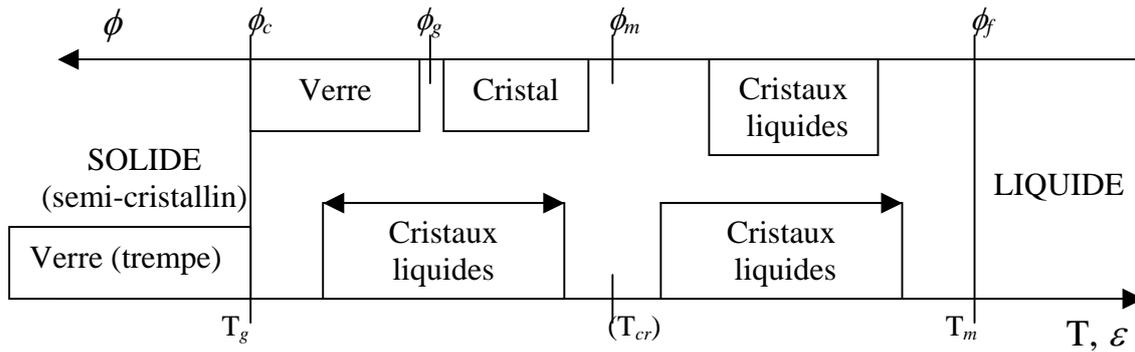


Figure 5.16 : variables thermodynamiques de changement de phase décrites pour un solide semi-cristallin (en bas) et une suspension de sphères (en haut, d'après Pusey et van Megen<sup>[1]</sup>, 1987), les flèches indiquant le sens de variation de  $T$

Les nouveaux indices sont « m » pour « melting » en référence à la fusion, « f » pour « freezing » en référence au gel, et « cr » pour cristallisation. Il apparaît clairement que les transitions définies dans chacun des cas ne correspondent pas. En effet, cette description est également une analogie, assimilant  $\phi$  à une pression (Hoover et Ree<sup>[1]</sup>). Cela donne de bons résultats dans le cas de sphères animées de fluctuations spatio-temporelles, mais devient questionnable pour des inclusions déformables. Il se pourrait aussi qu'une simple mesure de viscoélasticité ne puisse rendre compte d'éventuelles transitions, nombreuses et rapprochées, ayant lieu en fonction de la fraction volumique de liquide ( $\varepsilon_f = 0,506$  ;  $\varepsilon_m = 0,455$  ;  $\varepsilon_g = 0,475$  théoriquement ;  $\varepsilon_f = 0,50$  ;  $\varepsilon_m = 0,46$  ;  $\varepsilon_g = 0,42$  expérimentalement).

Je me propose d'affiner l'analogie température / fraction volumique de liquide en citant Okui<sup>[1]</sup>. Cet auteur a montré qu'en moyenne  $T_g / T_m = 2/3$  et  $T_{cr} / T_m = 5/6$ . Je fais donc le ratio des deux valeurs obtenues avec (5.8), soit  $\varepsilon_c / \varepsilon_g$ . Je trouve en moyenne un rapport de 0,57 ce qui est proche de  $2/3$ . Notons que le ratio des valeurs trouvées avec l'équation de Princen et Kiss<sup>[2]</sup> donne en moyenne 0,64 ce qui est encore mieux.

En définitive, si le modèle proposé semble assez bien décrire  $G'_L$ , il ne donne pas de limites connues pour  $G''_L$ . Dans ce contexte, les travaux dans la Station Spatiale Internationale seront de première importance pour balayer la gamme entière des fractions volumiques. Les courbes obtenues permettront en effet de définir graphiquement où se situent les transitions. Si Mason et al.<sup>[2]</sup>, avec des émulsions, retrouvent  $\varepsilon_g$  des sphères dures, il n'est pas évident qu'il en soit de même avec les mousses. En effet, ces auteurs trouvent que  $G'_L > G''_L$ , même pour leur plus grande  $\varepsilon = 0,455$ . En revanche, Saint-Jalmes et Durian<sup>[6]</sup>, avec des mousses, voient  $G'_L < G''_L$  à partir et au-dessus de  $\varepsilon = 0,37$ .

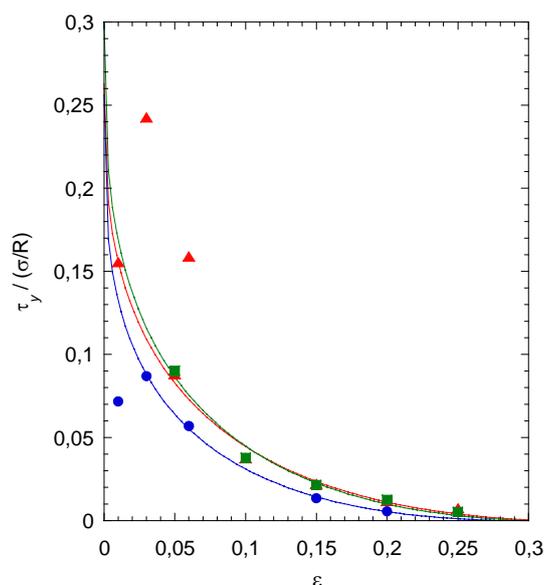


Figure 5.17 : contraintes au seuil d'écoulement normalisées en fonction de la fraction volumique de liquide décrites par l'équation (5.9) pour différents systèmes de tensioactifs (mêmes symboles qu'en figure 5.11)

Examinons maintenant le cas de  $\tau_y$  sur la figure 5.17. Encore une fois quelques points expérimentaux sont éloignés de la description théorique, surtout ceux concernant les mousses aux bulles de taille monodisperse. Pour le SDS, la caséine et le GCK, les exposants expérimentaux de l'équation (5.9) retournés sont optimaux pour 0,35 ; 0,30 et 0,33 respectivement. Les  $\tau_y.R/\sigma$  à  $\epsilon = 0$  donnent 0,26 ; 0,26 et 0,30 respectivement, ce qui se situe entre la prédiction théorique de Reinelt et Kraynik<sup>[1]</sup> et celle de Gardiner et al.<sup>[1]</sup>. L'équation de Princen et Kiss<sup>[3]</sup> se superpose aux données de la caséine mais il n'est pas possible d'en extrapoler une valeur à  $\epsilon = 0$ . En utilisant la description de Mason et al.<sup>[2]</sup>, les données ne sont pas bien représentées et, à  $\epsilon = 0$ , on trouverait 0,14 ; 0,10 et 0,11 respectivement, en-dessous des prédictions. Les coefficients de proportionnalité du second terme s'ajustent à 2,05 ; 1,94 et 2,01 respectivement, ce qui est tout à fait proche de la valeur 2 attendue. Pour la limite  $\epsilon_c$ , le relevé graphique donne 0,31 ; 0,30 et 0,30 respectivement, en bon accord avec les résultats obtenus pour  $G'_L$ . La formulation (5.9) permet donc de retrouver tous les paramètres prévus.

Pour résumer, je vais d'abord rappeler les résultats communs à tous les systèmes :

- la fraction volumique de liquide critique  $\epsilon_c$  est plus proche de 0,32 (empilement cubique centré) que de 0,36 (empilement aléatoire compact de sphères dures), ce qui signifierait que la mousse y cristallise, pourtant uniquement possible dans le cas monodisperse (cf. II.B.4.b) ;
- la normalisation  $\tau_y.R/\sigma$  à  $\epsilon = 0$  est entre les prédictions théoriques, avec en moyenne 0,27 ;
- un coefficient de Poisson égal à 0,46 est trouvé.

Ensuite, les résultats dépendants de la physico-chimie du système sont les suivants :

- la normalisation  $G'_{L,R}/\sigma$  à  $\varepsilon = 0$  est bien trop basse pour la caséine (0,39) et légèrement trop haute pour les autres systèmes (0,58) ;
- la normalisation  $G''_{L,R}/\sigma$  n'est pas suffisante pour comprendre l'origine de la dissipation (cf. V.B.2.f) et ses valeurs pour les différentes  $\varepsilon$  sont environ 5 fois supérieures à celles de Mason et al.<sup>[1]</sup> (mais seulement 2 fois si je considère leurs  $G''$  initiaux et non leurs minima) ;
- une autre fraction volumique de liquide critique, qui pourrait caractériser une transition verre/liquide, peut être extraite des données de  $G''_{L,R}/\sigma$  ; mais elle dépend de la modélisation employée et est difficilement comparable à d'autres matières molles (suspensions colloïdales).

En perspective, la description plus complète de  $G'_L$  et de  $G''_L$  dans une gamme étendue de  $\varepsilon$  prévue dans le projet FOAM devrait permettre d'identifier les paramètres incertains et de tester le modèle proposé par analogie de  $\varepsilon$  à une température effective.

### V.B.2.i. Évolutions temporelles des modules de cisaillement

Lors de mesures longues, les mousses sont principalement soumises à deux phénomènes de vieillissement, que sont le drainage et le mûrissement. Nous allons étudier leurs effets sur les courbes des modules viscoélastiques pour des mousses de SDS et de caséine à  $\varepsilon = 0,15$ . Les déformation et fréquence sont constantes, respectivement de 0,005 *unité* et 0,16 Hz (1 *rad.s<sup>-1</sup>*). De plus, deux gaz aux propriétés de diffusion et de solubilité très différentes sont utilisés comme composant des mousses (C<sub>2</sub>F<sub>6</sub> et N<sub>2</sub>), afin d'exacerber les comportements.

En parallèle, nous avons également isolé le mûrissement de telles mousses afin de le quantifier. La méthode de mesure consiste à placer l'échantillon de mousse dans une cellule parallélépipédique rotative –de hauteur 40 cm, largeur 12,5 cm, et épaisseur 2,5 cm– retournée verticalement de façon périodique. La période entre retournements successifs dépend de la nature de la mousse et de son âge, puisque le mûrissement induit une accélération du drainage par l'augmentation de la taille des bulles. De cette manière, il est possible de garder une fraction volumique de liquide constante au centre de la cellule ( $\varepsilon = 0,15$ ). Pour suivre l'évolution du rayon des bulles, nous exploitons la même technique de transmission lumineuse employée pour suivre l'imbibition en micropesanteur, déjà décrite en IV.D.4, à ceci près que la source lumineuse est ici générée par le laser Compass<sup>TM</sup> 315M-100 (cf. III.C.4.f), afin de localiser la diffusion multiple. Une caméra CCD enregistre les images en transmission.

Ces dernières sont ensuite analysées avec Eurosoft 4.0 en faisant le profil vertical des niveaux de gris ( $I_t$ ) du halo circulaire de lumière transmise, d'une taille typique proche de 3 cm. La figure 5.18 montre ces profils au cours du temps.

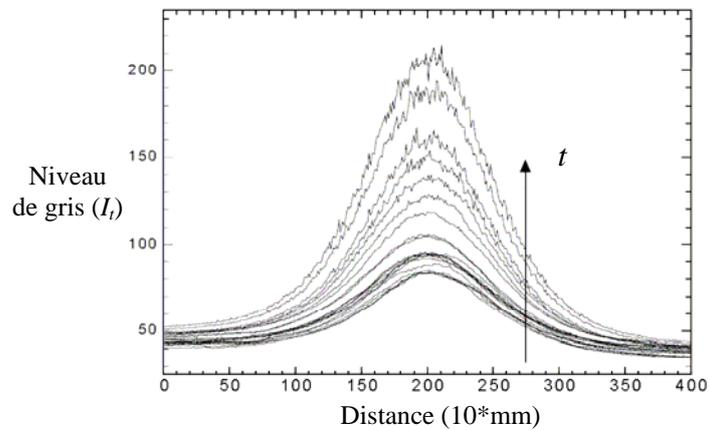


Figure 5.18 : profils verticaux typiques des halos de lumière transmise au cours du temps

Pour la suite, nous normalisons l'intensité transmise  $I_t$  par celle transmise au temps initial  $I_{t_0}$ . Comme  $I_t$  est proportionnelle à  $R/\sqrt{\varepsilon}$  (Vera et al.<sup>[1]</sup>) d'une part, et  $\varepsilon$  est gardée constante d'autre part, cette normalisation est directement représentative des variations de  $R$ . La figure 5.19 donne l'évolution de la normalisation en fonction du temps pour des mousses de SDS et de caséine constituées de  $N_2$  ou de  $C_2F_6$ . Quel que soit le système, les données peuvent être décrites par un modèle de Mullins<sup>[1]</sup> adimensionné que l'on écrit sous la forme :

$$\bar{R}^2 - \bar{R}_0^2 = \bar{R}_0^2 (t - t_0) / t_c \quad (5.10)$$

où  $t_c$ , temps caractéristique de mûrissement, est donné par la relation (2.16).

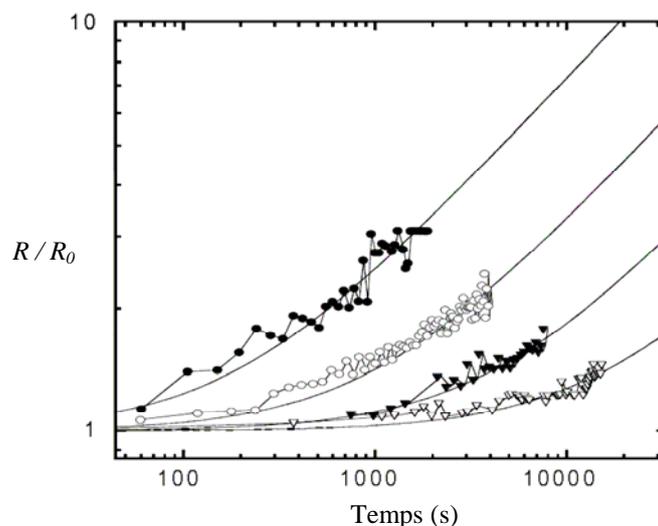


Figure 5.19 : rayon moyen des bulles normalisé en fonction du temps pour des mousses à  $\varepsilon = 0,15$  de SDS (symboles pleins) et caséine (symboles vides), avec comme gaz  $C_2F_6$  (triangles) ou  $N_2$  (ronds) ; les lignes continues sont les ajustements obtenus avec le modèle de Mullins<sup>[1]</sup> (5.10)

Le rayon moyen initial des bulles ne dépend pas du système utilisé et vaut  $70 \mu m$ , déterminé par microscopie optique en suivant le protocole décrit en *V.B.I.c.* Les temps de mûrissement  $t_c$  extraits de l'ajustement des données par l'équation (5.10) sont de 190 ; 980 ; 4200 ; 19100 s pour le SDS/N<sub>2</sub>, la caséine/N<sub>2</sub>, le SDS/C<sub>2</sub>F<sub>6</sub>, et la caséine/C<sub>2</sub>F<sub>6</sub> respectivement.

À tensioactif donné, l'effet du gaz est très marqué, comme nous nous y attendions, puisque le rapport des propriétés de ces gaz ( $K_{gaz}$ ) vaut environ 30. Nous trouvons un rapport de 20 pour les  $1/t_c$  expérimentaux, proche du facteur 30 trouvé théoriquement avec (2.16).

À gaz donné, l'effet du tensioactif est également visible. Dans ce cas, seuls deux paramètres changent dans l'expression de  $t_c$ , qui sont l'épaisseur du film  $h$  et la tension de surface  $\sigma$ . Le rapport des  $t_c$  expérimentaux de la caséine et du SDS vaut environ 5. Celui obtenu par le rapport des  $h/\sigma$  se situe plutôt autour de 6 –en prenant les valeurs de  $h$  trouvées en *V.A.4*– Les paramètres testés de (2.16) sont donc pertinents.

À la lumière de ces résultats, nous pouvons maintenant commenter l'allure des courbes de rhéologie oscillatoire au cours du temps (figure 5.20).

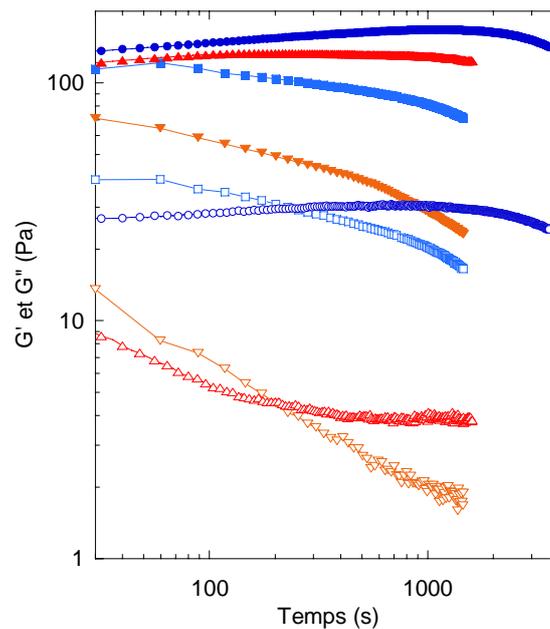


Figure 5.20 : modules élastiques (symboles pleins) et visqueux (symboles vides) de cisaillement au cours du temps à déformation 0,005 unité et fréquence 0,16 Hz, pour des mousses de SDS/N<sub>2</sub> (triangles bas), de caséine/N<sub>2</sub> (carrés), de SDS/C<sub>2</sub>F<sub>6</sub> (triangles hauts), et de caséine/C<sub>2</sub>F<sub>6</sub> (ronds) à  $\varepsilon = 0,15$

Quel que soit le tensioactif, les gaz changent radicalement l'évolution des propriétés viscoélastiques. Avec le N<sub>2</sub>,  $G'_L$  comme  $G''_L$  chutent depuis une valeur initiale inconnue (le premier point étant mesuré à  $t_0 = 30 s$ ), qui varie beaucoup moins aux temps courts pour la caséine que pour le SDS, en concordance avec les résultats de mûrissement (figure 5.19).

Comme les propriétés viscoélastiques se normalisent par  $\sigma/R$ , les facteurs de décroissance de rhéologie devraient également ceux de croissance du mûrissement, à condition que le drainage n'intervienne pas. Sur l'intervalle 60-1000 s,  $G'$  de la caséine/N<sub>2</sub> baisse d'un facteur 1,5 ce qui correspond bien au facteur de grossissement des bulles.  $G''$  baisse en revanche d'un facteur 2. Pour le SDS/N<sub>2</sub>,  $G'$  baisse d'un facteur 2,5 –en accord avec le mûrissement– alors que  $G''$  baisse d'un facteur 4. Il semble donc qu'un phénomène autre que le mûrissement affecte  $G''$  sans affecter  $G'$ . Ce phénomène ne peut être le drainage à l'échelle de la mousse puisqu'il aurait plutôt tendance à faire augmenter  $G''$ . Le dernier paramètre pouvant varier dans le temps pour le SDS mais pas pour la caséine est  $h$ . Mais dans ce cas,  $h$  doit être au numérateur et non au dénominateur de la contribution, comme nous l'avons vu en V.B.2.f.

Avec le C<sub>2</sub>F<sub>6</sub>, en accord avec les courbes de mûrissement, toutes les propriétés sont stables, légèrement croissantes, jusqu'à 1000 s. Le drainage à l'échelle de la mousse<sup>1</sup> est ainsi visible grâce à l'absence de mûrissement significatif, se manifestant par cette croissance. Le  $G''$  du système SDS/C<sub>2</sub>F<sub>6</sub> fait cependant exception à ce comportement, celui-ci décroissant pour se stabiliser vers 1000 s. Ceci est peut-être dû à un rôle dissipatif du film. Remarquons enfin qu'à partir de 1000 s, les propriétés viscoélastiques se stabilisent puis baissent, de façon similaire aux courbes de mûrissement, en tendant asymptotiquement vers  $t^{-0,5}$ . Aux temps plus longs, le  $G''$  du système SDS/C<sub>2</sub>F<sub>6</sub> aurait certainement baissé également.

La figure 5.21 présente  $G''$  pour les systèmes de SDS sur une fenêtre réduite du temps. Pour comprendre leurs décroissances, nous les ajustons par des lois de puissance que nous comparons aux résultats donnés dans la littérature. Le SDS/N<sub>2</sub> donne un exposant -0,57 plus grand que le -0,5 attendu pour le mûrissement. Le SDS/C<sub>2</sub>F<sub>6</sub> donne un exposant -0,28 qui ne reflète donc pas du mûrissement. En supposant qu'il s'agit d'un effet d'amincissement des films, nous allons chercher à comprendre cet exposant. Deux résultats intéressants sont communément trouvés pour l'évolution de  $h$ . Un article de Berg et al.<sup>[1]</sup> en donne une bonne vision, recensant de nombreux travaux pour les comparer aux leurs. Les théoriciens s'intéressent tous à des films libres et trouvent un exposant de -0,5 que Berg et al.<sup>[1]</sup> retrouvent théoriquement. Les expérimentateurs utilisent majoritairement deux systèmes : le dispositif de « balance à films » (Langevin<sup>[1]</sup>), où un film libre est formé dans un poreux contenu dans une enceinte pressurisée ; et le « film vertical étiré » (Berg et al.<sup>[1]</sup>), où un film formé dans un cadre est étendu à vitesse constante par éloignement d'un réservoir contenant la solution de tensioactifs.

---

<sup>1</sup> La longueur capillaire, exprimée en (2.12), vaut environ 20 mm quand notre plus grand entrefer vaut 15 mm. Le drainage est donc minimisé par la capillarité, mais sur un certain temps puisque celle-ci dépend également de  $R$ .

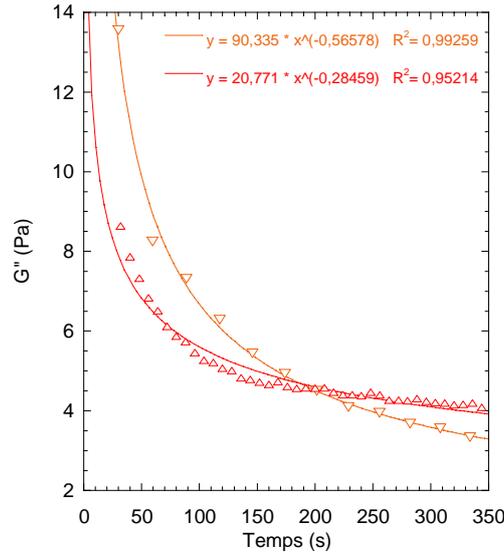


Figure 5.21 : module visqueux de cisaillement au cours du temps à déformation 0,005 unité et fréquence 0,16 Hz pour des mousses de SDS/N<sub>2</sub> et de SDS/C<sub>2</sub>F<sub>6</sub> (même légende qu'en figure 5.20) à  $\varepsilon = 0,15$

Quelle que soit la méthode,  $h$  est le plus souvent mesurée par interférométrie en réflexion. Les résultats obtenus avec la première méthode, où le drainage est capillaire, donnent des exposants compris entre -0,5 et -0,7 alors que ceux obtenus avec la seconde, où le drainage est gravitationnel, donnent des exposants compris entre -0,9 et -1,8. Cependant, aucune n'est vraiment représentative de nos conditions expérimentales, la première étant typiquement réalisée sous une surpression de 10 Pa alors que celle de nos mousses vaut au moins 100 Pa, la seconde étudiant des films plats et étirés sans succion capillaire notable.

Néanmoins, on peut s'aider de ces résultats pour modéliser la dissipation à l'aide de lois de puissance, en suivant les bases posées par Schwartz et Princen<sup>[1]</sup>, reprises par Reinelt et Kraynik<sup>[2]</sup>, qui modélisent les effets visqueux par les écoulements du liquide, par hypothèse uniquement contenu par les films, lorsque ceux-ci sont étirés à la manière du « film vertical étiré ». La mousse modélisée est bidimensionnelle et de fraction volumique de liquide  $\varepsilon \leq 0,1$  afin que les films existent. En faisant intervenir  $h$ , une forme générale peut s'écrire :

$$G_L'' = C \cdot \frac{\mu^x \sigma^{1-x} h^y f^x \gamma^w}{R^z} \quad (5.11)$$

avec la condition dimensionnelle  $y-z = 1-x$ ,  $C$  étant un coefficient de proportionnalité. Les références s'accordent sur  $x = 2/3$  et  $y = 0$ . Pour  $w$  et  $C$ , elles divergent. Schwartz et Princen<sup>[1]</sup> (avec  $w = 0$ ) normalisent la viscosité en élongation avec  $C = 5,3$  (corrigé dans Princen<sup>[1]</sup>). Reinelt et Kraynik<sup>[2]</sup>, avec  $w = 5/3$ , normalisent la dissipation d'énergie en élongation et en cisaillement et trouvent respectivement  $20,42 \leq C_1 \leq 21,15$  et  $6,432 \leq C_2 \leq 6,662$ .

Certaines dépendances de l'équation (5.11) sont vérifiables, notamment celles à la viscosité de la solution et au rayon moyen des bulles. La première, en se servant de l'ajout de Carbopol, viscosifiant la solution (cf. V.A.2), donne une loi de puissance dont l'exposant est de l'ordre de 0,14. La seconde est montrée par Mason et al.<sup>[1]</sup> comme inversement proportionnelle. Avec ces deux contraintes, je teste de nombreuses solutions analytiques pour les exposants de (5.11) et obtiens une bonne normalisation des données expérimentales pour :

$$G_L'' = C(\varepsilon) \cdot \frac{\mu^{1/6} \sigma^{5/6} h^{1/6} f^{1/6}}{R} \quad (5.12)$$

et en ne tenant pas compte des résultats sur la viscosité de la solution, elle est excellente pour :

$$G_L'' = C(\varepsilon) \cdot \frac{\mu^{1/3} \sigma^{2/3} h^{1/3} f^{1/3}}{R} \quad (5.13)$$

En prenant comme valeur moyenne pour la loi de puissance  $h(t) \sim t^{-1}$ , on voit que l'équation (5.12) prédit une dépendance en temps  $G''_L(t) \sim t^{-1/6}$  et l'équation (5.13) prédit  $G''_L(t) \sim t^{-1/3}$  avant le régime asymptotique du mûrissement. Elle prédisent respectivement  $G''_L(t) \sim t^{-2/3}$  et  $G''_L(t) \sim t^{-5/6}$  pendant ce régime. Rappelons ici que les exposants trouvés expérimentalement valent respectivement -0,28 et -0,57. Chacune des équations permet donc de retrouver un des exposants observé, mais il est plus raisonnable de préférer la formulation (5.12) puisque chaque terme est beaucoup mieux vérifié expérimentalement que ceux de la formulation (5.13). Toujours est-il que les solutions données par Schwartz et Princen<sup>[1]</sup> et Reinelt et Kraynik<sup>[1]</sup> sont loin de permettre une description de mes données expérimentales, probablement parce que les cas que j'ai étudiés se situent bien au-dessus de  $\varepsilon = 0,1$ .

Pour résumer, la confrontation des différents systèmes de tensioactifs a permis de trouver une normalisation correcte, mais pas générale, des données de  $G''_L$  en utilisant  $\sigma/R$ . En m'aidant de courbes au cours du temps et à partir des résultats de Schwartz et Princen<sup>[1]</sup>, j'ai développé un modèle où l'épaisseur des films  $h$  et son évolution sont prises en compte.

### V.B.2.j. Cas des mélanges de tensioactifs

Comme pour les propriétés interfaciales décrites en V.A.4, la rhéologie volumique linéaire de mousses à base de solutions constituées de mélanges de SDS et de caséine est mesurée. La technique de production est le mélangeur turbulent, donnant, quelles que soient les proportions du mélange, un rayon des bulles moyen de 70  $\mu m$ . La concentration de la caséine pure est 4,5  $g.L^{-1}$ . La figure 5.21-II donne l'ensemble des normalisations à  $\varepsilon = 0,15$ .

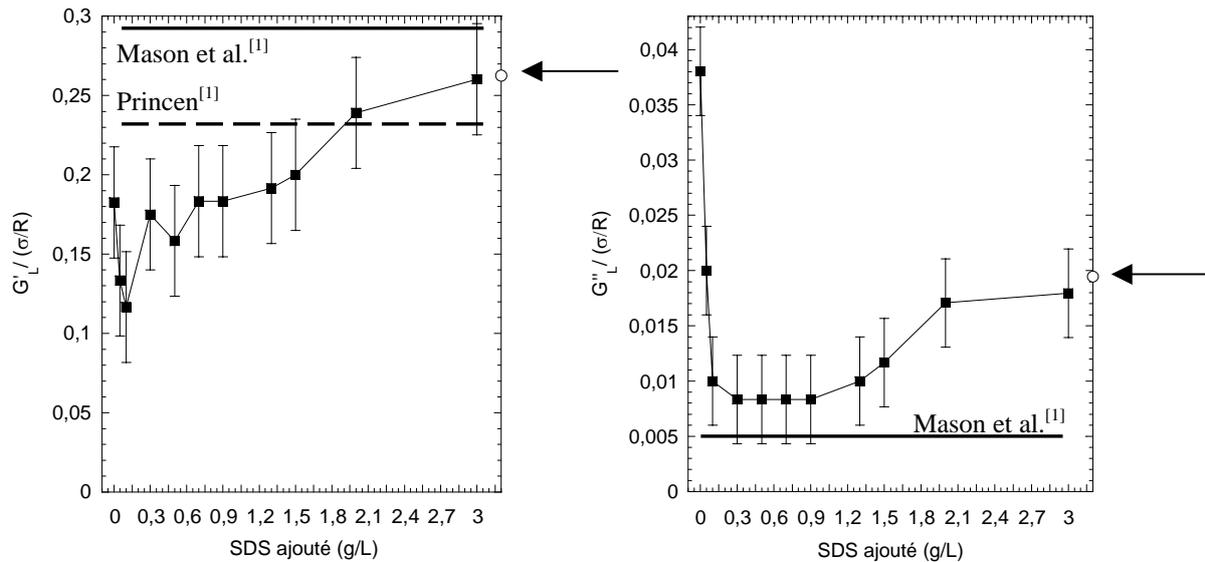


Figure 5.21-II :  $G^*_L/(\sigma/R)$  en fonction du SDS ajouté dans une solution de caséine pour des mousses à  $\varepsilon = 0,15$  (les flèches et cercles indiquent les valeurs identiques obtenues pour un ajout de  $6 \text{ g.L}^{-1}$  de SDS ou pour une mousse à base de  $6 \text{ g.L}^{-1}$  de SDS sans caséine ; des résultats de la littérature à  $\varepsilon = 0,15$  sont représentés)

Pour  $G'_L$ , étant donnée la barre d'erreur, il est possible que la normalisation soit en fait constante, sauf pour les petites concentrations ajoutées. Pour celles-ci, des gradients de tension de surface existent peut-être in situ, causés par la compétition des deux tensioactifs. Pour  $G''_L$ , les résultats précédents concernant l'épaisseur des films permettent de comprendre l'allure de la courbe normalisée, le maximum correspondant à une épaisseur du film maximale due à une grande concentration en caséine aux interfaces (cf. V.A.4). À mesure que du SDS est ajouté, il chasse la caséine des interfaces, ce qui conduit à une diminution de l'épaisseur du film. Vue la barre d'erreur, il est possible que la valeur finale de  $G''_L$  soit atteinte dès le second point et que les minima observés entre les ajouts de  $0,1$  et  $1,5 \text{ g.L}^{-1}$  ne soient représentatifs d'aucun phénomène physique.

La comparaison avec la littérature en figure 5.21-II montre un bon accord, amélioré pour  $G''_L$  si on considère les valeurs initiales, et non minimales, de Mason et al. [1]. Dans ce cas, leur normalisation monte quelque part entre  $0,01$  et  $0,015$ . En utilisant l'équation (5.12) avec  $h = 10 \text{ nm}$ , leur normalisation se rapproche encore de mes points pour les tensioactifs purs, pour lesquels je connais  $h$ . D'autres auteurs (Dimitrova et Leal-Calderon [1 ; 2], Bressy et al. [1]) avec des émulsions stabilisées par protéines, trouvent des normalisations 5 à 50 fois supérieures pour  $G'_L$  et les expliquent par les élasticités d'extension et de cisaillement de surface, respectivement. Dans les cas que j'ai étudiés, elles n'interviennent pas. Pour  $G''_L$ , les auteurs ne présentent pas assez de données pour que la comparaison soit possible.

### V.B.3. Mesures de fluage

#### V.B.3.a. Une étude de la littérature

L'utilisation du fluage comme mode de sollicitation pour sonder les propriétés viscoélastiques linéaires des mousses fut initiée par Cohen-Addad et al.<sup>[1]</sup>. Ils montrent que cette technique, associée à la DWS, permet de déterminer les temps de relaxation au cours de différents phénomènes, notamment mécaniques et physico-chimiques. Pour décrire les courbes obtenues pour leurs systèmes, où type de tensioactif et gaz sont changés, ils utilisent le modèle phénoménologique de Burgers, association en série du modèle de Maxwell et de Kelvin-Voigt (Couarraze et Grossiord<sup>[1]</sup>). Ces modèles rendent compte d'un module élastique et d'une viscosité modélisés mécaniquement par un ressort et un amortisseur, en série pour Maxwell, et en parallèle pour Kelvin-Voigt (figure 5.22).

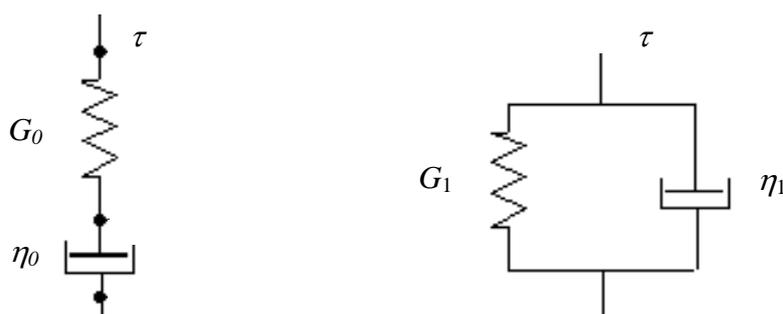


Figure 5.22 : de gauche à droite, modèles de Maxwell et de Kelvin-Voigt (extraite du site Internet SciELO.org)

Les déformations s'ajoutant en série et les contraintes s'ajoutant en parallèle, il vient :

$$J(t) = \frac{1}{G_0} + \frac{t}{\eta_0} + \frac{1}{G_1} \left( 1 - \exp\left(-\frac{t \cdot G_1}{\eta_1}\right) \right) \quad (5.14)$$

où on peut définir un temps de relaxation  $\lambda_1 = \eta_1 / G_1$ . Les deux premiers termes sont les contributions du modèle de Maxwell et les deux derniers celles du modèle de Kelvin-Voigt.

En extrayant ces paramètres par ajustements de leurs données expérimentales, Cohen-Addad et al.<sup>[1]</sup> montrent que :

- la somme des complaisances ( $1/G_0 + 1/G_1$ ) dépend linéairement de  $R / \sigma$
- la viscosité  $\eta_0$  est caractéristique du type de système utilisé
- le temps caractéristique donné par la multiplication des deux grandeurs précédentes est proportionnel à la période entre réarrangements  $T$  dans un volume donné

- la viscosité  $\eta_1$  dépend de  $R$  avec une loi de puissance d'exposant  $-1,2 \pm 0,1$
- le temps de relaxation  $\lambda_1$  est proportionnel à  $\eta_s/\sigma$ .

### V.B.3.b. Courbes caractéristiques obtenues

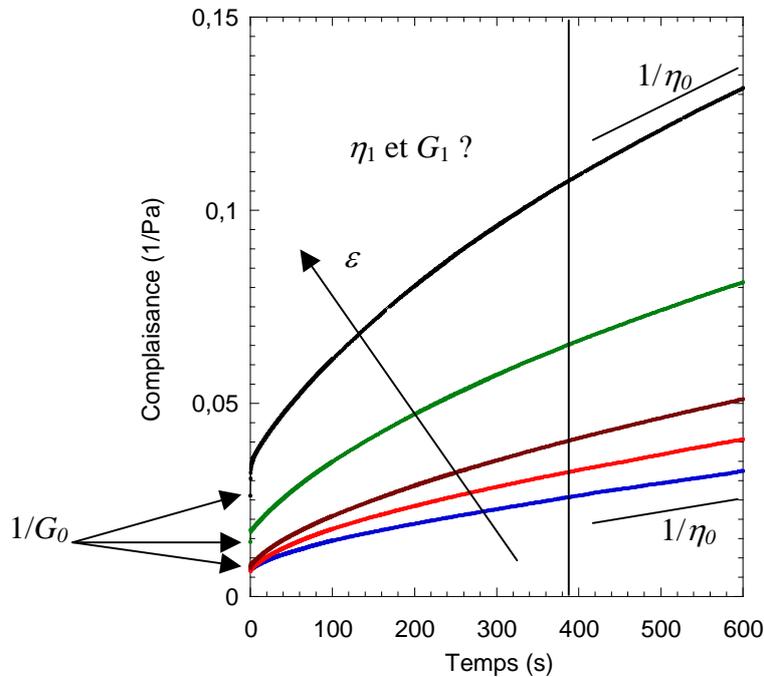


Figure 5.23 : courbes de fluage sous cisaillement obtenues pour des mousses de SDS / C<sub>2</sub>F<sub>6</sub> à  $\varepsilon = 0,04$  ;  $0,08$  ;  $0,15$  ;  $0,20$  et  $0,25$  de bas en haut pour une contrainte appliquée  $\tau_0 = 1$  Pa, avec des temps d'attente (soustraits) respectifs de  $120$  ;  $120$  ;  $120$  ;  $240$  et  $480$  s avant la mise en route de l'expérience

La figure 5.23 montre les courbes de fluage typiques avec leurs caractéristiques. Afin de les obtenir, une étude préalable a été menée pour déterminer les conditions de répétabilité. Le critère que l'on se fixe est l'obtention des mêmes courbes de  $J(t)$  pour l'application de 4 contraintes  $\tau_0 (< \tau_y) = 0,05$  ;  $0,1$  ;  $0,5$  et  $1$  Pa sur 4 échantillons différents. La mousse étant produite par la méthode du mélangeur turbulent (cf. V.B.1.a), les mesures réalisées immédiatement après le remplissage des outillages de rhéologie ne sont pas répétables, peut-être à cause de contraintes de remplissage grandes devant  $\tau_0$ . Il faut donc attendre qu'elles relaxent avant de lancer la mesure, et ainsi obtenir des mesures répétables. Remarquons que plus  $\varepsilon$  est grande, plus le temps d'attente est long.

La figure 5.24 montre des courbes obtenues avec ou sans attente. On voit que la complaisance initiale en dépend sensiblement. L'effet de la fraction volumique de liquide ne peut donc être compris qu'à partir du temps d'attente où  $1/G_0$  devient constante.

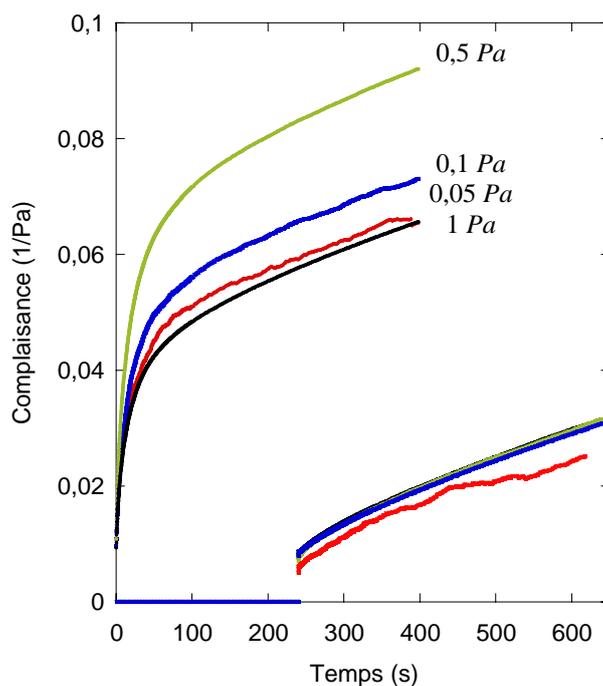


Figure 5.24 : courbes de fluage sous cisaillement obtenues pour des mousses de SDS /  $C_2F_6$  avec  $0,5 \text{ g.L}^{-1}$  de Carbopol à  $\varepsilon = 0,15$  pour différentes contraintes appliquées  $\tau_0$  (légende), avec des temps d'attente de 0 s (en haut) ou 240 s (en bas) avant la mise en route de l'expérience ; les courbes avec l'attente sont indissociables, sauf celle réalisée à 0,05 Pa

Par contre, il semble que la pente aux temps longs, l'inverse de  $\eta_0$ , soit constante quel que soit le temps d'attente.

Ces deux paramètres, directement observables sur les courbes, sont indiqués sur la figure 5.23. Les deux autres,  $G_1$  et  $\eta_1$ , se trouvent cachés dans le domaine non linéaire de la courbe. Dans la partie suivante, je vais discuter l'application du modèle de Burgers pour les déterminer.

### V.B.3.c. Ajustement des courbes par le modèle de Burgers

Je vais ici utiliser une courbe test pour l'application du modèle de Burgers. Il s'agit de la courbe obtenue pour une mousse à raser Gillette® Foamy Regular pour une contrainte  $\tau_0 = 3 \text{ Pa}$  sans temps d'attente et durant 40000 s. En ajoutant progressivement des données, je calcule les paramètres de Burgers pour  $t \leq 100$  ; 150 ; 1000 ; 4000 et 40000 s. Les figures 5.25 a) ; b) ; c) ; d) et e) donnent l'allure de la courbe de fluage pour ces quatre conditions ainsi que les valeurs des paramètres et le coefficient de régression de l'ajustement mathématique. Jusqu'à 1000 s, l'aspect des courbes est ressemblant à celui montré en figure 5.24.

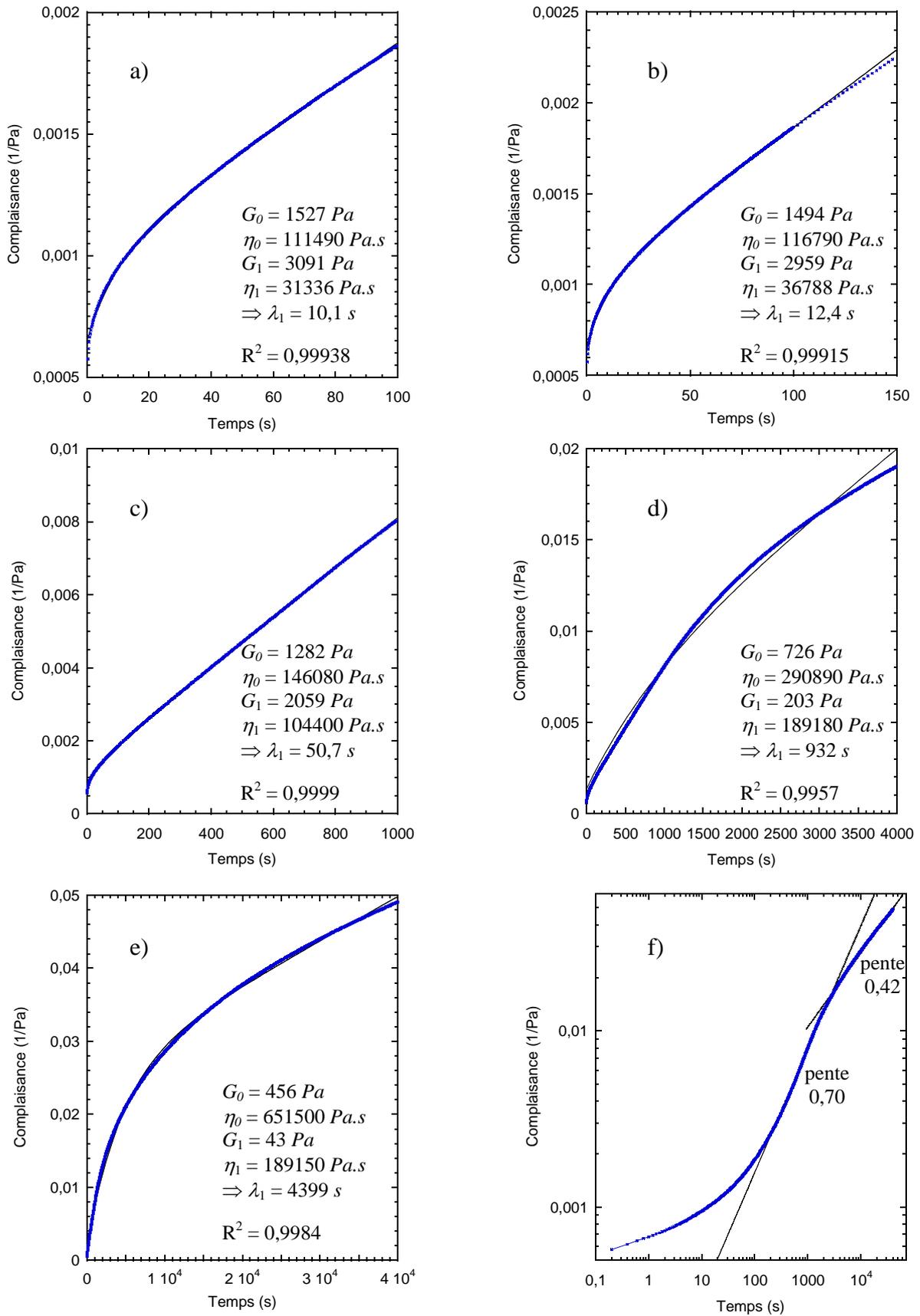


Figure 5.25 : de a) à e) : courbe de fluage d'une mousse Gillette sans temps d'attente à  $\tau_0 = 3 Pa$ , analysée avec le modèle de Burgers jusqu'à 100 ; 150 ; 1000 ; 4000 et 40000 s respectivement (paramètres sur les figures avec le coefficient de régression  $R^2$ ) ; f) courbe de fluage entière (identique à e)) représentée en échelle log-log

Les paramètres de Burgers évoluent peu avant 1000 s. Au delà de ce temps, l'allure des courbes et les paramètres changent radicalement, sans toutefois affecter vraiment la qualité de l'ajustement. Plus la gamme de temps considérée est grande, plus on se rend compte que les pentes linéaires des courbes avant 1000 s sont en fait des pentes locales d'une courbe générale qui semble être une loi de puissance. Il apparaît alors erroné de modéliser les courbes de fluage avec le modèle de Burgers puisqu'il prédirait une longue évolution linéaire après un court temps de relaxation viscoélastique (avant 1000 s) ou bien une longue évolution linéaire après un long temps de relaxation viscoélastique (après 1000 s). Remarquons cependant que les valeurs obtenues pour des temps inférieurs à 100 s sont en accord avec Cohen-Addad et al.<sup>[1]</sup>, compte tenu du temps d'attente nul.

#### V.B.3.d. Interprétation du fluage de la mousse Gillette®

Penchons-nous à présent sur la figure 5.25 e). Elle semble montrer une loi de puissance pour  $J(t)$ . Or, en traçant la même courbe en échelle log-log sur la figure 5.25 f), on se rend compte que ce n'est pas exactement le cas. Aux temps courts, la pente évolue constamment, puis deux régimes suivent, qui obéissent à des lois d'échelle, la première d'exposant 0,70 s'étalant de 200 à 3000 s, la seconde d'exposant 0,42 s'étalant de 3000 à 40000 s. Jusqu'à 3000 s, on remarquera que la courbe ressemble à celles du mûrissement (cf. V.B.2.i), bien que la valeur de l'exposant atteinte paraisse incorrecte. Après 3000 s, l'exposant 0,42 pourrait par contre être représentatif d'une dépendance linéaire de  $J(t)$  à la taille des bulles via le mûrissement. Une loi de puissance sur l'ensemble de la courbe donne  $J(t) \sim t^{-0,56}$ , ce qui conforte l'idée que les déformations de fluage sont majoritairement induites par le mûrissement, celles provenant des propriétés interfaciales aux temps courts n'en représentant qu'une infime partie.

Pour essayer de mieux comprendre ces premières observations, je vais maintenant faire varier la physico-chimie des mousses afin de quantifier les effets engendrés.

#### V.B.3.e. Effet du gaz et du tensioactif utilisés

Les systèmes testés sont le SDS/C<sub>2</sub>F<sub>6</sub>, le SDS/N<sub>2</sub>, la caséine/C<sub>2</sub>F<sub>6</sub> et la caséine/N<sub>2</sub>, pour des mousses de fraction volumique de liquide  $\varepsilon = 0,15$ . Le temps d'attente est le même pour tous ces systèmes, de 120 s. La figure 5.26 montre les résultats obtenus pour  $\tau_0 = 0,5 Pa$ .

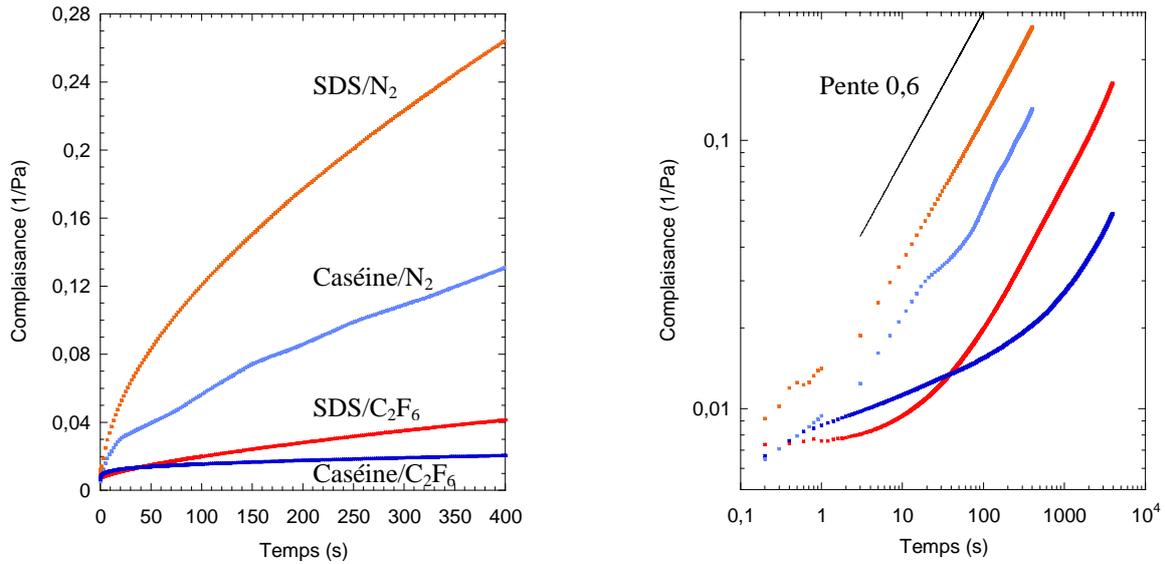


Figure 5.26 : courbes de fluage de mousses à  $\varepsilon = 0,15$  (cf. légende), après un temps d'attente de 120 s, à  $\tau_0 = 0,5$  Pa, représentées à gauche en échelle linéaire et à droite en échelle log-log

Qualitativement, on voit tout d'abord que les courbes pour les différents systèmes se distinguent clairement, se classant de bas en haut de la même façon que pour les mesures du mûrissement, en figure 5.19. En traçant les courbes en échelle log-log, la ressemblance devient même évidente puisqu'on retrouve un régime asymptotique en loi de puissance aux temps longs, dont j'estime l'exposant à  $0,6 \pm 0,02$ . Cette valeur n'est pas très éloignée de celle trouvée dans le régime intermédiaire pour la mousse Gillette.

Dans ce régime asymptotique, comparons les facteurs permettant de passer d'un système à l'autre pour le fluage (figure 5.26) et le mûrissement (figure 5.19). Ils sont identiques quand le SDS/C<sub>2</sub>F<sub>6</sub> et le SDS/N<sub>2</sub> ou bien la caséine/N<sub>2</sub> et le SDS/N<sub>2</sub> sont comparés. Par contre, les facteurs pour le fluage de la caséine/C<sub>2</sub>F<sub>6</sub> et de la caséine/N<sub>2</sub> ou bien de la caséine/C<sub>2</sub>F<sub>6</sub> et du SDS/C<sub>2</sub>F<sub>6</sub> sont environ 2 fois supérieurs à ceux pour le mûrissement. Il se peut que la caséine/C<sub>2</sub>F<sub>6</sub> se comporte différemment sous fluage puisqu'il semble qu'elle soit responsable des désaccords, tous les autres systèmes se comparant bien entre eux.

Cohen-Addad et al.<sup>[1]</sup> montrent que la somme des complaisances dues aux contributions élastiques du modèle de Burgers est proportionnelle à  $R/\sigma$ . N'utilisant pas moi-même ce modèle, je ne peux pas accéder à la valeur de  $G_1$  pour vérifier ce résultat. En revanche, je trouve que  $G_0$  varie en moyenne d'un facteur  $1,25 \pm 0,1$  entre des mousses de caséine et de SDS à la même fraction volumique de liquide et indépendamment du gaz utilisé, ce qui est très proche du rapport de leurs tensions de surface ( $46/36 \approx 1,28$ ).

### V.B.3.f. Effet du temps d'attente

Comme je l'ai mentionné précédemment, un temps d'attente après remplissage est indispensable pour obtenir des mesures répétables, tout particulièrement pour les mousses humides, pour  $\varepsilon \geq 0,15$ . Pour cette fraction volumique de liquide, j'ai donc regardé l'impact d'une telle attente sur la courbe de fluage, pour des mousses de SDS et de caséine avec un seul type de gaz, le  $C_2F_6$ . La figure 5.27 montre les résultats obtenus après différentes attentes.

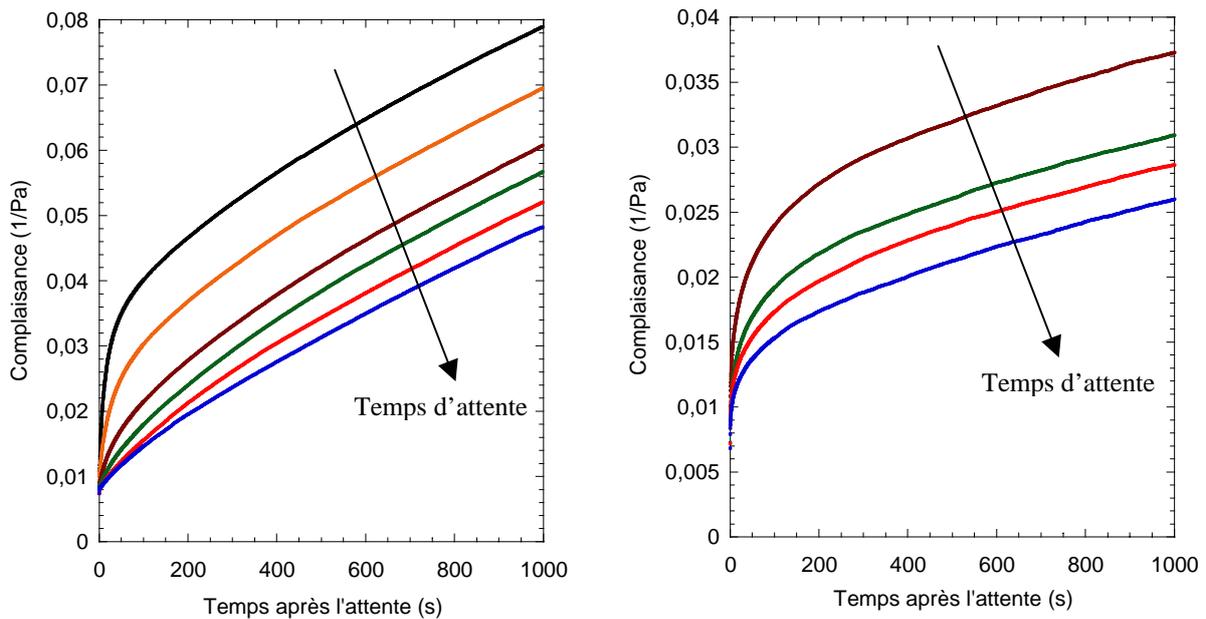


Figure 5.27: courbes de fluage à 1 Pa après des temps d'attente dont l'augmentation est indiquée par la flèche, à gauche pour le SDS/ $C_2F_6$  après 0 ; 30 ; 60 ; 120 ; 240 et 480 s, à droite pour la caséine/ $C_2F_6$  après 60 ; 120 ; 240 et 480 s, la fraction volumique de liquide valant initialement  $\varepsilon = 0,15$

Trois caractéristiques communes peuvent être dégagées des courbes de la figure 5.27 affectées par un temps d'attente :

- la valeur de  $J_0 = 1/G_0$  décroît en fonction du temps d'attente pour atteindre un plateau, qui est atteint à partir d'un temps d'attente de 120 s pour le SDS alors qu'il n'est atteint qu'à partir d'un temps d'attente de 240 s pour la caséine ;
- le régime aux temps courts diminue en amplitude et en durée avec l'augmentation du temps d'attente, diminutions plus marquées pour le SDS que pour la caséine (différence qui semble corrélée à celle des évolutions pour ces mousses en mode oscillatoire, sur la figure 5.20) ;
- le comportement aux temps longs ressemble à un régime linéaire, dont la pente ne paraît pas dépendre du temps d'attente.

Pour tester ces deux dernières observations, je vais déterminer  $\eta_0$ , non pas pour un domaine linéaire, mais localement, en la calculant comme  $\left(\frac{dJ}{dt}\right)^{-1}$ .

La figure 5.28 montre les courbes obtenues par dérivation numérique.

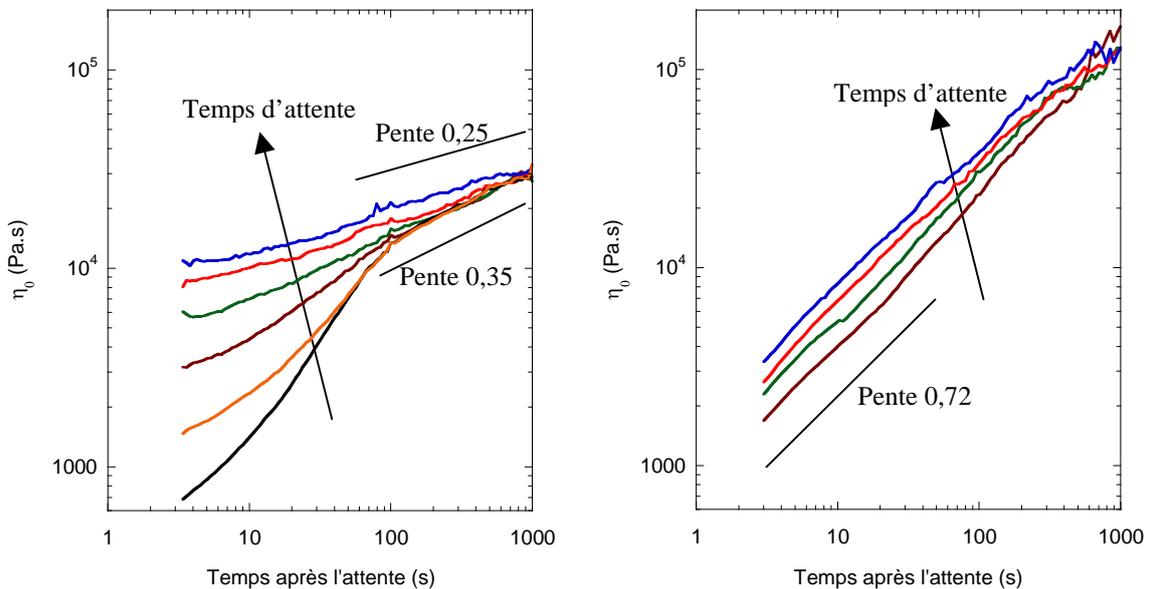


Figure 5.28 :  $\eta_0$  calculée par dérivation numérique à partir des données expérimentales de la figure 5.27, à gauche pour le SDS/C<sub>2</sub>F<sub>6</sub> et à droite pour la caséine/C<sub>2</sub>F<sub>6</sub> (les 4 courbes les plus hautes du SDS sont obtenues pour les mêmes temps d'attente que les 4 courbes de la caséine)

Aux temps très courts (typiquement sous 3 s), la dérivée est très bruitée puisqu'il y a peu de points dans l'intervalle et qu'il peut y avoir localement des décroissances (figure 5.26 en log-log). L'interprétation y est donc difficile.

Aux temps intermédiaires, entre 3 et 300 s, les valeurs de  $\eta_0$  ne dépendent pas du temps d'attente de la même manière pour le SDS et pour la caséine. Elles se distinguent proportionnellement au temps d'attente pour la caséine, alors que celles du SDS évoluent en régime sous-critique. Un même facteur est finalement obtenu entre les courbes aux temps d'attente 240 et 480 s pour les deux types de mousse. Cette analyse est une autre façon de se rendre compte que le temps d'attente a beaucoup plus d'effet sur le SDS que sur la caséine.

Au delà de 300 s, les valeurs de  $\eta_0$  pour les différents temps d'attente se resserrent tout en continuant à augmenter, ce qui prouve à nouveau que la complaisance ne peut évoluer linéairement. Une loi de puissance peut décrire ce comportement asymptotique, avec un exposant de  $0,72 \pm 0,04$  pour la caséine et  $0,30 \pm 0,05$  pour le SDS. Une telle différence est surprenante puisque le régime asymptotique de la complaisance est unique sur la figure 5.26.

Les données de cette figure ainsi que celles pour la mousse Gillette atteignent des temps plus grands. Elles vont me permettre de vérifier la valeur des exposants pour  $\eta_0$ . En les mesurant par dérivation numérique, je trouve un exposant unique de  $0,35 \pm 0,05$  pour les systèmes de la figure 5.26. L'évolution de  $\eta_0$  pour la mousse Gillette est donnée en figure 5.28-II.

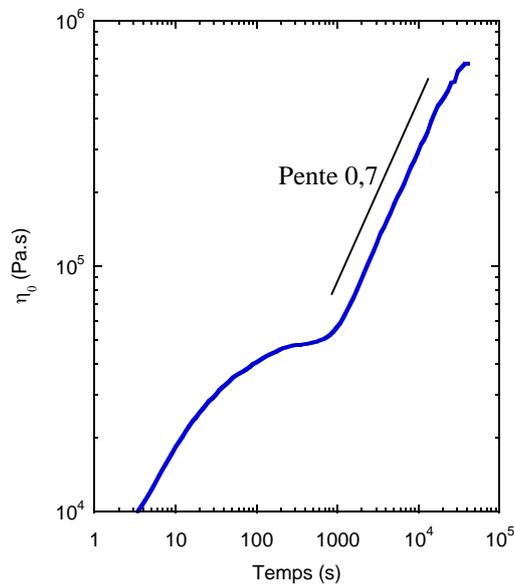


Figure 5.28-II :  $\eta_0$  calculée par dérivation numérique à partir des données expérimentales de la figure 5.25 e)

Je trouve que l'exposant aux temps longs pour la mousse Gillette vaut 0,7. Cette courbe possède les deux comportements précédemment présentés en fonction du temps d'attente. En examinant la première partie, jusqu'à 3000 s, on retrouve celui du SDS sans temps d'attente, avec une courbe qui semble tendre vers une loi de puissance de faible exposant. Mais, en examinant la seconde partie, de 3000 à 40000 s, c'est le comportement de la caséine qui est cette fois retrouvé.

### V.B.3.g. Effet de la fraction volumique de liquide

La figure 5.23 illustre bien la dépendance de la courbe de fluage avec  $\varepsilon$  pour le SDS/C<sub>2</sub>F<sub>6</sub>. Pour les différents temps d'attente reportés sur cette figure, la mesure de  $G_0$  donne 150 ; 145 ; 140 ; 135 ; 70 et 40 Pa pour des  $\varepsilon$  de 0,04 ; 0,08 ; 0,12 ; 0,15 ; 0,2 et 0,25 respectivement. Ces valeurs –sauf celle à 0,15– sont plutôt éloignées de celles mesurées par rhéologie oscillatoire (tableau 5.1). Toutes propriétés égales par ailleurs, elles ne suivent aucune loi envisagée en V.B.2. Cette valeur n'est donc pas strictement égale au module élastique  $G'_L$  et, à l'instar de Cohen-Addad et al.<sup>[1]</sup>, il faudrait pouvoir mesurer  $G_1$ .

Quelle que soit la fraction volumique de liquide  $\varepsilon$ , la viscosité  $\eta_0(t)$  montre une dépendance au temps d'attente similaire à celle obtenue pour le SDS/C<sub>2</sub>F<sub>6</sub> à  $\varepsilon = 0,15$  présenté en figure 5.28.

### V.B.3.h. Effet de la viscosité volumique de la solution

La figure 5.29 montre les courbes de fluage obtenues pour des mousses produites avec des solutions de SDS rendues visqueuses par ajout de Carbopol, ceci pour  $\varepsilon = 0,04$  et  $0,15$ .

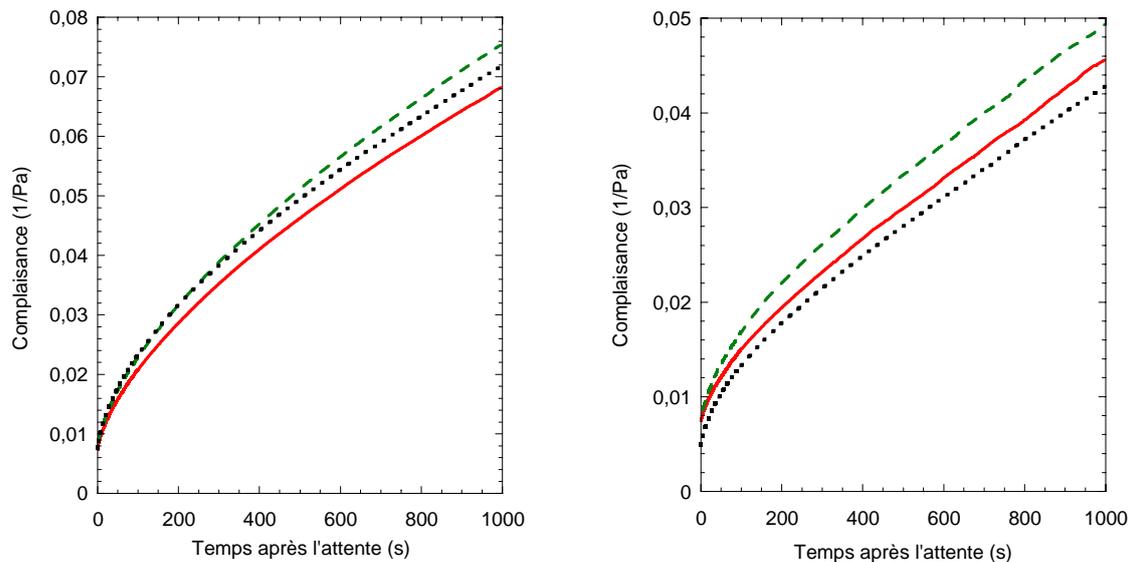


Figure 5.29 : complaisance après 120 s d'attente pour des mousses de SDS à  $6 \text{ g.L}^{-1}$  (ligne continue), avec des ajouts de Carbopol de  $0,5 \text{ g.L}^{-1}$  (ligne pointillée) et  $1 \text{ g.L}^{-1}$  (points), pour  $\varepsilon = 0,15$  et  $0,04$  de gauche à droite

La viscosité de la solution ne joue pas de rôle significatif pour les mousses de  $\varepsilon = 0,15$ . Des mesures pour  $\varepsilon = 0,08$  ;  $0,12$  et  $0,2$  ne montrent également aucun effet. Par contre, pour les mousses de  $\varepsilon = 0,04$  la complaisance initiale dépend sensiblement de la viscosité de la solution, avec une loi de puissance d'exposant  $0,1$ . Ce résultat est proche de celui obtenu pour  $\varepsilon = 0,15$  en rhéologie oscillatoire, montrant que la viscosité de volume a un très faible effet.

### V.B.3.i Tentative d'interprétation physique

Je vais principalement raisonner sur  $\eta_0(t)$  et sa dépendance au temps d'attente, car elle permet de visualiser des régimes bien distincts. Tout d'abord, je citerai des articles qui me semblent des pistes intéressantes pour comprendre le fluage. Puis, je proposerai un modèle.

Jusqu'ici, la diffusion de gaz n'a été considérée qu'à travers son effet sur la taille des bulles, qui est appelé mûrissement. Or, certains auteurs ont montré, comme autre effet, une génération de réarrangements (T1), permettant de relaxer des déformations locales, la période entre réarrangements  $T$  étant fonction de l'âge d'une mousse au repos. Durian et al.<sup>[2]</sup> trouvent une dépendance de  $T$  en loi d'échelle asymptotique d'exposant  $0,68 \pm 0,15$ . Cohen-Addad et Höhler<sup>[2]</sup> confirment cette évolution avec un exposant de  $0,66 \pm 0,02$ . Gopal et Durian<sup>[2]</sup> observent aussi ce vieillissement sous cisaillement et trouvent également une hausse en loi d'échelle, mais sans quantifier l'exposant ni le facteur, qui sont visiblement en-dessous du cas au repos. Notons que d'autres auteurs, travaillant avec des verres colloïdaux (Viasnoff et Lequeux<sup>[1]</sup>, Kaloun et al.<sup>[1]</sup>) trouvent des résultats similaires avec des dépendances linéaires au repos comme sous cisaillement. Cependant, les réarrangements dans ces matériaux ne sont pas directement comparables aux T1 des mousses. Récemment, Vincent-Bonnieu et al.<sup>[1]</sup> ont montré par simulations numériques que le nombre de T1 par unité de temps (l'inverse de  $T$ ) est proportionnel à la complaisance normalisée par  $R/\sigma$ , soit  $J \sim R/(T.\sigma)$ . Prenons le troisième résultat de Cohen-Addad et al.<sup>[1]</sup>, énoncé en V.B.3.a. Il s'écrit  $\eta_0 \sim (T.\sigma)/R$ . Ces deux lois sont consistantes mais seule la seconde est dimensionnellement correcte.

Pour construire mon modèle, je vais me servir des deux contributions décrites plus haut. Les réarrangements seront pris en compte par la loi  $\eta_0 \sim (T.\sigma)/R$  et le grossissement des bulles par l'équation (2.16) de Hilgenfeldt et al.<sup>[2]</sup>. Leur association donne :

$$\eta_0(t) \propto T \sqrt{\frac{\sigma.h}{4.K_{geo}.K_{gaz}.f(\varepsilon).t}} \quad (5.15)$$

$$J(t) \propto \int \frac{dt}{\eta_0(t)} \propto \frac{t}{T} \sqrt{\frac{16.K_{geo}.K_{gaz}.f(\varepsilon).t}{9.\sigma.h}} \quad (5.16)$$

Mes résultats ne peuvent pas encore être modélisés par ces lois puisque je n'ai pas effectué les mesures de  $T(t)$  pour mes mousses sous fluage. Faisons-nous seulement une idée des résultats attendus en utilisant la loi d'échelle de Durian et al.<sup>[2]</sup> et Cohen-Addad et Höhler<sup>[2]</sup>, en tenant compte de la barre d'erreur des premiers. La loi d'échelle prévue par (5.16) pour  $J(t)$  a ainsi un exposant compris entre 0,97 et 0,67. La borne inférieure est assez proche de mon résultat en figure 5.26 et pourrait être significative. Pour la loi d'échelle de  $\eta_0(t)$  prévue par (5.15), l'exposant est compris entre 0,03 et 0,33. Cette fois, c'est la borne supérieure qui est significative, mais uniquement pour le régime aux temps courts, qui n'est asymptotique qu'en apparence puisqu'un autre régime lui succède. Pour ce dernier (ou pour la caséine), on prévoit que  $T(t)$  doit suivre une loi d'échelle d'exposant 1,2 –à vérifier expérimentalement–

### V.B.5. Mode oscillatoire : balayage de la fréquence

Une déformation constante de faible amplitude (0,005) est imposée en mode oscillatoire pour des fréquences variées de 0,1 à 100 Hz. La figure 5.30 montre les modules complexes de mousses de SDS/C<sub>2</sub>F<sub>6</sub> à différentes fractions volumiques de liquide.

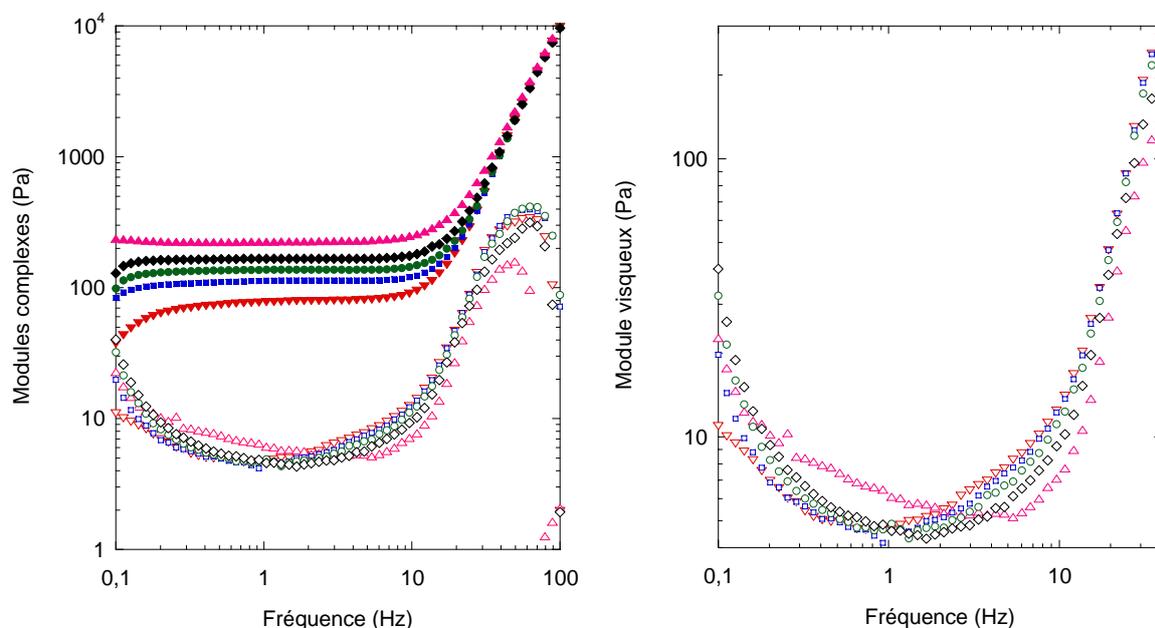


Figure 5.30 : modules élastiques (symboles pleins) et visqueux (symboles vides) de cisaillement sous une déformation oscillatoire constante de 0,005 unité et un balayage en fréquence, pour des mousses de SDS/C<sub>2</sub>F<sub>6</sub> à  $\varepsilon = 0,05$  (triangles hauts) ; 0,1 (losanges) ; 0,15 (ronds) ; 0,2 (carrés) et 0,25 (triangles bas)

Aux plus basses fréquences, de 0,1 à 1 Hz, les modules varient en accord avec des descriptions de la matière molle données dans la littérature (figure 3.10), pour des fréquences néanmoins plus grandes que celles observées par Gopal et Durian<sup>[3]</sup>. Cependant, si les valeurs de  $G'_L$  sont proches de celles trouvées avec un balayage de la déformation à 1 Hz, celles de  $G''_L$  en sont en revanche éloignées. Il faut certainement voir ces différences comme la manifestation de la forte dépendance au temps des propriétés visqueuses, discutée en V.B.2.i. Les  $G''_L$  mesurés avec un balayage de la déformation sont en effet pris au premier point, obtenu en 10 s. Pour comparer  $G''_L$  mesurés avec un balayage de la fréquence, il faut attendre le point à 1 Hz, qui n'est pas obtenu avant 200 s. Une telle différence peut être suffisante pour expliquer le désaccord (cf. figure 5.20). Pour vérifier cette hypothèse, je réalise des balayages de la fréquence entre 1 et 10 Hz, le premier point étant alors obtenu après 15 s. En travaillant ainsi, les larges variations des modules dans la gamme des faibles fréquences n'existent plus et les valeurs du balayage de la déformation à 1 Hz sont retrouvées au premier point.

Par contre, une faible décroissance avec la fréquence est tout de même observable sur  $G''_L$ , qui n'est sûrement pas représentative des mêmes relaxations, dues au mûrissement, observées dans la gamme 0,1-1 Hz. Ce résultat conforte donc encore l'idée qu'il faut considérer une ou plusieurs autres contributions au comportement de  $G''$ . En tout état de cause, des mécanismes le rendent très dépendant au temps, qui peuvent être la variation de l'épaisseur des films et/ou celle de la période entre réarrangements  $T$ , hypothèses formulées précédemment.

Aux grandes fréquences, de 10 à 100 Hz, les modules varient également comme ceux décrits dans la littérature (figure 3.10 et Gopal et Durian<sup>[3]</sup>). Cependant, une loi d'échelle sur ce domaine donne  $G^* \sim f^{1/2}$  dans la littérature alors que je trouve un exposant de 2,5 pour  $G'$  et  $G''$ , respectivement dans les gammes 20 à 100 Hz et 10 à 40 Hz, avec d'excellents coefficients de corrélation. Si Gopal et Durian<sup>[3]</sup> et Cohen-Addad et al.<sup>[3]</sup> n'atteignent que 50 Hz et 2 Hz respectivement, Mason et Weitz<sup>[3]</sup> atteignent également 100 Hz grâce à une expérience de micro-rhéologie optique (par DWS) et trouvent aussi un exposant 1/2. Le développement de la micro-rhéologie optique (par microscopie) permet maintenant d'atteindre des gammes de fréquences de quelques centièmes de Hz à quelques dizaines de kHz. Un article de Buchanan et al.<sup>[1]</sup> apporte des résultats intéressants pour des micelles géantes (worm-like micelles) tout en recensant la littérature pour différents matériaux. Il en ressort que l'exposant de la loi d'échelle peut en fait varier de 0,5 à 0,75 expérimentalement, ce qui correspond respectivement aux limites théoriques des polymères en solutions diluées ou fondus (Rouse, Zimm : cf. Oswald<sup>[1]</sup>) et en solutions semi-diluées où les chaînes s'enchevêtrent (Morse<sup>[1]</sup>, Gittes et MacKintosh<sup>[1]</sup>). Une théorie pour les émulsions concentrées de Liu et al.<sup>[1]</sup> prédit un exposant 0,5 en supposant que, dans le domaine de hautes fréquences, les gouttes, au lieu de se déformer, glissent le long de plans cristallins –possible analogie avec les dislocations dans les métaux– aléatoirement orientés étant donné le désordre des arrangements entre gouttes. Pour tous ces travaux, le régime asymptotique de  $G''$  est toujours observé avant celui de  $G'$ , ce que je constate également. Par contre, ma valeur d'exposant est surprenante, totalement en dehors des exposants habituellement discutés. Comme  $G''$  diminue au delà de 40 Hz, il se pourrait que la mesure soit faussée à partir de cette fréquence. Quand bien même ce serait le cas, l'exposant de  $G'$  vaudrait 2. En fait, aux grandes fréquences, l'exposant augmente continûment selon la gamme considérée.

Pour vérifier si une loi d'échelle existe, j'applique des facteurs de translation à mes courbes. Je prends la fraction volumique de liquide 0,05 comme référence. La superposition des données pour toutes  $\varepsilon$  résulte de la multiplication de la fréquence par un facteur  $a(\varepsilon)$  et du module  $G'$  par un facteur  $b(\varepsilon)$ . Ces résultats sont montrés sur la figure 5.31.

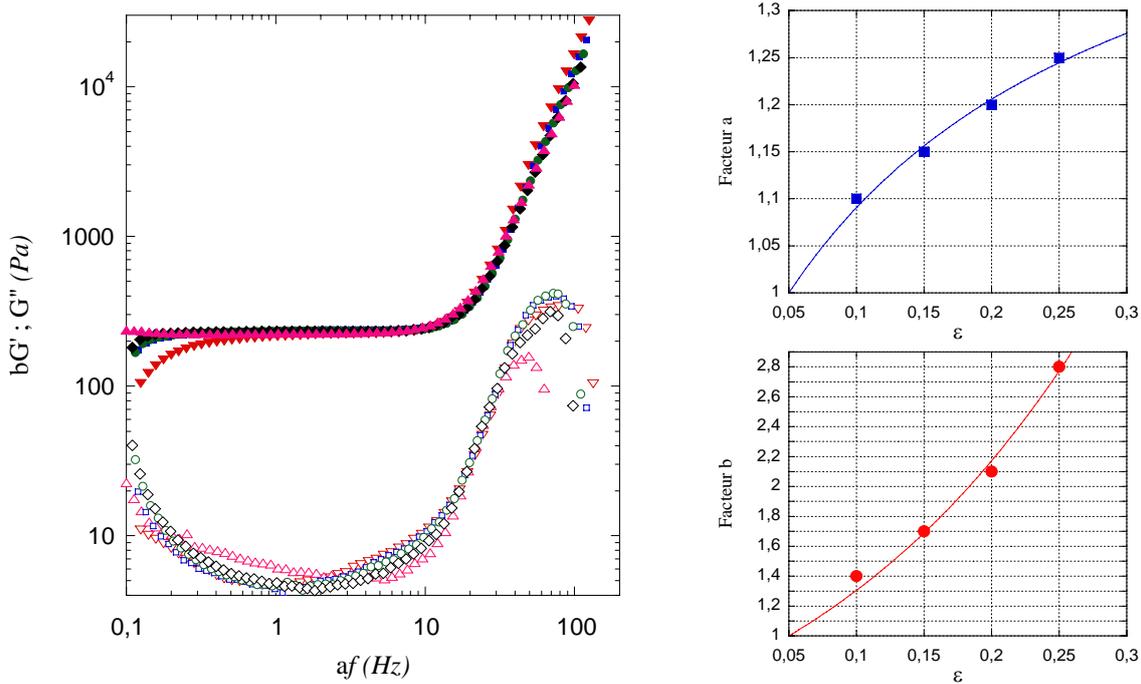


Figure 5.31 : à gauche, superposition par multiplication de la fréquence par a et du module élastique par b, le module visqueux étant inchangé (mêmes symboles qu'en figure 5.30) ; à droite, facteurs a et b en fonction de la fraction volumique de liquide, décrits par des équations WLF (cf. texte), la référence étant  $\varepsilon = 0,05$

Le premier résultat est le succès de la superposition sur presque toute la gamme de fréquence et pour toutes les fractions volumiques de liquide, sauf partiellement pour  $\varepsilon = 0,25$ . Ceci confirme qu'il y a bien un comportement en loi d'échelle aux grandes fréquences, se manifestant dans des gammes légèrement décalées pour  $G'$  et  $G''$ .

Le second résultat est le fait qu'aucun facteur  $b(\varepsilon)$  n'intervienne pour  $G''$ , ce qui indique que ce module est sensible à la fréquence de sollicitation mais pas à la fraction volumique de liquide, en contradiction avec les résultats précédents pour le balayage de la déformation. Néanmoins, j'ai déjà remarqué que la dépendance au temps peut être importante à cause des effets du mûrissement, qui domineraient devant ceux de  $\varepsilon$ .

Enfin, les facteurs appliqués peuvent être décrits par l'équation de Williams, Landel, Ferry (WLF), habituellement utilisée pour les superpositions Temps-Température des polymères fondus (Couarraze et Grossiord<sup>[1]</sup>). L'expression est la même pour les deux facteurs. Je ne la donne donc que pour  $a(\varepsilon)$  :

$$a(\varepsilon) = \exp\left(\frac{-A(\varepsilon - \varepsilon_{ref})}{B + (\varepsilon - \varepsilon_{ref})}\right) \quad (5.17)$$

En appliquant cette équation pour  $a(\varepsilon)$  et  $b(\varepsilon)$ , je trouve des paramètres  $A_a = -0,445$  ;  $B_a = 0,207$  et  $A_b = -18,28$  ;  $B_b = 3,39$  respectivement. Ces paramètres empiriques n'ont pas de signification physique pour les mousses. Par contre, on voit que l'application de l'équation (5.17) permet de retrouver la condition de référence  $a(0,05) = b(0,05) = 1$  alors que d'autres lois, par exemple une loi linéaire, évidente pour  $a(\varepsilon)$ , ne permettent pas forcément de la retrouver. Le succès qualitatif de l'équation WLF conforte en tout cas la démarche adoptée dans le cadre de l'analogie de  $\varepsilon$  à une température.

## V.C. Rhéologie volumique de traction

### V.C.1. Principe de la mesure de traction

Ne disposant pas d'appareillage spécifique pour la réalisation de tests de traction, et les mousses liquides ne répondant pas aux normes usuelles sur les échantillons standards, je vais ici présenter la méthode développée pour caractériser les mousses en traction.

Je profite de deux capacités du rhéomètre de cisaillement Physica MCR300. Il mesure la force normale sur l'outillage supérieur (résolutions de  $0,01\text{ N}$  et  $0,1\text{ s}$ ) et peut translater ce dernier à vitesse constante, en empêchant alors toute rotation.

La courbe brute obtenue est donc la force normale en fonction de la position de l'outillage supérieur, à mesure que ce dernier est remonté à vitesse constante.

Dans le même temps, j'utilise une caméra CCD pour photographier la forme prise par l'échantillon de mousse pendant la traction, ce qui va permettre de calculer le coefficient de Poisson  $\nu$ , par comparaison des déformations transversales et longitudinales.

La figure 5.32 montre une courbe brute ainsi que les photographies associées aux différents régimes engendrés par traction. Au début de la remontée de l'outillage supérieur – un plan identique au plan inférieur, enduit de sable pour éviter tout glissement – la courbe de traction est linéaire. Ce régime correspond à de petits déplacements du plan supérieur (quantifiés par l'entrefer  $e$ ) et à une variation très faible de la section transversale (de diamètre  $d$ ). Lorsque  $e$  augmente et  $d$  diminue significativement, la pente de la courbe diminue jusqu'à s'annuler. Puis la force normale décroît du fait de la diminution de la section transversale. Dans la mesure où la mousse garde des points d'ancrage en périphérie des plans – ce n'est pas le cas pour le régime final – un coefficient de Poisson peut être mesuré expérimentalement.

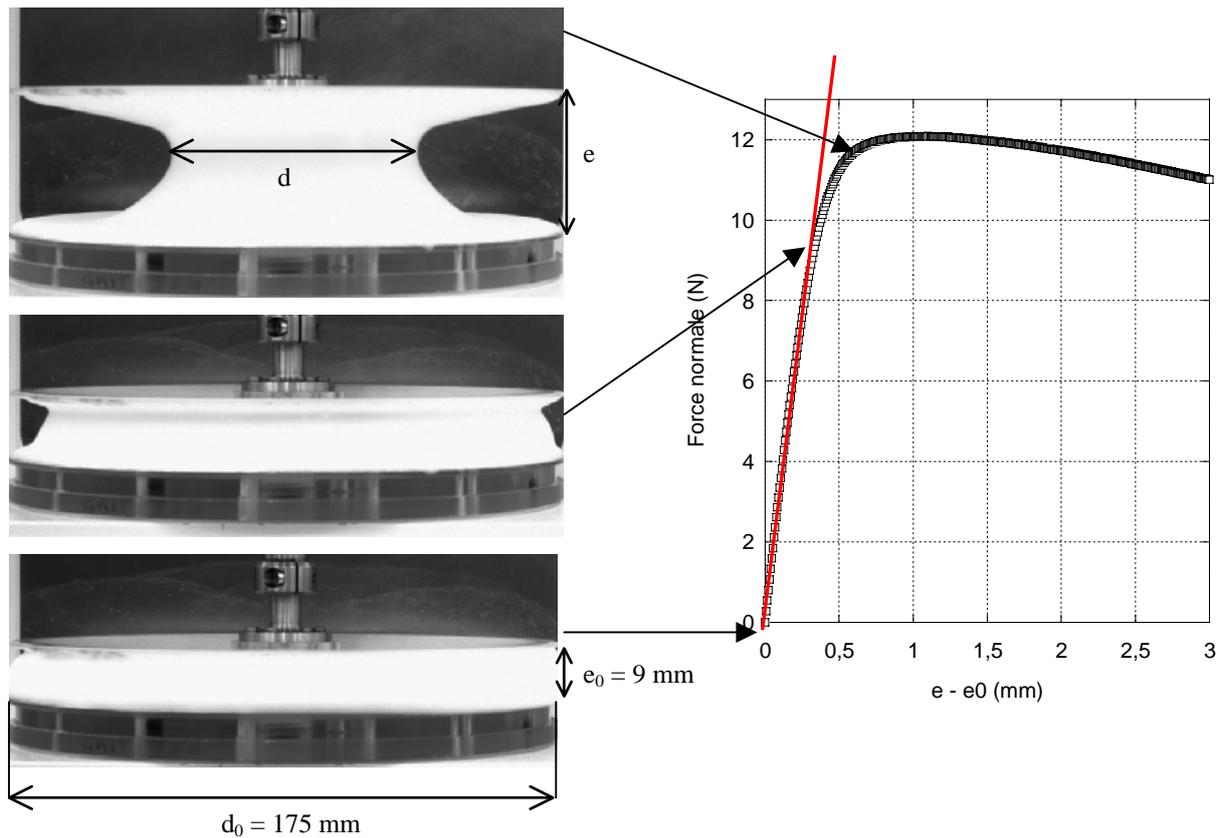


Figure 5.32 : comportement en traction d'une mousse de SDS à  $\varepsilon = 0,15$  suivi par une caméra CCD et quantifié par la mesure de la force normale exercée sur l'outillage supérieur (plan) animé d'une vitesse de  $77 \mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$

Par définition,  $\nu$  vaut en effet :

$$\nu = -\frac{\gamma_{trans.}}{\gamma_{long.}} = -\frac{(d-d_0)/d_0}{(e-e_0)/e_0} \quad (5.18)$$

où  $e_0$  et  $d_0$  sont respectivement l'entrefer et le diamètre transversal initiaux.

D'autre part, le module de Young  $E$  est calculable dans la partie linéaire initiale, à condition de tracer la contrainte de traction en fonction d'une déformation. La première est simplement la force normale divisée par la section transversale initiale –notons que si on s'intéresse à toute la courbe de traction et pas seulement au régime linéaire, il faut tenir compte de la dépendance de la section transversale à la déformation longitudinale et ainsi obtenir la contrainte vraie– La seconde, nous le verrons plus tard, n'est pas forcément la déformation longitudinale macroscopique utilisée pour calculer le coefficient de Poisson.

### V.C.2. Mesure du coefficient de Poisson

Comme l’ancrage de la mousse en périphérie des plans n’est pas bien contrôlé, le coefficient de Poisson dépend beaucoup de la déformation longitudinale dès que le régime linéaire est terminé (typiquement pour  $\gamma_{\text{long.}} \geq 0,5$ ). De même, aux très faibles déformations longitudinales ( $\gamma_{\text{long.}} \leq 0,2$ ), il prend des valeurs aberrantes à cause du manque de précision sur la mesure des variations des distances sur les images. La figure 5.33 montre ces résultats.

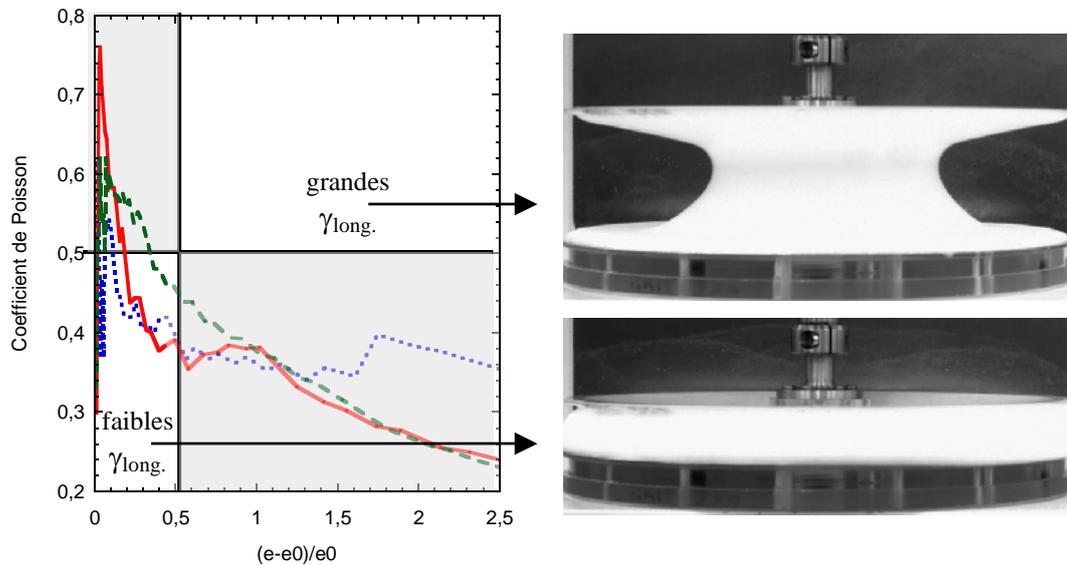


Figure 5.33 : coefficient de Poisson en fonction de la déformation longitudinale pour des mousses à base de SDS pour  $\varepsilon = 0,15$  (ligne pointillée) et  $\varepsilon = 0,07$  (points), pour une mousse Gillette (ligne continue), à  $77 \mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$  ; les photographies illustrent les formes prises par la mousse aux faibles et grandes déformations longitudinales

Lorsque la mesure est fiable –déplacements significativement mesurables et régime linéaire– des coefficients de Poisson compris entre 0,5 et 0,38 sont trouvés. Dans ces conditions, ils ne semblent pas dépendre de la taille des bulles puisque les résultats pour le SDS/ $\text{C}_2\text{F}_6$  ( $\varepsilon = 0,07$  ;  $R = 70 \mu\text{m}$ ) et la Gillette ( $\varepsilon = 0,07$  ;  $R \approx 10 \mu\text{m}$ ) sont identiques. En revanche, une dépendance à la fraction volumique de liquide est observée.

En travaillant avec des mousses de SDS/ $\text{C}_2\text{F}_6$  générées par la technique du mélangeur turbulent (cf. V.B.1.a), je détermine  $\nu$  pour les fractions volumiques de liquide 0,05 ; 0,07 ; 0,1 ; 0,15 ; 0,2 et 0,25. Ceux-ci valent respectivement 0,40 ; 0,41 ; 0,43 ; 0,45 ; 0,47 et 0,48 en moyenne, avec une erreur de  $\pm 0,02$ . Les coefficients de Poisson trouvés grâce aux équations introduites en V.B.2.g sont confortés, des valeurs très proches étant retrouvées. De plus, les changements engendrés par la fraction volumique de liquide apparaissent logiques, les coefficients de Poisson s’étalant habituellement de 0,3 pour les solides à 0,5 pour les liquides (Mase<sup>[1]</sup>).

### V.C.3. Mesure du module de Young

#### V.C.3.a. Interprétation des données brutes

Seule la partie linéaire est utilisée sur les données présentées. En supposant que la déformation transversale est négligeable dans ce domaine, nous avons vu que la contrainte de traction vaut simplement la force normale divisée par la section transversale initiale. La déformation longitudinale est définie en rapport à une taille caractéristique, macroscopique ou microscopique. Pour déterminer les coefficients de Poisson, j'ai utilisé l'entrefer initial  $e_0$  comme taille macroscopique. Pour le module de Young, je vais aussi utiliser une taille microscopique, le diamètre moyen des bulles  $2R$ . Les courbes tracées seront la contrainte de traction en fonction de l'allongement  $(e-e_0)$ , sans normaliser par la taille caractéristique. Cela permettra de discuter l'application de tailles macroscopique ou microscopique.

#### V.C.3.b. Influence de la vitesse de traction

Un résultat commun à un grand nombre de matériaux mous est la dépendance des caractéristiques de la courbe de traction à la vitesse de déformation. Cette dépendance illustre le caractère viscoélastique de tels matériaux, pour lesquels le module de Young n'est donc pas strictement une propriété élastique. La figure 5.34 montre les courbes obtenues pour des mousses de SDS/C<sub>2</sub>F<sub>6</sub> à  $\varepsilon = 0,15$  pour quelques vitesses de déformation, ainsi que les modules de Young mesurés, dénommés macroscopique ou microscopique selon la taille caractéristique utilisée, respectivement  $e_0 = 9 \text{ mm}$  ou  $2R = 0,14 \text{ mm}$ .

La première observation est la confirmation de l'effet de la vitesse de déformation sur les courbes de traction, la pente initiale augmentant avec celle-ci, ce qui est quantitativement vérifié par la mesure précise des modules de Young.

En ce qui concerne les valeurs macroscopiques et microscopiques trouvées, les premières paraissent beaucoup trop élevées par rapport au module élastique de cisaillement, alors que les secondes le valent presque. La loi de Trouton prévoit un module de Young triple de celui de cisaillement quand le coefficient de Poisson vaut 0,5 (Oswald<sup>[1]</sup>). Cette condition étant théorique, je ne m'attends pas à retrouver ce résultat. Par contre, le module de Young macroscopique est plus de 60 fois supérieur à celui de cisaillement, ce qui paraît incorrect. Mais pourquoi le résultat de cisaillement est-il retrouvé en utilisant le diamètre des bulles ?

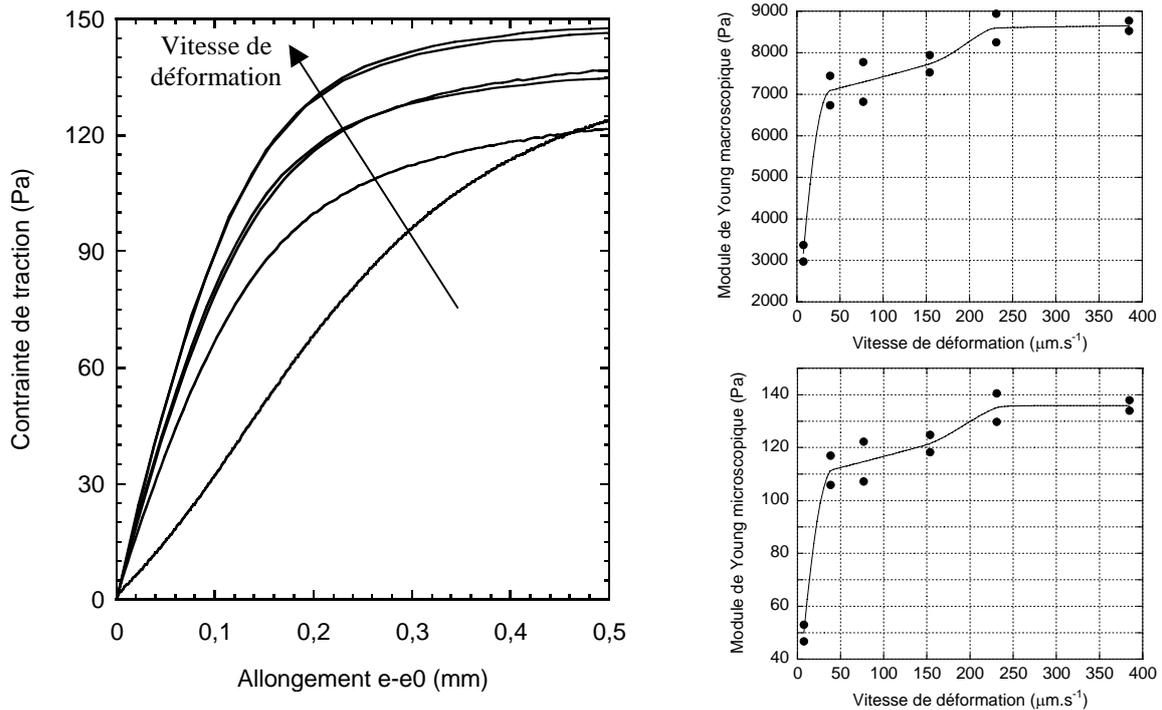


Figure 5.34 : gauche, courbes de traction à vitesse de déformation imposée (la flèche montre son augmentation) pour des mousses de SDS à  $\varepsilon = 0,15$  ; droite, module de Young en fonction de la vitesse de déformation pour des allongements normalisés par  $e_0$  (haut) ou  $2R$  (bas), respectivement nommé macroscopique et microscopique

La figure 5.35 permet de mieux situer la fin du régime linéaire. Or, mise à part la vitesse de déformation la plus faible, il est clair qu'une courbure apparaît quelque part entre 0,1 et 0,2 mm. Cela signifie qu'en se déplaçant d'une bulle, un événement irréversible a eu lieu, qui peut être une avalanche de réarrangements T1 conduisant à la réduction de la section transversale.

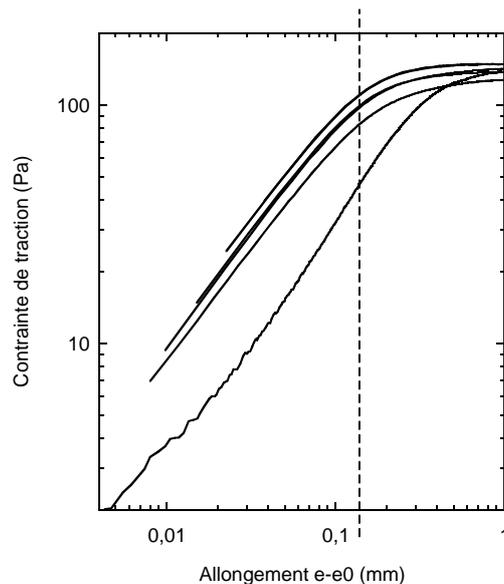


Figure 5.35: représentation log-log des courbes de traction de la figure 5.34 de gauche ; le diamètre moyen des bulles est représenté par la ligne pointillée verticale

Analysés en détail, les essais de traction peuvent donner des informations, complémentaires aux essais sous cisaillement, sur les mécanismes de la déformation. Une caractéristique intéressante, parmi d'autres, est la dépendance de la déformation au seuil d'écoulement à la vitesse de déformation. En s'en tenant au domaine strictement linéaire dans cette thèse, je vais donner l'ensemble des résultats pour les fractions volumiques de liquide.

### V.C.3.c. Dépendance du module de Young avec $\varepsilon$

Dans le cadre de la modélisation développée en V.B.2.g, il est particulièrement intéressant de chercher à décrire expérimentalement le module de Young en fonction de  $\varepsilon$ , puisqu'une équation a été obtenue.

Les figures 5.36 a) à d) donnent les modules de Young microscopiques en fonction de la vitesse de déformation pour 4 autres fractions volumiques de liquide.

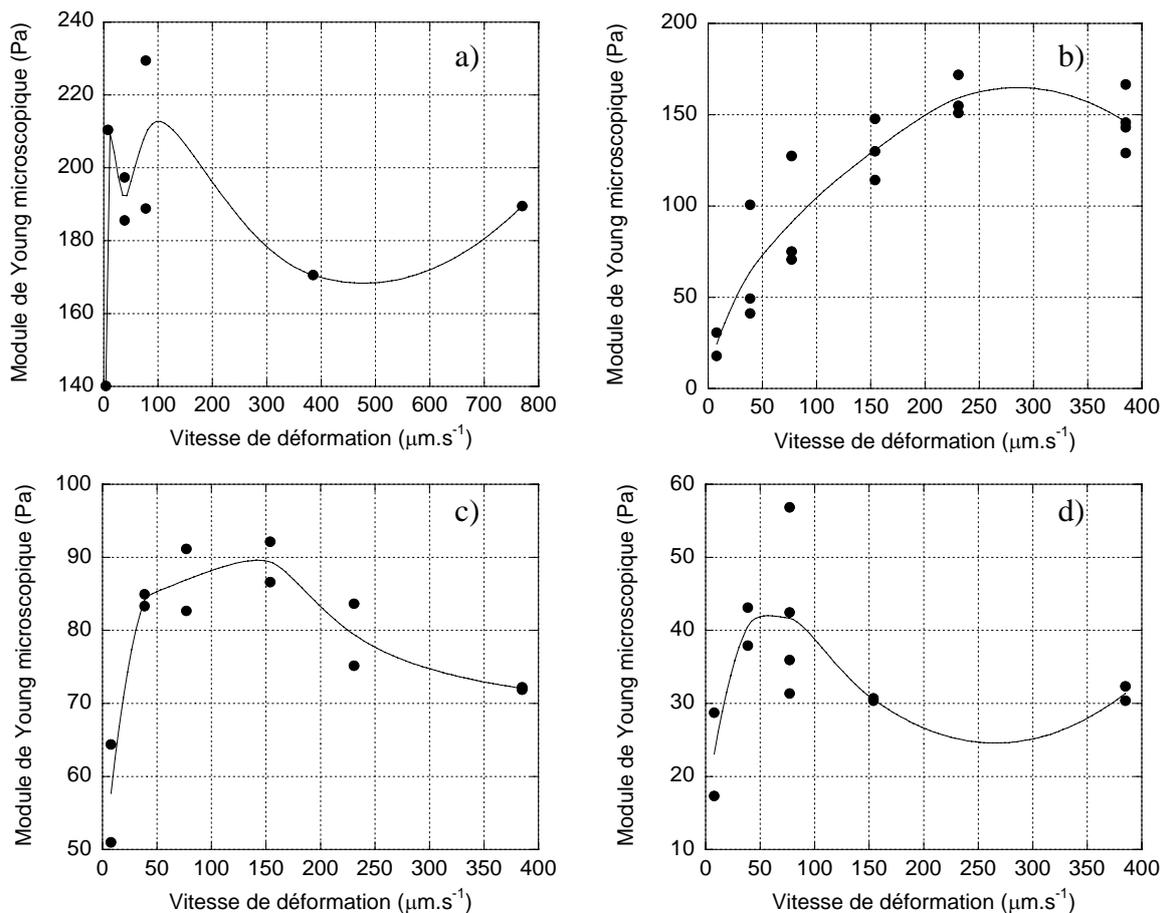


Figure 5.36 a) ; b) ; c) ; d) : module de Young microscopique en fonction de la vitesse de déformation pour des mousses à base de SDS/C<sub>2</sub>F<sub>6</sub> à 6 g.L<sup>-1</sup> et pour  $\varepsilon = 0,05 ; 0,1 ; 0,2 ; 0,25$  respectivement, les points représentant chacun un échantillon et la courbe reliant les moyennes

Les dépendances de  $E$  à la vitesse de déformation sont assez similaires quelle que soit  $\varepsilon$ . Aux faibles vitesses de déformation, la plus grande augmentation est toujours observée, puis les valeurs se stabilisent pour finalement décroître pour les grandes vitesses de déformation. Seules les mousses à  $\varepsilon = 0,15$  ne montrent pas cette dernière décroissance. Cependant, le nombre d'échantillon est faible pour certaines mousses. Il serait donc nécessaire de refaire certains points pour s'assurer des résultats et mieux décrire la dépendance à la vitesse de déformation. Pour l'heure, l'objectif de l'étude est limité à la détermination d'une vitesse de déformation, hors du domaine de grande dépendance, pour laquelle les mesures sont répétables. Les données les plus fiables sont celles pour 38,5 et 77  $\mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ . En figure 5.37, je normalise donc ces données par  $\sigma/R$  afin de tester l'équation (5.7).

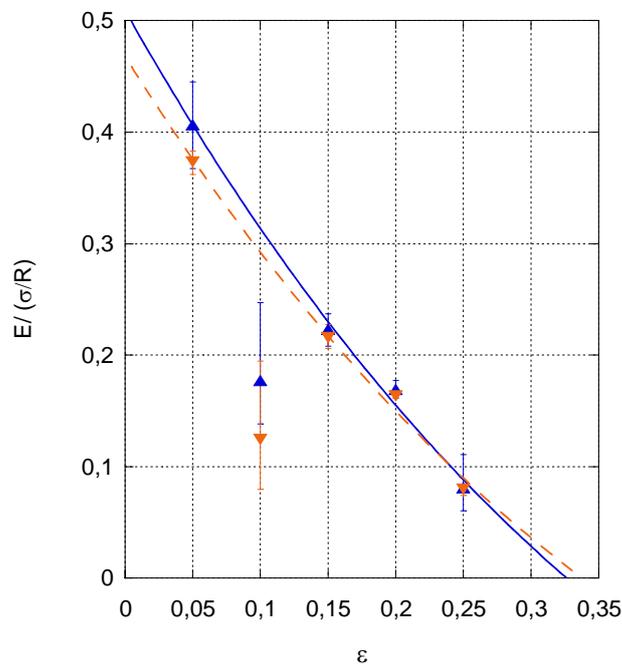


Figure 5.37 : normalisation du module de Young par  $\sigma/R$  en fonction de  $\varepsilon$  pour des vitesses de déformation de 38,5 (triangles bas et ligne pointillée) et 77  $\mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$  (triangles hauts et ligne continue), décrite par l'équation (5.7) avec le coefficient de Poisson comme paramètre ajustable, les points à  $\varepsilon = 0,1$  étant désactivés

Cette équation décrit très bien les modules de Young normalisés, sauf ceux mesurés à  $\varepsilon = 0,1$ . Même en tenant compte des barres d'erreur, ces points sont encore éloignés du comportement décrit pour les autres. On peut se demander si  $\varepsilon$  est correcte. Des ajustements, je peux tirer les caractéristiques de la dépendance avec  $\varepsilon$ . Ainsi, l'extrapolation à  $\varepsilon = 0$  donne 0,47 et 0,51 et la normalisation s'annule pour 0,33 et 0,32 pour les vitesses de déformation de 38,5 et 77  $\mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ , respectivement. Les coefficients de Poisson extraits valent 0,46.

Ces résultats sont en accord avec le fait qu'un modèle unique décrit  $G'$  et  $E$ , puisque les principales caractéristiques sont retrouvées. Une autre façon de s'en convaincre est de tracer ces modules l'un en fonction de l'autre pour chaque  $\varepsilon$ . Si j'utilise pour  $E$  les valeurs maximales issues du cas microscopique, sans tenir compte de la vitesse de déformation, les points sont linéairement corrélés avec un facteur de 1,02. Hormis la plus faible vitesse de déformation, les deux modules sont donc reliés par l'encadrement  $0,8.G' \leq E \leq G'$ . Or, par définition des constantes d'élasticité dans un matériau isotrope  $G = E / 2(1+\nu)$  (Mase<sup>[1]</sup>). Une solution est un coefficient de Poisson négatif, ce qui n'est pas le cas. Je peux aussi remettre en cause l'utilisation du diamètre moyen des bulles comme taille caractéristique, en remarquant qu'en prenant 3 fois ce diamètre j'aurais obtenu  $E \leq 3.G'$ . Mais d'une part l'erreur sur le diamètre est loin d'être aussi grande et d'autre part le mûrissement (figure 5.19) est insignifiant vue la durée du régime linéaire, au plus de quelques centaines de  $s$ . En outre, le coefficient de Poisson extrait de l'ajustement est bien représentatif des mousses étudiées, puisque sa mesure macroscopique donne des valeurs très proches, bien que dépendantes de  $\varepsilon$ , comme on pouvait s'y attendre. D'autre part, l'utilisation d'une relation d'isotropie  $E = 3.B.(1-2.\nu)$  pour la limite nulle de  $\varepsilon$  implique que  $E$  et  $B$  doivent également être proches, ce qui n'est vérifié que dans le cas macroscopique. Les deux relations d'isotropie sont donc incompatibles, ce qui amène un doute quant-au cas à valider. Pour le lever, des mesures des trois modules sont nécessaires aux très faibles  $\varepsilon$ , pour lesquelles les conditions d'application des paramètres de l'équation (5.7) sont respectées.

Pour résumer, la modélisation par analogie de la fraction volumique de liquide à une température a également été vérifiée par des essais de traction. Pour les mousses, le module de Young dépend bien de la fraction volumique de liquide. Cependant, il dépend aussi de la vitesse de déformation et sa valeur absolue n'est pas encore rigoureusement établie. Un coefficient de Poisson augmentant de 0,4 à 0,48 avec la fraction volumique de liquide est mesuré dans le régime linéaire. Enfin, le régime élastique sous traction se termine après un allongement valant le diamètre moyen des bulles composant la mousse. Cette taille caractéristique du matériau semble donc fixer sa limite élastique en déformation.

## V.D. Mode continu : écoulement sous cisaillement

### V.D.1. Étude des conditions d'écoulement

Si les résultats de rhéologie linéaire ne sont généralement pas trop discutés du point de vue des conditions expérimentales, ceux à partir du seuil d'écoulement, ce dernier inclus, sont au contraire souvent controversés. De nombreux articles rendent compte de disparités, tant au niveau de la méthodologie que de l'interprétation (Barnes<sup>[1]</sup>, Rouyer et al.<sup>[1]</sup>, Møller et al.<sup>[1]</sup>). La courbe d'écoulement, présentation classique des résultats obtenus (cf. III.C.1), utilisée dans la pratique comme dans la théorie, peut donc être sujette à artefacts.

Sous cisaillement, celle-ci est généralement mesurée dans des géométries permettant d'obtenir un taux de cisaillement homogène dans la matière (cône-plan de préférence), dont les surfaces sont rendues rugueuses par voies mécanique, chimique... afin d'y imposer des vitesses relatives nulles. Sur un même échantillon, un balayage de taux de cisaillement croissants est imposé, la réponse mesurée étant la contrainte de cisaillement (cf. III.C.2.b). Notons que le contraire est applicable, la comparaison des deux techniques étant relevée par Møller et al.<sup>[1]</sup> comme une source de disparité des résultats.

L'idée de cette étude est de comparer les courbes d'écoulement pour les outillages utilisés jusqu'alors, c'est-à-dire les cône et plan sablés, et pour un système cône-plan dont seul le cône est sablé, toutes dimensions et matériaux utilisés étant les mêmes par ailleurs. La figure 5.38 montre nos premiers résultats, qui nous ont poussé à continuer.

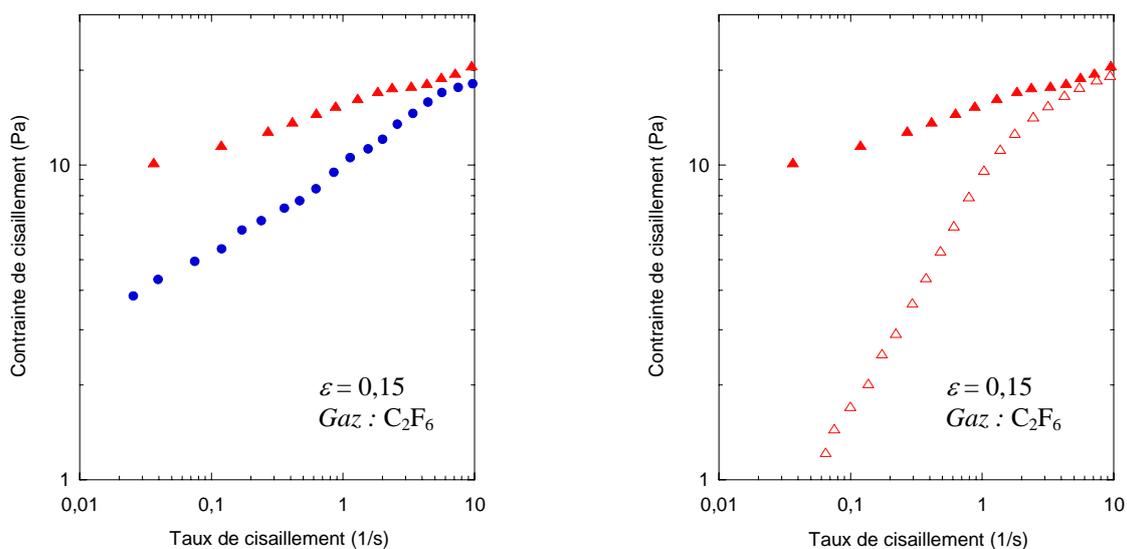


Figure 5.38 : courbes d'écoulement de mousses de caséine à  $4,5 \text{ g.L}^{-1}$  (ronds) et SDS à  $6 \text{ g.L}^{-1}$  (triangles) avec des cône et plan sablés (symboles pleins) ou cône sablé et plan lisse (symboles vides)

On peut comparer la forme des courbes expérimentales aux modèles présentés en *III.C.1*. Si la mousse de SDS s'apparente assez clairement à un fluide à seuil, elle possède un comportement mixte tout à fait différent quand le plan est lisse. Ce dernier comportement est assez similaire pour la mousse de caséine, bien que celle-ci soit mesurée sur des cônes et plans sablés, donc beaucoup plus rugueux.

La question émergeant de ces premiers résultats est donc : peut-on comprendre les différences entre ces courbes, ou plus généralement peut-on différencier les effets de la rugosité de surface et les effets de la physico-chimie ?

### *V.D.1.a. Procédures expérimentales*

Pour répondre à cette question, un plan d'expériences a été conçu, de paramètres :

- outillages de rhéométrie (cône et plan sablés, cône sablé et plan lisse, dans la suite de l'exposé je ne précise plus que l'état du plan, rugueux ou lisse)
- physico-chimie de la mousse (SDS, caséine, GCK, toujours avec du  $C_2F_6$ )
- fraction volumique de liquide (de 0,25 à 0,05)

Afin de coupler les mesures volumiques aux écoulements microscopiques, j'utilise la diffusion multiple de lumière (DWS) en transmission pendant la mesure rhéologique. Cela impose une durée d'acquisition relativement longue (de 1 à 2 minutes) par taux de cisaillement. Pour 10 points sur la courbe d'écoulement, un balayage de celui-ci donnerait donc une durée d'expérience totale de 20 minutes, trop longue pour des mousses soumises au vieillissement (malgré l'utilisation du  $C_2F_6$ ). Chaque taux de cisaillement est donc appliqué sur une mousse fraîchement produite (par mélangeur turbulent : cf. *V.B.1.a*), mesure de la contrainte de cisaillement reproduite 3 ou 4 fois, dont la moyenne donne le résultat final. Cette méthode présente également les avantages de pouvoir vérifier la pertinence des points de mesure et s'affranchir d'éventuels effets d'histoire des déformations ou mémoire du matériau (Höhler et al.<sup>[2]</sup>).

La figure 5.39 présente le schéma du montage expérimental. Notons l'utilisation d'un miroir incliné à  $45^\circ$  permettant au faisceau lumineux d'arriver perpendiculairement à la surface du plan tout en positionnant le laser horizontalement. La fibre optique est orientée en direction de la tache de speckles obtenue sur le cône, parallèlement au faisceau incident. Les équipements sont ajustés afin de centrer la tache au milieu d'un rayon du cône. Sa distance au centre des outillages vaut ainsi  $43 \text{ mm}$  ce qui donne une épaisseur de mousse  $L \approx 7 \text{ mm}$ .

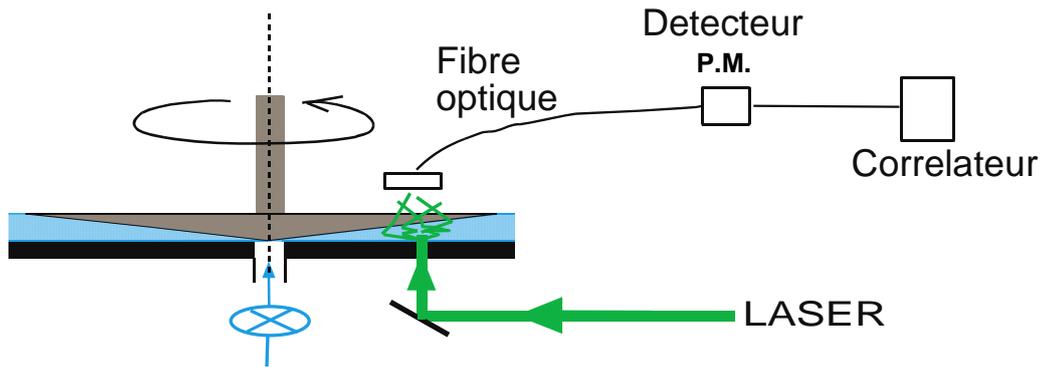


Figure 5.39 : montage expérimental du couplage entre DWS en transmission et rhéologie continue en cisaillement avec une géométrie cône-plan (extraite des notes d'une conférence par A. Saint-Jalmes, 2006)

Pour vérifier que l'on se situe bien dans des conditions de diffusion multiple, calculons le rapport  $L/l^*$ . Comme  $l^*$  est calculé à partir de la loi empirique (3.36), il dépend de  $R$  et de  $\varepsilon$ . La méthode de production donnant toujours un rayon moyen de  $70 \mu m$ , le rapport le plus petit est obtenu pour les mousses sèches. Pour le cas le moins favorable où  $\varepsilon = 0,05$  je trouve  $L/l^* \approx 12$  ce qui est supérieur à 10. Une diffusion multiple a donc lieu quelle que soit  $\varepsilon$ .

#### V.D.1.b. Application au SDS à $\varepsilon = 0,15$

Je vais maintenant détailler l'exploitation des données brutes pour le cas de mousses de SDS à  $\varepsilon = 0,15$ .

Pour la DWS, ce sont les fluctuations temporelles d'intensité des speckles. Cependant, le traitement informatique permet d'obtenir directement le carré de la fonction d'autocorrélation du champ électrique, c'est-à-dire  $|g_I(t)|^2$ . Pour le dispositif optique utilisé, le coefficient  $\beta$  est proche de 0,5 (cf. III.C.4.e). La forme (3.33) est plus pratique pour décrire  $|g_I(t)|^2$  car l'exposant  $n$  est facilement testé et un seul temps caractéristique en ressort. Notons cependant que la forme (3.34) lui est strictement équivalente si un seul terme entre les crochets est utilisé à la fois. Pour repérer la transition entre mûrissement ( $n = 1$ ) et cisaillement ( $n = 2$ ), il suffit d'ajuster toutes les données avec  $n = 1$  jusqu'à une brusque variation du temps caractéristique  $T$  renvoyé, à partir de laquelle  $n = 2$  sera utilisé.

La figure 5.40 donne des exemples de  $|g_I(t)|^2$  obtenu avec trois taux de cisaillement sur des plans rugueux ou lisse, ainsi que l'ensemble des résultats tracé comme la moyenne des  $1/T$  obtenus en fonction du taux de cisaillement appliqué, c'est-à-dire de la consigne, qui ne correspond pas forcément au taux de cisaillement réel dans la mousse.

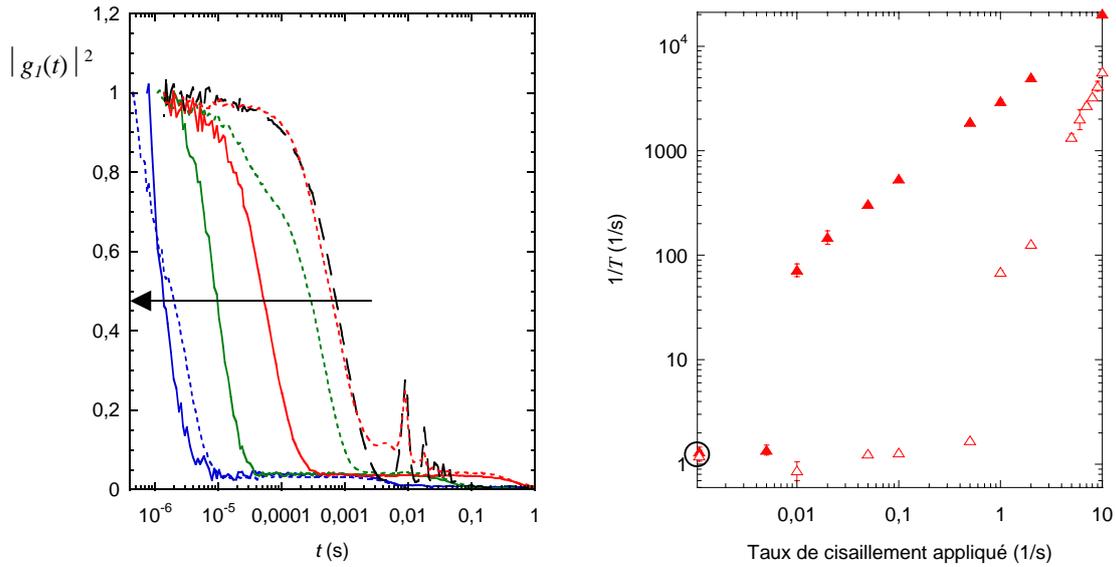


Figure 5.40 : pour des mousses de SDS à  $\varepsilon = 0,15$  : à gauche données brutes de DWS pour des taux de cisaillement appliqués nul (pointillés longs) et de  $0,1$  ;  $1$  ;  $10 \text{ s}^{-1}$  (augmentation indiquée par la flèche) avec plan rugueux (lignes continues) ou lisse (lignes pointillées), à droite inverse du temps de décroissance  $T$  en fonction du taux de cisaillement appliqué avec plan rugueux (triangles pleins) ou lisse (triangles vides), les points encerclés étant obtenus au repos, c'est-à-dire dans la géométrie sans application de cisaillement

Notons d'abord que  $|g_1(t)|^2$  ne décroît pas jusqu'à 0, ce qui devrait théoriquement se passer. Pour les mousses au repos ou très faiblement cisillées,  $|g_1(t)|^2$  est très bruité aux temps longs, ce qui ne nuit pas à la mesure puisque ce bruit se situe toujours après le temps caractéristique de décroissance. Pour les autres mousses, une deuxième décroissance est visible aux temps longs, qui fait finalement tendre  $|g_1(t)|^2$  vers 0. Le temps caractéristique de cette seconde décroissance peut être déterminé avec la formulation (3.33) et on s'aperçoit qu'il ne dépend d'aucun autre paramètre que le taux de cisaillement appliqué. En fait, il lui est même parfaitement proportionnel. Cette seconde chute est donc caractéristique de la vitesse de rotation du cône, dont les grains produisent également une diffusion multiple. Cette hypothèse est vérifiée en mesurant  $|g_1(t)|^2$  pour plusieurs vitesses de rotation du cône, sans mousse ou autre diffuseur, et les temps caractéristiques sont retrouvés.

Notons aussi que  $1/T$  semble suivre une loi de puissance avec le taux de cisaillement appliqué, pour les plans rugueux ou lisse. Pour ce dernier, un plateau égalant la valeur au repos est observé sous  $1 \text{ s}^{-1}$ , se comprenant par l'absence de cisaillement de la mousse.

Pour la rhéologie, la donnée brute est la contrainte de cisaillement en fonction de la déformation, ou du temps puisqu'on travaille à taux de cisaillement appliqués constants. La figure 5.41 montre ces données pour les mêmes mesures que celles de DWS de la figure 5.40.

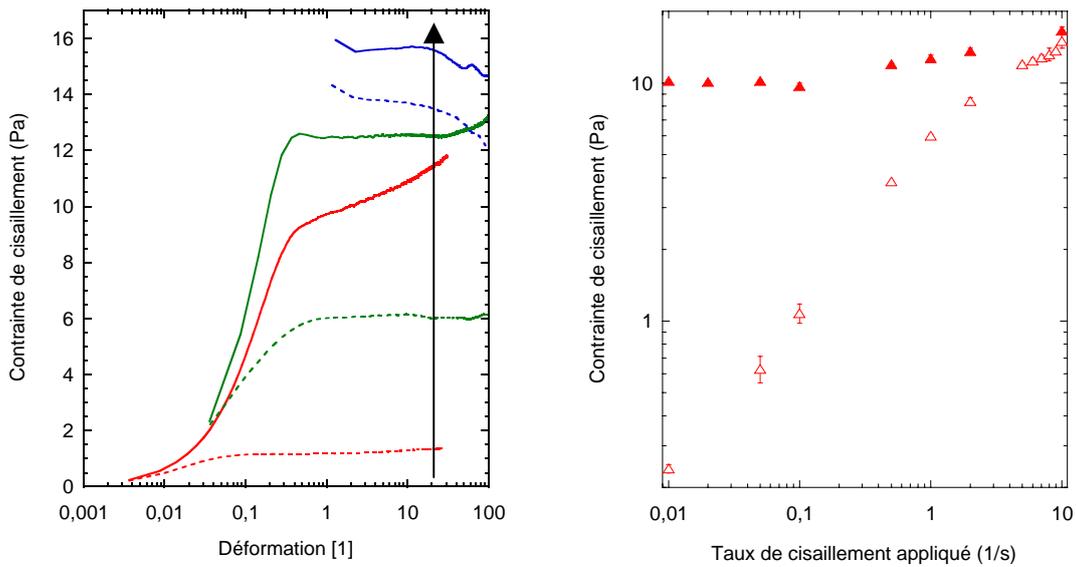


Figure 5.41 : même légende qu'en figure 5.40 : exemples de données brutes et ensemble des contraintes de cisaillement, relevées sur les plateaux en déformation, en fonction des taux de cisaillement appliqués

L'allure des courbes de rhéologie est très proche quelle que soit la rugosité du plan utilisé (lisse ou rugueux), la contrainte de cisaillement atteignant toujours un plateau après un certain temps ou déformation. Les valeurs obtenues sont par contre dépendantes de ces conditions de rugosité. Les courbes à grands taux de cisaillement appliqués sont moins bien définies puisque la résolution temporelle (0,2 s) ne permet pas de décrire la montée initiale. Cependant, un plateau apparaît tout de même. Le graphique donnant les valeurs sur ces plateaux en fonction du taux de cisaillement appliqué montre qu'elles sont significativement répétables. Il s'agit de courbes d'écoulement construites point par point, qui se différencient beaucoup en fonction de la rugosité du plan. Elles ressemblent à celles obtenues avec un balayage du taux de cisaillement appliqué sur une seule mousse, bien qu'une valeur semblant constante soit mieux observée aux faibles taux de cisaillement appliqués pour le plan rugueux, qui pourrait correspondre au plateau de DWS. Pour le plan lisse, le plateau de  $1/T$  correspond plus clairement à un régime particulier de la courbe d'écoulement. Et ce régime doit certainement représenter du glissement, puisque  $1/T$  garde la valeur pour une mousse au repos, n'étant alors soumise qu'au mûrissement. Pour s'en convaincre, je vais adopter une méthodologie d'interprétation des données brutes, détaillée par la suite. Mais la première possibilité est de concevoir un moyen de qualifier l'écoulement en terme de profil de vitesses. Comme ce n'est pas possible en volume, je trace simplement à l'encre un trait vertical sur la surface extérieure de la mousse, reliant le cône et le plan. Des photographies sont prises à intervalle régulier pendant le cisaillement, pour les deux rugosités de plan –figure 5.42 a) à f)–

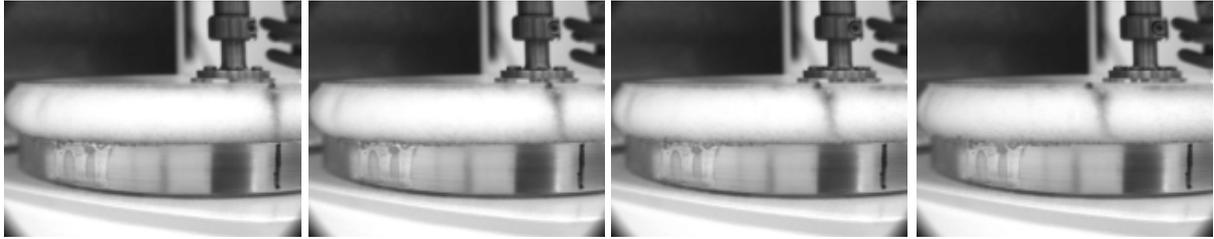


Figure 5.42 a) : mousse de SDS à  $\varepsilon = 0,15$  cisailée à  $0,5 \text{ s}^{-1}$  sur un plan rugueux, une image par seconde

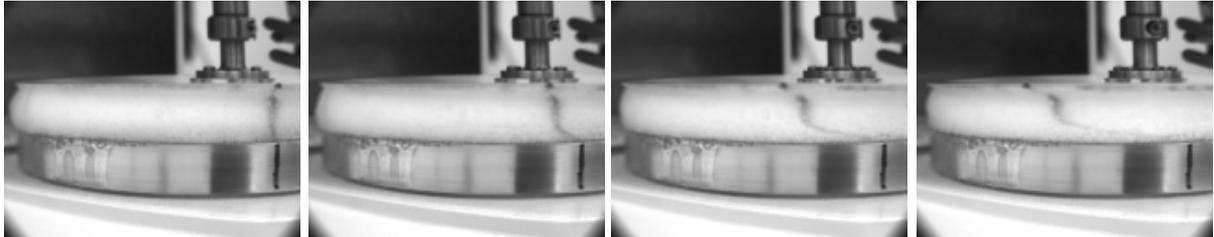


Figure 5.42 b) : mousse de SDS à  $\varepsilon = 0,15$  cisailée à  $1 \text{ s}^{-1}$  sur un plan rugueux, une image par seconde

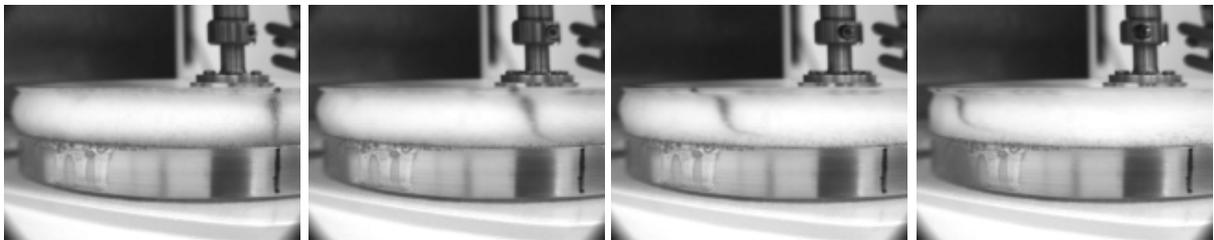


Figure 5.42 c) : mousse de SDS à  $\varepsilon = 0,15$  cisailée à  $2 \text{ s}^{-1}$  sur un plan rugueux, une image par seconde

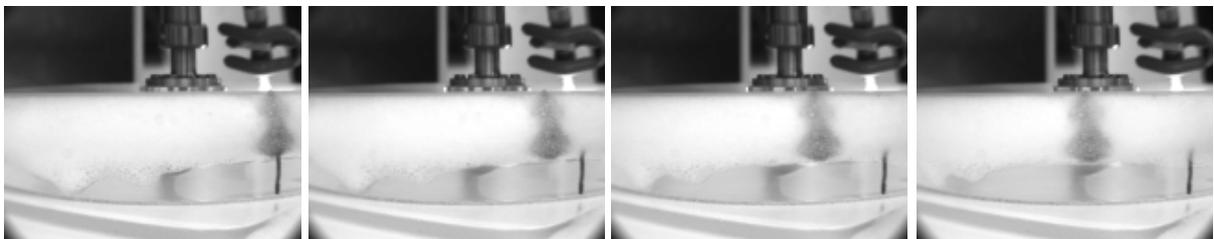


Figure 5.42 d) : mousse de SDS à  $\varepsilon = 0,15$  cisailée à  $0,5 \text{ s}^{-1}$  sur un plan lisse, une image par seconde

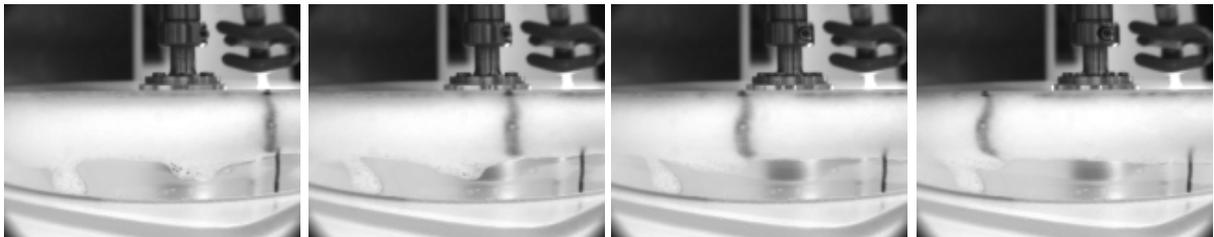


Figure 5.42 e) : mousse de SDS à  $\varepsilon = 0,15$  cisailée à  $1 \text{ s}^{-1}$  sur un plan lisse, une image par seconde

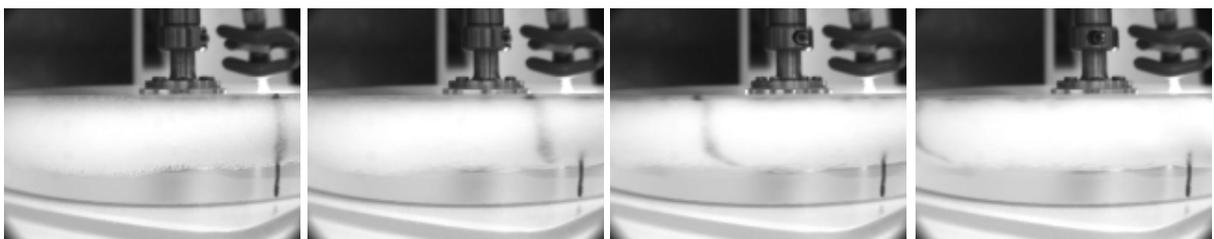


Figure 5.42 f) : mousse de SDS à  $\varepsilon = 0,15$  cisailée à  $2 \text{ s}^{-1}$  sur un plan lisse, une image par seconde

Ces photographies peuvent illustrer les différences obtenues par les mesures. Pour le plan rugueux, le trait vertical se penche plus en fonction du taux de cisaillement appliqué, montrant qu'un profil de vitesses est créé, cependant jamais sur la totalité de l'entrefer. Proche du cône, le trait reste en effet vertical. Ainsi, en tout cas pour cette couche de bulles extérieure, il y a bien un cisaillement mais celui-ci semble localisé à proximité du plan. Notons que la hauteur cisailée ne dépend pas du taux de cisaillement appliqué sur toute la gamme étudiée. Malgré tout, nous verrons que les valeurs au seuil d'écoulement sont correctes, entre autres, ce qui permet d'être confiant sur la validité du cisaillement en volume. Pour le plan lisse, le trait vertical se translate jusqu'à un taux de cisaillement appliqué de  $1 \text{ s}^{-1}$ , à partir duquel il commence à se pencher, tout en ne s'étirant pas depuis le point initial sur le plan, ce qui traduit un régime mixte de cisaillement et glissement. Les mesures dans ces conditions peuvent donc être interprétées par un régime de glissement suivi par ce régime mixte, ce qui explique pourquoi les courbes pour le plan lisse ne rattrapent pas complètement celles pour le plan rugueux à partir du moment où il y a cisaillement.

Ma méthodologie de traitement de ces données va donc être définie comme suit :

### **1) Quantifier le régime de glissement et le comparer à la littérature**

Avec la DWS, il s'agit juste de mesurer l'étendue du plateau sur laquelle  $1/T$  est uniquement dû au mûrissement. Avec la rhéologie, je trace les contraintes sur cette gamme de taux de cisaillement et détermine la loi de puissance les décrivant. Je compare mes résultats à ceux de Denkov et al.<sup>[1]</sup>, qui ont montré que des exposants de  $2/3$  –résultat classique du modèle de Bretherton<sup>[1]</sup>– ou de  $1/2$  peuvent être trouvés, selon que les interfaces sont mobiles ou rigides respectivement, les écoulements en paroi ayant alors lieu dans les bords de Plateau ou dans les films minces respectivement. Denkov et al.<sup>[1]</sup> font également des prédictions quantitatives pour le facteur de ces lois, sur lequel je reviendrai plus tard puisqu'il dépend du type d'interface considéré. Dans l'exemple présent du SDS à  $\varepsilon = 0,15$  je trouve sur la figure 5.38 un exposant de 0,72 et sur la figure 5.41 un exposant de 0,69. Ces résultats sont en bon accord avec le cas des interfaces mobiles, attendu pour le SDS (cf. IV). Cela confirme que l'utilisation d'un plan lisse permet bien de glisser uniquement.

### **2) Mesurer le seuil d'écoulement avec les courbes d'écoulement**

Avant de pouvoir quantifier le régime d'écoulement, il est important d'en trouver le seuil.

Reprenons pour l'exemple la figure 5.41 où l'on va délimiter les régimes par des lois de puissance dont on détermine les intersections, à l'image de ce qui est fait en figure 5.10. J'illustre cette démarche mathématique par des constructions géométriques sur la figure 5.43.

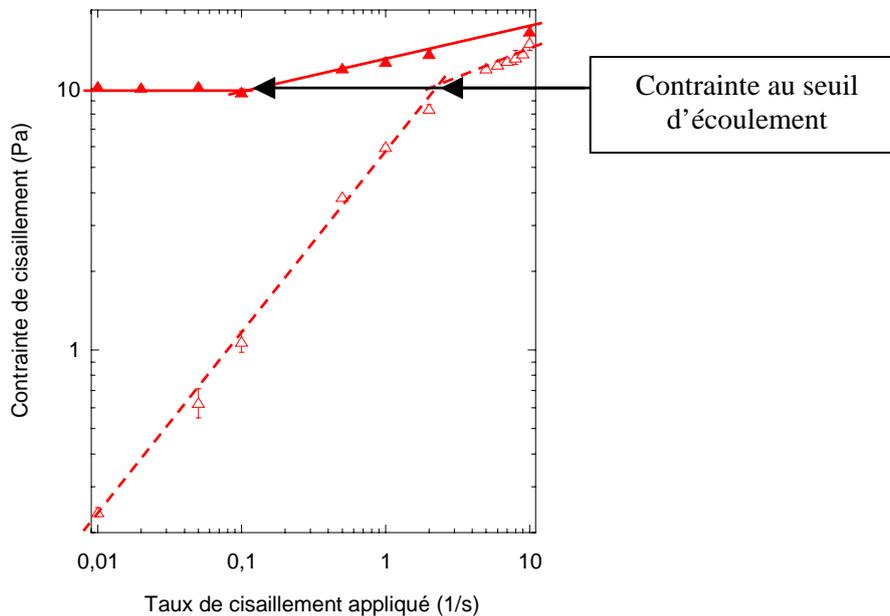


Figure 5.43 : contrainte au seuil d'écoulement déterminée graphiquement sur la figure 5.41 (même légende), les lignes n'étant pas ici des ajustements mathématiques, mais de simples constructions pour illustrer la démarche

Ce résultat est important. En fait, quelles que soient les conditions de rugosité du plan, la contrainte au seuil d'écoulement  $\tau_y$  est identique. Elle vaut 10 Pa dans le cas présent.

### 3) Analyser la courbe d'écoulement au delà du seuil pour le régime mixte

Pour comprendre la courbe d'écoulement lorsque le plan est lisse, je vais utiliser la courbe de DWS associée, en prenant comme référence la courbe de DWS trouvée pour un plan rugueux. Un modèle pour  $1/T_{cis}$  en fonction du taux de cisaillement appliqué existe, calculé par Wu et al.<sup>[1]</sup> pour une géométrie de Couette plan et un profil de vitesses idéalement linéaire. Notons que Gopal et Durian<sup>[1]</sup> l'ont repris avec succès dans une géométrie de Couette cylindrique. Il s'écrit :

$$T_{cis} = \frac{\sqrt{30}}{k_0 \cdot l^* \dot{\gamma}} \quad (5.19)$$

où  $k_0$  est le vecteur d'onde de la source lumineuse (cf. III.C.4.f).

Pour interpréter les courbes de DWS l'une par rapport à l'autre, je considère le sens physique de  $T_{cis}$ , étant la moyenne temporelle de la période entre réarrangements dus au cisaillement.

Une décorrélation aura lieu pour le temps le plus court entre réarrangements successifs, donc quelles que soient les conditions de cisaillement, homogène ou hétérogène, dans l'échantillon. La DWS ne distingue pas l'étendue de la zone cisailée mais doit en revanche donner une mesure représentative du taux de cisaillement réel dans la partie de la mousse concernée par le cisaillement. À partir de cette hypothèse, je peux mesurer le taux de cisaillement réel dans le régime mixte obtenu avec le plan lisse en considérant la courbe de DWS avec le plan rugueux comme "idéale". Un exemple est donné en figure 5.44, qui reprend la figure 5.40.

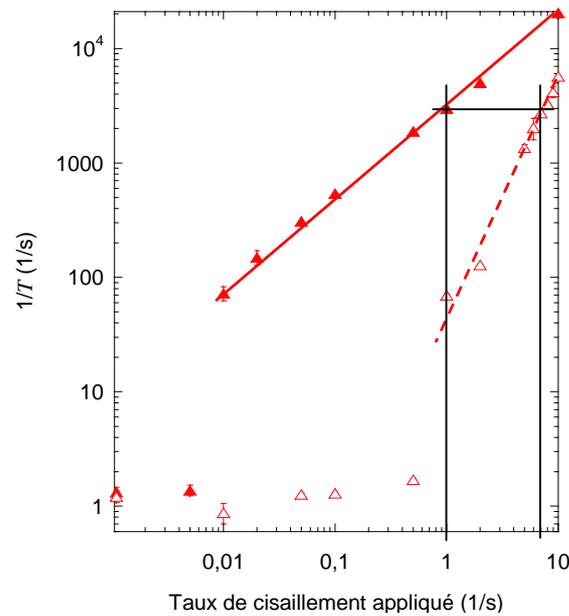


Figure 5.44 : illustration de la mesure des taux de cisaillement réels par comparaison des courbes de DWS (même légende qu'en figure 5.40)

Graphiquement, des lois de puissance sont ajustées sur les courbes, et à chaque taux de cisaillement appliqué de la courbe pour le plan lisse on fait correspondre le taux de cisaillement réel (ou "idéal") de la courbe pour le plan rugueux. Dans l'exemple de la figure 5.44, un taux de cisaillement appliqué de  $7 \text{ s}^{-1}$  donne un taux de cisaillement réel de  $1 \text{ s}^{-1}$ . Notons qu'il est également possible de calculer mathématiquement le taux de cisaillement réel en utilisant les équations des lois de puissance. Ensuite, on remplace les taux de cisaillement appliqués par les réels dans la courbe de rhéologie avec le plan lisse. Sur la figure 5.45, je trace la partie des courbes de rhéologie au delà du seuil d'écoulement, c'est-à-dire entre  $0,1$  et  $10 \text{ s}^{-1}$ . L'utilisation du taux de cisaillement réel a pour effet de confondre cette partie pour les deux rugosités de plan utilisées. Ce résultat signifie que les contraintes mesurées au delà du seuil sont représentatives des mêmes taux de cisaillement, ce qui veut dire qu'à une contrainte correspond un seul taux de cisaillement, quelle que soit la rugosité du plan.

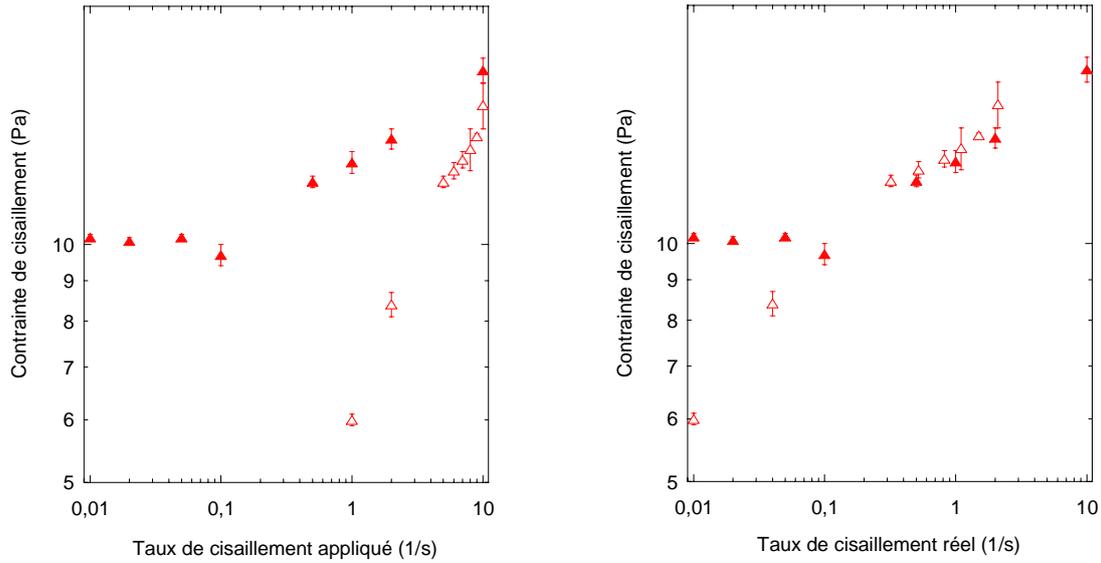


Figure 5.45 : passage des taux de cisaillement appliqués aux réels, déduits des résultats de DWS, pour la courbe d'écoulement obtenue avec le plan lisse (même légende qu'en figure 5.41)

En d'autres termes, les mousses sont cisillées de la même manière, homogène ou hétérogène, dès lors que le seuil d'écoulement est franchi. Cette superposition possible valide l'hypothèse formulée sur le temps caractéristique  $T_{cis}$  de DWS, bien représentatif d'un cisaillement réel.

#### 4) Quantifier le régime de cisaillement et le comparer à la littérature

Une fois les taux de cisaillement réels utilisés, la courbe d'écoulement au dessus du seuil ne dépend plus de la rugosité des outillages. Pour la quantifier dans ce domaine, je trace la courbe d'écoulement visqueuse, c'est-à-dire la contrainte moins la contrainte au seuil d'écoulement (contrainte visqueuse,  $\tau_v$ ) en fonction du taux de cisaillement. Les contraintes au seuil d'écoulement étant les mêmes avec les deux rugosités utilisées, les courbes restent confondues. La figure 5.46 montre le cas présent du SDS à  $\varepsilon = 0,15$ . Pour pouvoir comparer les résultats plus facilement avec ceux de Schwartz et Princen<sup>[1]</sup> et Princen<sup>[1]</sup>, je trace aussi  $\tau_v$  normalisée par  $\sigma/R$  en fonction du nombre capillaire  $Ca$ . Ils trouvent des lois de puissance (lois d'Herschel-Bulkley), respectivement théoriquement :

$$\tau_v = \tau - \tau_y = C(\phi)(\sigma/R).Ca^{2/3} \quad (5.20)$$

et expérimentalement :

$$\tau_v = \tau - \tau_y = 32(\phi - 0,73)(\sigma/R).Ca^{1/2} \quad (5.21)$$

où  $C(\phi)$  est de l'ordre de l'unité et  $Ca = \mu.R.\dot{\gamma} / \sigma$ , le rayon  $R$  expérimental est  $R_{32}$ .

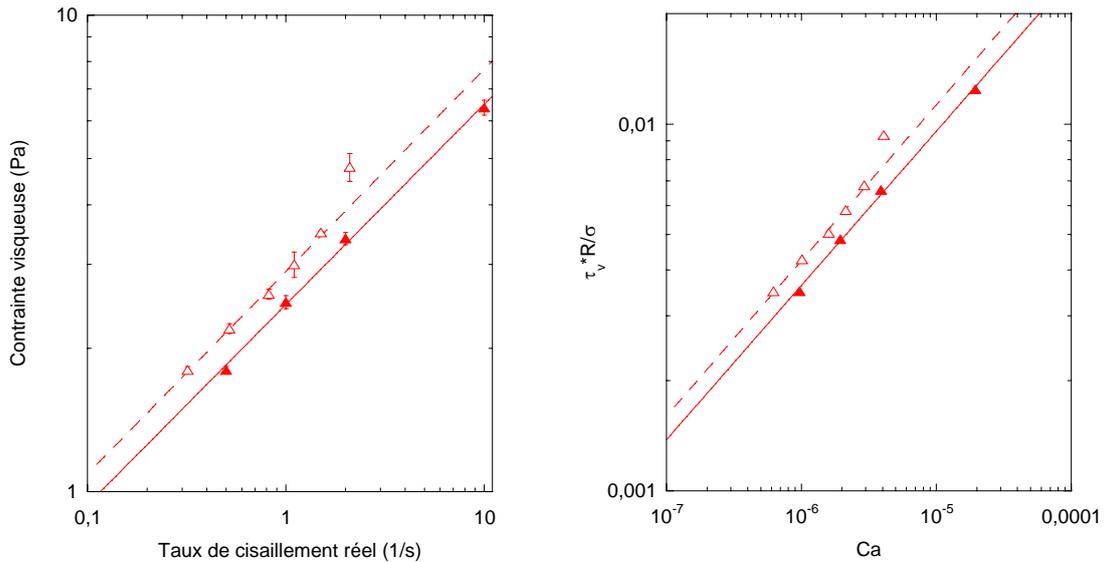


Figure 5.46 : à gauche contrainte visqueuse en fonction du taux de cisaillement réel, et à droite contrainte visqueuse normalisée par  $\sigma/R$  en fonction du nombre capillaire  $Ca$  (même légende qu'en figure 5.40)

Je compare aussi systématiquement mes résultats à ceux de Denkov et al.<sup>[1]</sup>, et à ceux d'autres auteurs ponctuellement. Pour le SDS à  $\varepsilon = 0,15$  la loi de puissance trouvée est :

$\tau_v = (1,35 \pm 0,15) \cdot (\sigma/R) \cdot Ca^{0,42}$  quand (5.21) donne  $\tau_v = 3,84 \cdot (\sigma/R) \cdot Ca^{0,5}$ . L'exposant trouvé est donc proche de celui déterminé expérimentalement par Princen<sup>[1]</sup> mais les facteurs sont en revanche différents. Comparé à celui trouvé par Denkov et al.<sup>[1]</sup> pour cette solution, l'exposant est identique au mien. Par contre, ils utilisent  $\varepsilon = 0,1$  donc les facteurs ne sont pas comparables. Bécu et al.<sup>[1]</sup>, sur des émulsions de SDS à  $\varepsilon = 0,27$  pour lesquelles ils mesurent précisément les profils de vitesses, trouvent un exposant de 0,45. Leur facteur de 0,4 n'est de même pas comparable au mien mais il va dans le bon sens puisqu'il est inférieur.

### V.D.2. Effet du tensioactif utilisé

Comme en rhéologie linéaire, le SDS est comparé à la caséine, mais seulement pour la fraction volumique de liquide  $\varepsilon = 0,15$ . Je vais suivre pour cela la méthodologie présentée dans la partie précédente. Mais tout d'abord, il me faut présenter les résultats bruts de DWS et de rhéologie mesurés point par point. La figure 5.47 montre ces courbes pour la caséine avec les plans rugueux et lisse. Si les courbes de DWS sont proches de celles du SDS, celles de rhéologie sont différentes au delà du seuil d'écoulement. Avec le plan lisse, l'exposant de la loi de puissance augmente alors qu'il diminuait pour le SDS.

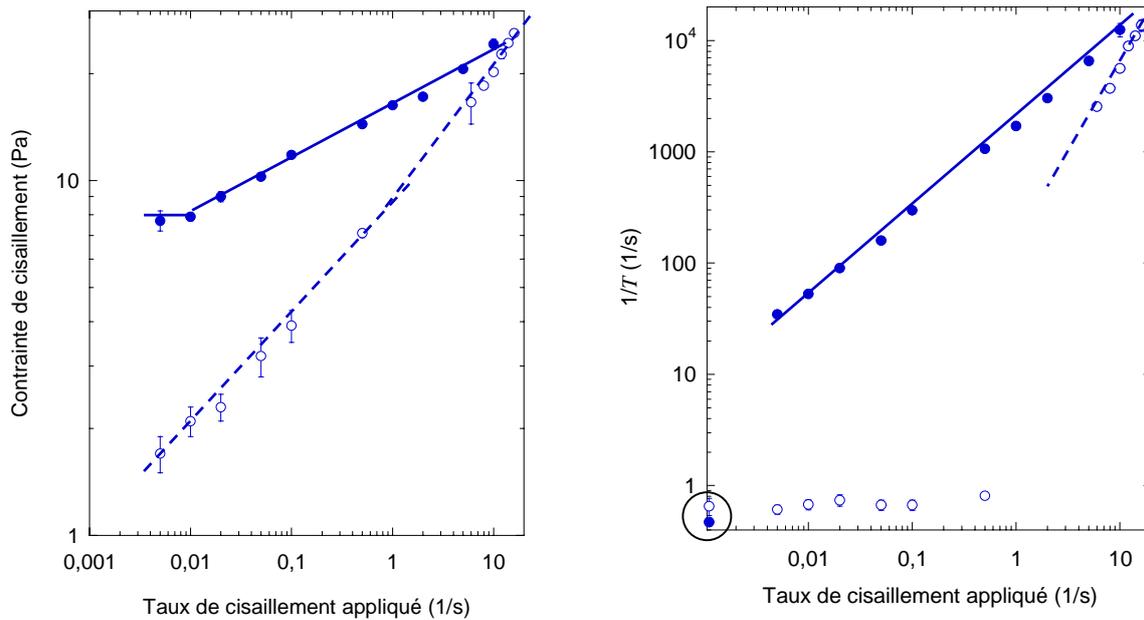


Figure 5.47 : pour des mousses de caséine à  $\varepsilon = 0,15$  : à gauche courbes d'écoulement avec plan rugueux (ronds pleins) ou lisse (ronds vides), à droite inverse du temps de décroissance  $T$  en fonction du taux de cisaillement appliqué avec plan rugueux ou lisse (mêmes symboles), les points encerclés étant obtenus au repos, c'est-à-dire dans la géométrie sans application de cisaillement

Avec le plan rugueux, une valeur constante aux faibles cisaillements est moins évidente que pour le SDS, et au delà du seuil une augmentation plus importante est observée ici. L'allure de cette courbe est également différente de celle présentée en figure 5.38, obtenue par balayage des taux de cisaillement avec une seule mousse de caséine sur un plan rugueux. Pour la première étape de l'interprétation, comparons ces courbes en figure 5.48.

### 1) Quantifier le régime de glissement et le comparer à la littérature

Sur cette figure 5.48, on peut voir que la courbe de la figure 5.38 est plus proche des résultats point par point avec le plan lisse, alors qu'elle a été obtenue avec un plan rugueux. Il est donc possible que la courbe d'écoulement de la caséine présentée en figure 5.38 soit mesurée en présence de glissement, si ce n'est pour du glissement pur. Pour s'en assurer, calculons maintenant les exposants des lois de puissance pour les deux courbes supposées glissantes. La courbe point par point donne un exposant de 0,31 et la courbe en balayage en donne un de 0,28. Ces valeurs voisines confirment bien l'observation d'un même régime, celui de glissement. Quantitativement, la comparaison aux résultats théoriques de Denkov et al.<sup>[1]</sup> est surprenante puisqu'ils prévoient un exposant minimal de 0,5 pour des interfaces rigides.

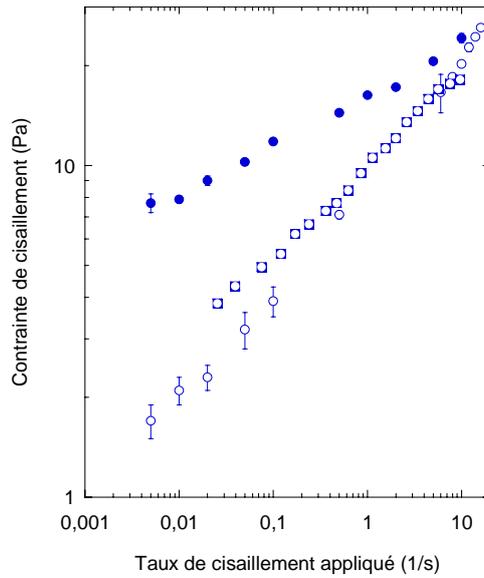


Figure 5.48 : pour des mousses de caséine à  $\varepsilon = 0,15$  : courbes d'écoulement point par point de la figure 5.47 (mêmes symboles) superposées avec un balayage sur un plan rugueux de la figure 5.38 (ronds dans carrés)

Afin de connaître également les facteurs des lois de puissance, j'isole en figure 5.49 les parties des courbes donnant du glissement pur avec les deux mousses de tensioactifs à  $\varepsilon = 0,15$ . Puis, je trace la contrainte de cisaillement (en paroi : notée  $\tau_w$ ) normalisée par  $\sigma/R$  en fonction d'un autre nombre capillaire  $Ca^* = \mu.V_0/\sigma$ , où  $V_0$  est la vitesse linéaire de la mousse sur le plan fixe. Dans mes expériences, la mousse est entraînée par un cône donc cette vitesse linéaire dépend de son rayon. Je la calcule pour la moitié du rayon du cône de façon à obtenir la valeur moyenne, cet emplacement étant de plus celui choisi pour les mesures de DWS.

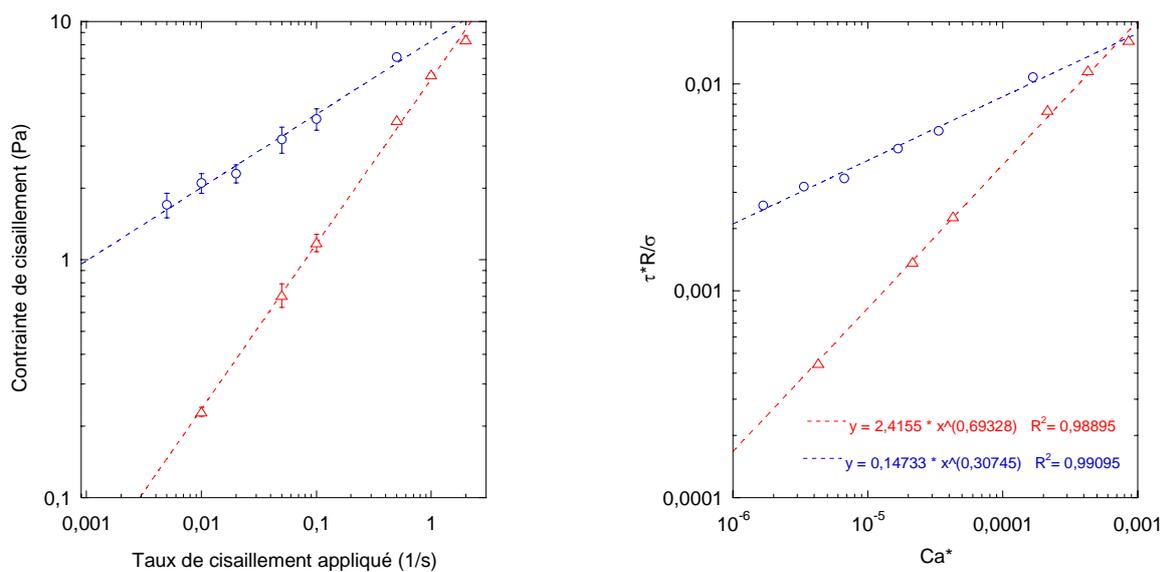


Figure 5.49 : pour des mousses à  $\varepsilon = 0,15$  : à gauche courbes d'écoulement pour le glissement sur un plan lisse de la caséine (ronds vides) et le SDS (triangles vides), à droite normalisation et ajustement par loi de puissance

Dans un premier article de Denkov et al.<sup>[1]</sup>, des simulations numériques comparées aux expériences permettent de quantifier le régime de glissement pour des mousses bidimensionnelles et tridimensionnelles, et pour les interfaces mobiles et rigides. Dans un second, Denkov et al.<sup>[2]</sup> poussent leurs calculs pour les interfaces rigides, en regardant la friction dans les films uniquement. Ils ne donnent pour l'instant qu'une formulation complète pour des mousses bidimensionnelles, qui ne représentent pas exactement mon problème. Je vais donc uniquement présenter les expressions calculées dans la première référence, pour une mousse tridimensionnelle. Pour les interfaces rigides, la contrainte en paroi est :

$$\tau_w = 4,6 \frac{(0,511 - 0,731 \cdot \phi)}{(1 - 5,12 \cdot \phi + 4,03 \cdot \phi^2)} (\sigma / R_{32}) (Ca^*)^{1/2} \quad (5.22)$$

tandis que pour les interfaces mobiles, elle vaut :

$$\tau_w = 11,7 \sqrt{1 - 3,2 \left( \frac{\phi}{1 - \phi} + 7,7 \right)^{-1/2}} (\sigma / R_{32}) (Ca^*)^{2/3} \quad (5.23)$$

La dépendance en  $\phi$  sous la racine est due à Princen<sup>[1]</sup>, et représente la fraction surfacique de paroi en contact avec les films minces de la mousse, valable pour  $\phi < 0,975$ . En calculant les facteurs pour  $\phi = 0,85$  dans (5.22) et (5.23), j'obtiens respectivement 1,15 et 4,13 pour les interfaces rigides et mobiles. Comparés à ceux obtenus par ajustement de mes données par des lois de puissance sur la figure 5.49, le premier est très éloigné et le second relativement proche. Les résultats pour les interfaces rigides sont donc très différents, non seulement pour l'exposant mais aussi pour le facteur. Dans la suite, la variation de la fraction volumique de liquide permettra de mieux vérifier ces expressions puisque plus de points seront mesurés.

## 2) Mesurer le seuil d'écoulement avec les courbes d'écoulement

Sur la figure 5.47, la contrainte au seuil d'écoulement de la mousse de caséine à  $\varepsilon = 0,15$  vaut  $8 \text{ Pa}$ , déterminée pour le plan rugueux. Vu le peu de points dans la gamme  $0,5$  à  $6 \text{ s}^{-1}$  pour le plan lisse, il serait faux de généraliser aux deux rugosités cette valeur, bien que l'intersection des deux régimes en soit proche. Ce manque de points ne permet pas non plus de déterminer jusqu'à quel taux de cisaillement appliqué le temps de DWS vaut celui au repos. Par contre, sur le plan rugueux, il est clair que la caséine est sensible au cisaillement dès  $0,01 \text{ s}^{-1}$  alors que le SDS ne l'est qu'à partir de  $0,1 \text{ s}^{-1}$ . Pourtant,  $1/T$  du SDS est environ 2 fois plus grand que celui de la caséine, quelle que soit l'origine des réarrangements : mûrissement ou cisaillement.

#### 4) Quantifier le régime de cisaillement et le comparer à la littérature

La séquence 3) n'est pas reprise ici. En appliquant la procédure de cette séquence, à partir des courbes de DWS et de la courbe de rhéologie sur plan lisse, je trace sur la figure 5.50 le comparatif du SDS et de la caséine à  $\varepsilon = 0,15$  pour les deux rugosités.

Comme pour le SDS, le premier résultat est la bonne superposition des courbes de la contrainte visqueuse en fonction du taux de cisaillement réel pour les deux rugosités.

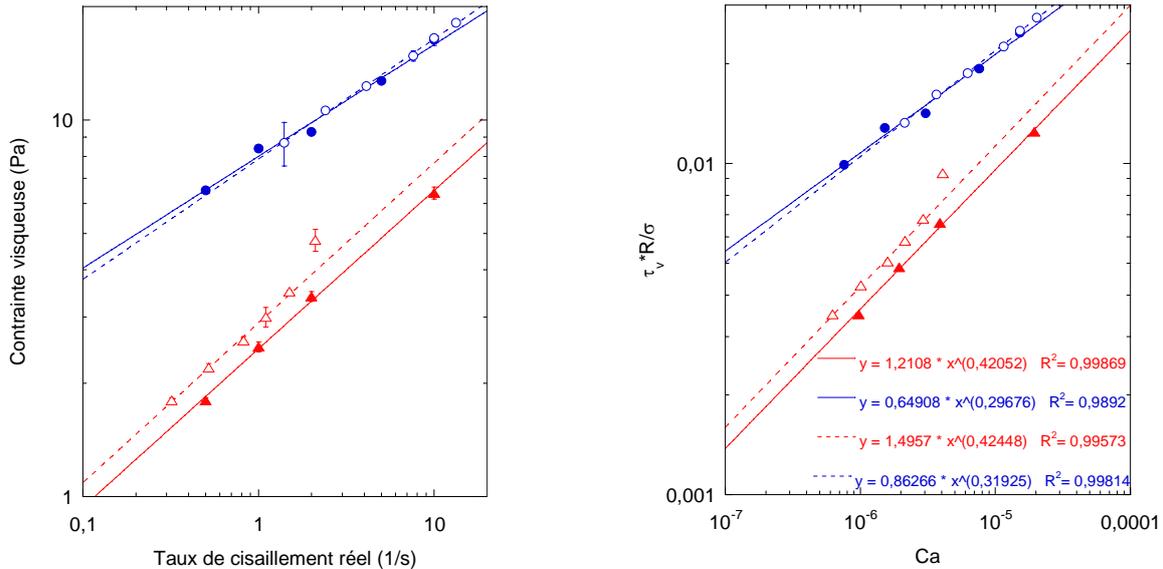


Figure 5.50 : pour des mousses à  $\varepsilon = 0,15$  : à gauche contrainte visqueuse en fonction du taux de cisaillement réel, à droite contrainte visqueuse normalisée par  $\sigma/R$  en fonction de  $Ca$ , ajustée par une loi de puissance, pour la caséine (ronds) et le SDS (triangles) sur un plan rugueux (symboles pleins) ou lisse (symboles vides)

Le second résultat est la loi de puissance trouvée avec les normalisations. L'exposant vaut  $0,31 \pm 0,01$  ce qui est différent du 0,42 trouvé pour le SDS. Cela signifie bien que cette grandeur est également sensible au type des interfaces. Cependant, Denkov et al.<sup>[1]</sup> trouvent un exposant légèrement inférieur pour le cas rigide, de  $0,25 \pm 0,02$ . Comme la comparaison des facteurs n'est pas possible à cette fraction volumique de liquide, voyons que qualitativement la courbe normalisée pour les interfaces rigides est au dessus de celle pour les interfaces mobiles, ce que Denkov et al.<sup>[1]</sup> et Bécu et al.<sup>[1]</sup> observent également.

### V.D.3. Effet de la fraction volumique de liquide

#### V.D.3.a. Cas des interfaces mobiles

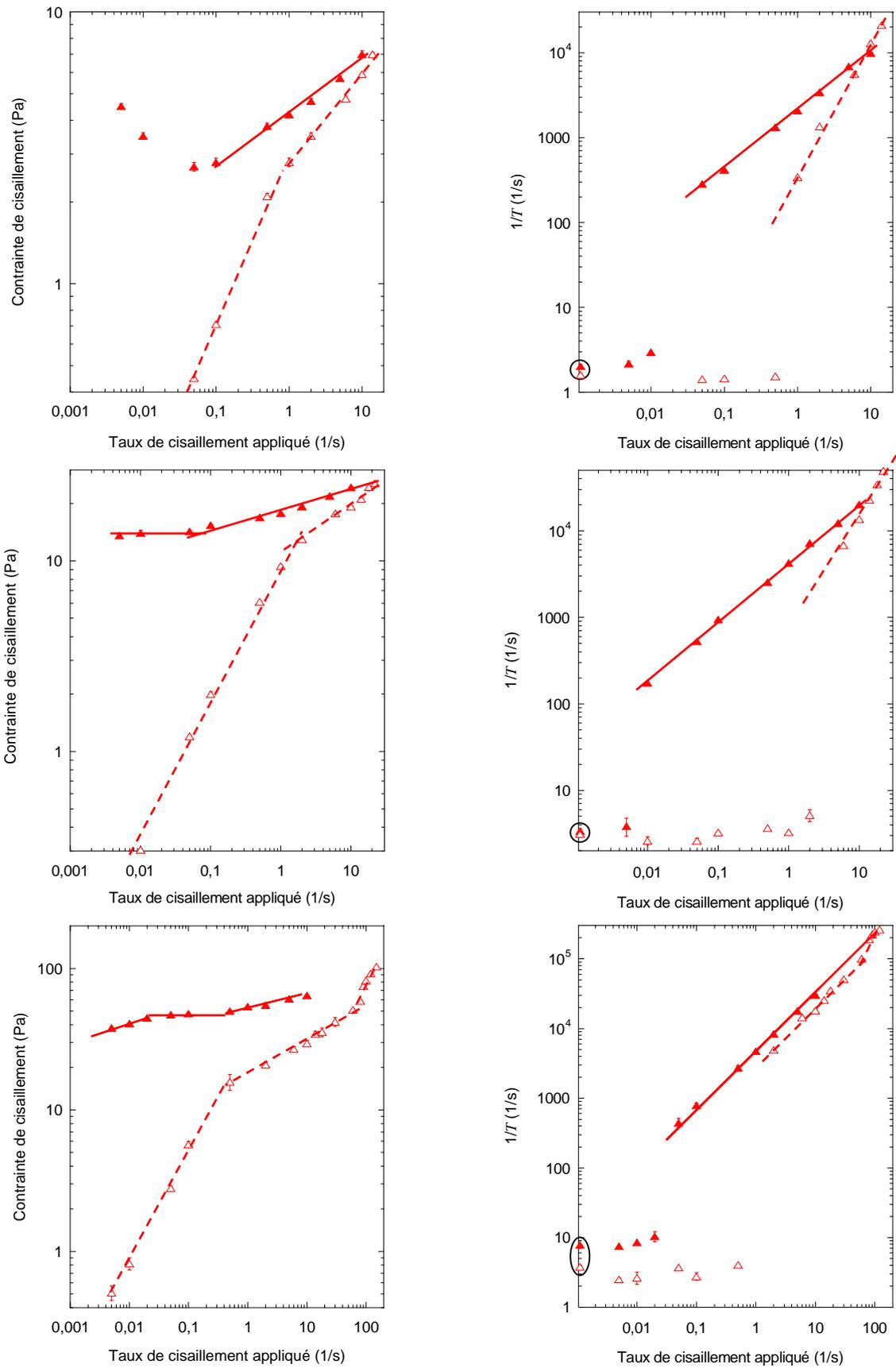


Figure 5.51 : à gauche courbes d'écoulement et à droite courbes de DWS, de mousses de SDS sur un plan rugueux (triangles pleins) ou lisse (triangles vides), de haut en bas pour  $\varepsilon = 0,2$  ;  $0,1$  et  $0,05$

Sur les figures 5.51, examinons tout d'abord les courbes de DWS pour des mousses de SDS. La première constatation est que  $1/T$  au repos varie relativement peu, valant environ 2 ; 1,5 ; 3 et 3,5  $s^{-1}$  pour  $\varepsilon = 0,2$  ; 0,15 ; 0,1 et 0,05 respectivement. La tendance est cependant à la hausse, ce qui signifie qu'il y a d'autant plus de réarrangements dus au mûrissement que la mousse est sèche. La seconde constatation est que la transition entre glissement et cisaillement sur un plan lisse semble invariablement située autour d'un taux de cisaillement appliqué de 1  $s^{-1}$ . Pour un cisaillement homogène, cette transition devrait suivre  $1/T$  au repos puisque c'est cette valeur qu'il faut dépasser pour réarranger par cisaillement. Il serait intéressant d'avoir plus de points entre 0,5 et 3  $s^{-1}$  pour confirmer ou infirmer cette corrélation. De même, le passage de mûrissement à cisaillement sur un plan rugueux se situe toujours entre des taux de cisaillement appliqués de 0,01 et 0,05  $s^{-1}$ . Ces valeurs ne correspondent pas forcément aux inflexions des courbes de rhéologie. Enfin, les courbes de DWS pour les deux rugosités se rejoignent aux grands taux de cisaillement appliqués, comme celles de rhéologie, ce qui n'était pas le cas pour le SDS à  $\varepsilon = 0,15$ . Concernant les courbes de rhéologie, elles présentent des comportements différents pour les fractions volumiques de liquide extrêmes. En effet, à  $\varepsilon = 0,2$  la partie aux faibles cisaillements est décroissante sur le plan rugueux et à  $\varepsilon = 0,05$  un régime intermédiaire est présent entre le glissement pur et le cisaillement au delà du seuil. Pourtant, de manière générale, les contraintes au seuil d'écoulement se valent bien quelle que soit la rugosité employée pour le plan.

### 1) Quantifier le régime de glissement et le comparer à la littérature

La figure 5.52 présente les résultats obtenus dans la partie glissement pur avec le plan lisse pour le SDS à  $\varepsilon = 0,2$  ; 0,15 ; 0,1 et 0,05. Bien que l'exposant des lois de puissance trouvées ne soit pas constant en fonction de  $\varepsilon$ , sa variation est minime comparée à celle du facteur. Un exposant moyen vaudrait 0,69 ( $\pm 0,07$ ) ce qui est en bon accord avec le régime de 2/3 prévu pour les interfaces mobiles. Sur la figure 5.53, je trace les facteurs des lois de puissance en fonction de  $\varepsilon$ , pour les exposants trouvés ainsi que pour un exposant unique forcé à 2/3, donnant des coefficients de corrélation proches. Je les compare à la dépendance prévue par Denkov et al.<sup>[1]</sup> pour les interfaces mobiles (équation 5.23) et je les ajuste par la forme trouvée dans la partie précédente pour  $\tau_y$ , c'est-à-dire par l'équation (5.9) (cf. V.B.2.g). Tout d'abord, il est clair que l'exposant joue un grand rôle malgré sa faible variation et le facteur peut dramatiquement en dépendre. Pour l'exposant fixé à 2/3, l'évolution paraît plus continue.

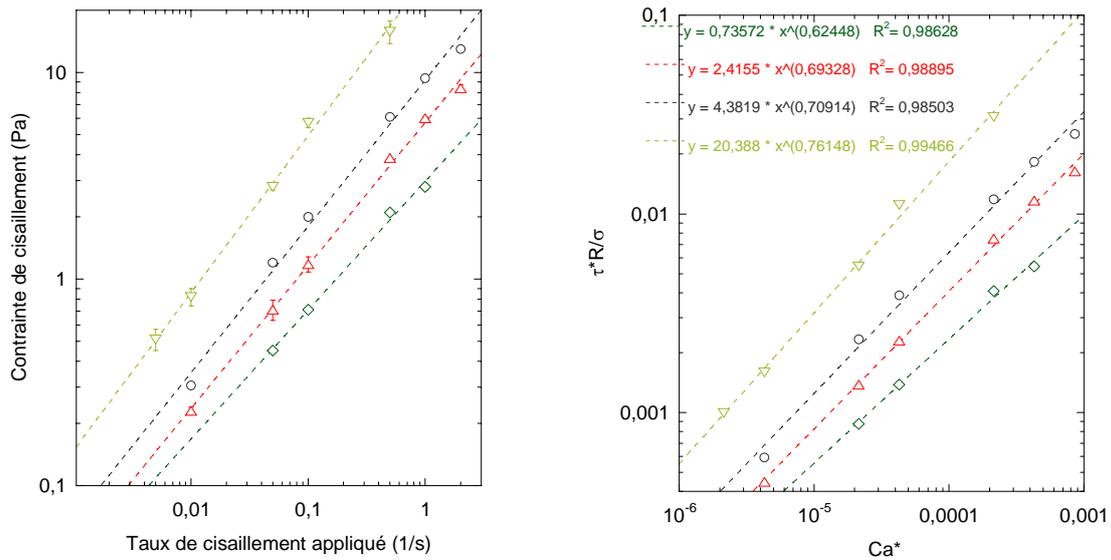


Figure 5.52 : pour des mousses de SDS : à gauche courbes d'écoulement pour le glissement sur un plan lisse, à droite normalisation et ajustement par loi de puissance, pour  $\epsilon = 0,2$  (losanges) ;  $0,15$  (triangles hauts) ;  $0,1$  (ronds) et  $0,05$  (triangles bas)

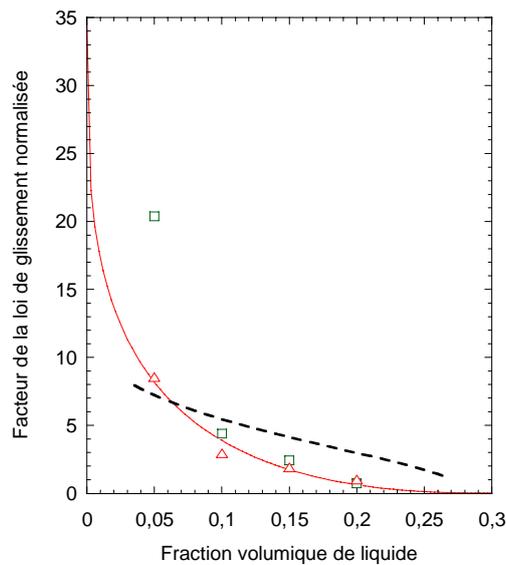


Figure 5.53 : facteur des lois de puissance pour du glissement pur de mousses de SDS sur un plan lisse, en fonction de  $\epsilon$  pour des exposants libres (carrés) et pour des exposants fixés à  $2/3$  (triangles) ; la ligne pointillée représente la dépendance prévue par l'équation (5.23) pour les interfaces mobiles et la ligne continue un ajustement des triangles par l'équation (5.9)

Ensuite, le modèle pour les interfaces mobiles ne permet pas de décrire convenablement les points expérimentaux, respectivement surestimés et sous-estimés aux grandes et petites  $\epsilon$ . Par contre, la forme (5.9) –avec le terme  $\epsilon^{1/3}$  valant expérimentalement  $\epsilon^{0,3}$ – décrit bien les points forcés à l'exposant  $2/3$ . La valeur numérique égalant théoriquement 2 donne ici 1,94. Un facteur nul est atteint pour  $\epsilon = 0,29$ . Enfin, le facteur extrapolé à  $\epsilon = 0$  vaut 34,5.

L'utilisation de la forme (5.9) donne donc des valeurs de paramètres tout à fait semblables à ceux mesurés pour  $\tau_y$  (cf. *V.B.2.h*), avec une augmentation rapide dans la gamme des faibles fractions volumiques de liquide. Si elle est effectivement observée pour  $\tau_y$ , les modèles actuels pour  $\tau_w$  n'en rendent pas vraiment compte et une étude expérimentale sur des mousses bidimensionnelles aux interfaces rigides trouve même une force en paroi décroissante en fonction de  $\varepsilon$  (Terriac et al.<sup>[1]</sup>). De nouvelles mesures sur des mousses plus sèches sont donc nécessaires pour départager les différentes prédictions et faire le lien entre les différentes conditions expérimentales et systèmes.

## **2) Mesurer le seuil d'écoulement avec les courbes d'écoulement**

Sur les courbes de rhéologie des figures 5.43 et 5.51, je relève les contraintes au seuil d'écoulement. Elles valent respectivement 3 ; 10 ; 14 et 45 *Pa* (à 0,5 *Pa* près) pour  $\varepsilon = 0,2$  ; 0,15 ; 0,1 et 0,05. Elles sont toutes légèrement en dessous de celles mesurées par rhéologie oscillatoire (cf. *V.B.2.c*) sauf pour  $\varepsilon = 0,05$ . Ceci confirme les différences observées entre les mesures oscillatoires et continues de la littérature (figure 5.12).

## **3) Analyser la courbe d'écoulement au delà du seuil pour le régime mixte**

L'application de la mesure des taux de cisaillement réels comparativement à la courbe de DWS "idéale" sur un plan rugueux pose un problème pour certaines courbes. Sur la figure 5.51, nous voyons en effet que des courbes de DWS se croisent aux grands cisaillements. Si j'utilise ces courbes au delà du croisement, je trouve donc un taux de cisaillement réel supérieur au taux de cisaillement appliqué, a priori non physique. En regardant les points après ce croisement pour la rhéologie, on s'aperçoit qu'ils se confondent. Cela signifie que le taux de cisaillement appliqué sur le plan lisse vaut alors celui appliqué sur le plan rugueux. Pour ces points, je prends donc des taux cisaillement réels égaux aux taux de cisaillement appliqués, en considérant de fait que les points de DWS sont confondus après leur croisement. Reste le cas à  $\varepsilon = 0,05$ . Des courbes de DWS il est évident que les  $1/T$  sont très proches quelle que soit la rugosité du plan. En revanche, celles de rhéologie sont très éloignées car un régime intermédiaire, ressemblant beaucoup à un deuxième régime de glissement, apparaît avec le plan lisse. Une loi de puissance ajustée sur les points compris entre 2 et 90  $s^{-1}$  donne un exposant de 0,28. Cet exposant est très proche de celui du régime de glissement de la caséine.

Par des simulations numériques sur des films aux interfaces mobiles, Saugey et al.<sup>[1]</sup> montrent que l'exposant décroît continûment de 2/3 à 0,45 avec le nombre capillaire  $Ca^*$ . Cependant, ces auteurs ne relient pas ce comportement à un changement des conditions aux interfaces, mais donnent un nombre capillaire critique de  $10^{-3}$  –qui correspond environ à  $2 s^{-1}$ , taux de cisaillement appliqué pour lequel la transition mûrissement-cisaillement est détectée par DWS sur un plan lisse– Le régime mixte observé se trouve donc au dessus de cette valeur mais, comme la courbe de DWS indique du cisaillement, il ne peut pas être interprété comme du glissement pur, alors que la caséine pouvait l'être. L'égalité des exposants est donc une coïncidence puisque les régimes décrits sont de natures différentes. Pour finir, les points de rhéologie sur le plan lisse, après ce régime mixte, doivent se confondre avec ceux sur le plan rugueux puisque les points de DWS se confondent. Or, l'utilisation de ces points pour calculer la contrainte visqueuse donne une loi de puissance d'exposant supérieur à 1. Peut-être les taux de cisaillement appliqués sur le plan lisse sont trop grands ? Toujours est-il que je n'utiliserai pas les données sur le plan lisse pour cette fraction volumique de liquide où les résultats bruts témoignent de comportements complexes.

#### 4) Quantifier le régime de cisaillement et le comparer à la littérature

Sur la figure 5.54, je trace les résultats obtenus pour les mousses de SDS à  $\varepsilon = 0,2 ; 0,15 ; 0,1$  et 0,05 pour les deux rugosités, sauf pour  $\varepsilon = 0,05$  où seul le plan rugueux est représenté.

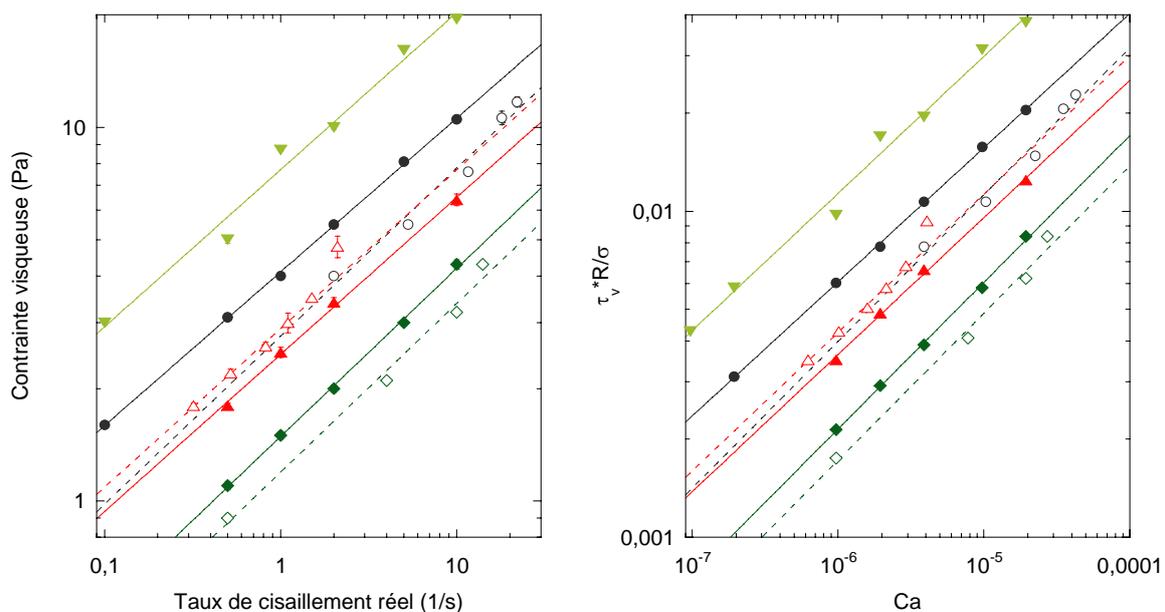


Figure 5.54 : même légende que la figure 5.52 pour la contrainte visqueuse en fonction du taux de cisaillement réel et sa normalisation pour le plan rugueux (symboles pleins) et le plan lisse (symboles vides)

Dans la gamme de fractions volumiques de liquide étudiée, toutes données confondues, l'exposant de la loi de puissance décrivant la contrainte visqueuse ne varie pas significativement et vaut  $0,43 \pm 0,02$ . Il est presque identique à l'exposant expérimental trouvé par Denkov et al.<sup>[1]</sup> pour les interfaces mobiles, et pas très éloigné de celui de Princen<sup>[1]</sup>. Les points obtenus par traitement du taux de cisaillement sur le plan lisse sont très proches de ceux pour le plan rugueux, toutefois de moins en moins proches à mesure que  $\varepsilon$  diminue. Comme pour le régime de glissement, je compare, sur la figure 5.55, les facteurs des lois pour des exposants libres et forcés à 0,43 ou à 0,5 à la description de la dépendance en  $\varepsilon$  donnée par Princen<sup>[1]</sup> pour un exposant 0,5 dans l'équation (5.21), ainsi qu'à l'ajustement par l'équation (5.9) et au point à  $\varepsilon = 0,1$  de Denkov et al.<sup>[1]</sup>.

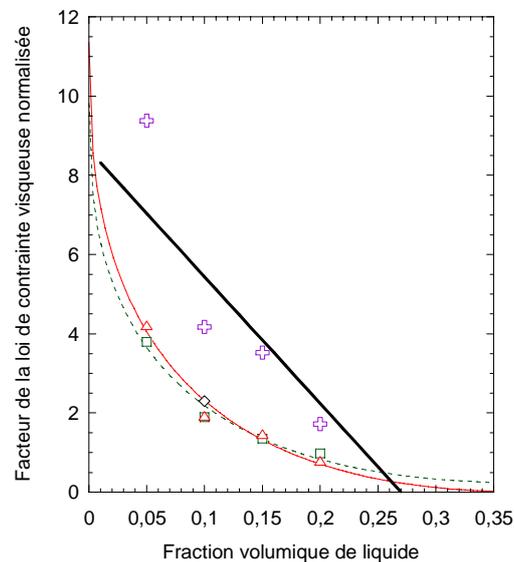


Figure 5.55 : facteur des lois de puissance pour la contrainte visqueuse normalisée de mousses de SDS, moyenné pour les plans rugueux et lisse, en fonction de  $\varepsilon$  pour des exposants libres (carrés), pour des exposants fixés à 0,43 (triangles) et à 0,5 (croix) ; la droite représente la dépendance prévue par l'équation (5.24), les courbes continue et pointillée représentent respectivement des ajustements des triangles et des carrés par l'équation (5.13), le losange représente l'évaluation du facteur expérimental obtenu par Denkov et al.<sup>[1]</sup> pour diverses mousses aux interfaces mobiles de fraction volumique de liquide  $\varepsilon = 0,1$

Encore une fois, la figure 5.55 montre que la valeur de l'exposant joue un grand rôle sur le facteur. Je trouve un exposant proche de celui de Denkov et al.<sup>[1]</sup>, donc nos facteurs sont proches, mais malheureusement pour une seule fraction volumique de liquide comparable, c'est-à-dire  $\varepsilon = 0,1$ . La dépendance en  $\varepsilon$  de l'équation (5.21) n'est pas apte à décrire mes données pour les exposants trouvés. Par contre, avec 0,5 comme exposant, les facteurs s'approchent de l'équation (5.21), même si une description linéaire n'est pas idéale.

L'utilisation de l'équation (5.9) –avec le terme  $\varepsilon^{1/3}$  valant ici expérimentalement  $\varepsilon^{0,38}$ – décrit bien les points forcés à l'exposant 0,43. La valeur numérique égalant théoriquement 2 donne alors 2,11. Le facteur extrapolé à  $\varepsilon = 0$  vaut 11,4. Enfin, un facteur nul est atteint pour  $\varepsilon = 0,36$ . Par contre, cette limite vaut 0,4 pour les facteurs obtenus avec les exposants libres, ce qui semble en peu grand comparé aux valeurs trouvées pour  $\tau_y$  (cf. *V.B.2.h*). Notons finalement qu'aux limites des faibles et grandes  $\varepsilon$  l'équation (5.9) donne des points proches de ceux de l'équation (5.21), ce qui peut être une coïncidence étant donné que les exposants utilisés pour décrire les facteurs sont différents. Ce sera en fait la grande limitation de la vérification des prévisions des autres auteurs. En effet, Princen<sup>[1]</sup> comme Denkov et al.<sup>[1]</sup> se servent de données expérimentales ou de simulations pour déterminer les inconnues numériques de leurs solutions analytiques. Puisque leurs exposants sont constants, ces valeurs numériques ne peuvent être universelles que pour les exposants en question. Or, mes résultats expérimentaux comme d'autres études (Saugey et al.<sup>[1]</sup>, Denkov et al.<sup>[2]</sup>) montrent que les exposants varient en fonction de beaucoup de paramètres.

### *V.D.3.b. Cas des interfaces rigides*

La caséine est un système pertinent pour le cas des interfaces rigides. Seulement, il me fallait trouver un tensioactif permettant d'utiliser le mélangeur turbulent comme moyen de production, afin de parcourir  $\varepsilon$ . Or, la caséine mousse mal sous une fraction volumique de liquide de 0,15 dans cet appareillage. C'est pourquoi je lui ai préféré le GCK. Par manque de temps, les courbes d'écoulement sont réalisées sur une seule mousse par un balayage des taux de cisaillement appliqués, pour chacune des rugosités du plan, sans DWS. La figure 5.56 montre deux exemples comparant des courbes d'écoulement obtenues point par point sur différentes mousses ou par balayage des taux de cisaillement appliqués sur une seule mousse, avec le SDS comme tensioactif. Quelle que soit  $\varepsilon$ , il est clair que les méthodes sont équivalentes pour la quantification des exposants dans les différents régimes. En revanche, le balayage surestime toujours les points mesurés isolément, d'autant plus que la fraction volumique de liquide est grande. L'histoire des déformations joue donc un rôle important dans cette limite, qui pourrait expliquer que mes points sur les figures 5.53 et 5.55 soient systématiquement sous la description théorique, les auteurs cités mesurant l'écoulement par balayage sur une seule mousse. Cependant, même en oubliant ces facteurs numériques, les dépendances en  $\varepsilon$  proposées (linéaires ou presque) ne s'ajustent pas bien sur mes données.

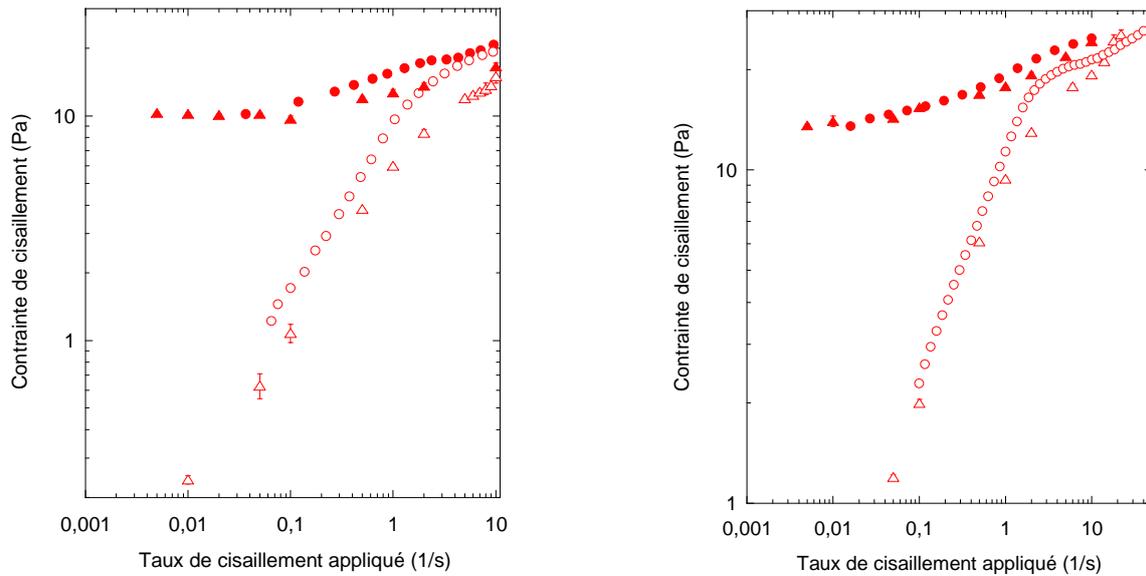


Figure 5.56 : courbes d'écoulement point par point sur différentes mousses (triangles) ou par balayage des taux de cisaillement appliqués sur une seule mousse (ronds) sur un plan rugueux (symboles pleins) ou lisse (symboles vides), pour des mousses de SDS à  $\varepsilon = 0,15$  (à gauche) et à  $\varepsilon = 0,1$  (à droite)

C'est donc avec précaution que je vais analyser les courbes d'écoulement pour le GCK et les comparer aux équations théoriques pour les différents régimes. Les conditions expérimentales sur les mousses fabriquées sont exactement les mêmes que celles mentionnées en V.B. La figure 5.57 donne les courbes brutes pour  $\varepsilon = 0,1 ; 0,15 ; 0,2$  et  $0,25$ .

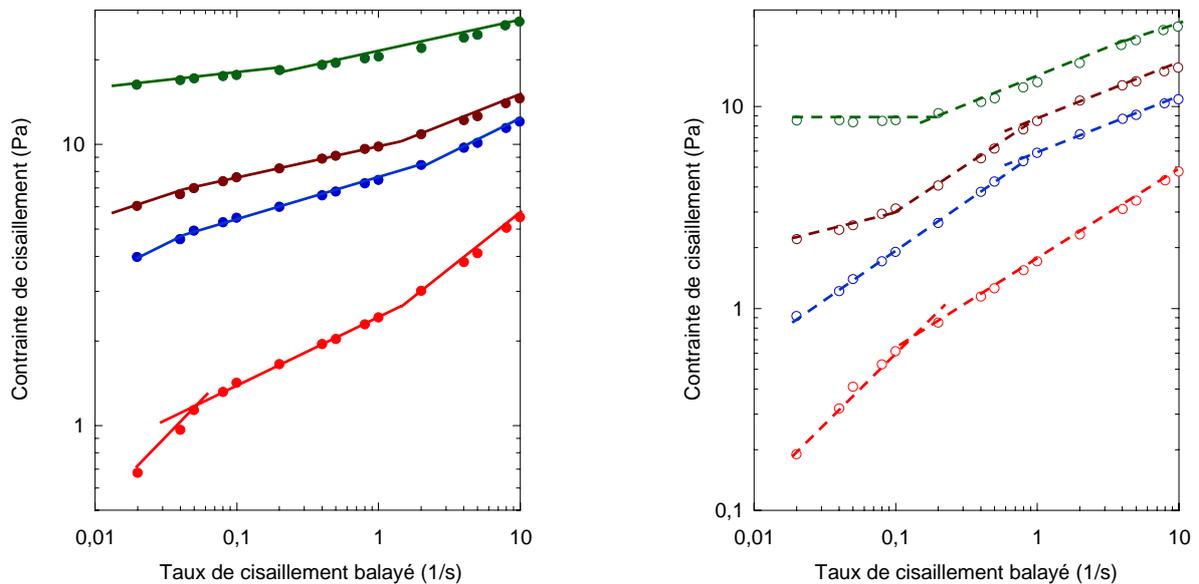


Figure 5.57 : courbes d'écoulement pour des mousses de GCK en balayage des taux de cisaillement appliqués, à gauche sur un plan rugueux (ronds pleins) et à droite sur un plan lisse (ronds vides), de bas en haut pour des fractions volumiques de liquide de  $\varepsilon = 0,25 ; 0,2 ; 0,15$  et  $0,1$  (les lignes continues et pointillées sont des guides)

Sur ces courbes brutes, on peut d'ores et déjà se rendre compte qu'en représentation log-log, la contrainte de cisaillement montre parfois plus d'un changement de pente. En effet, une nouvelle rupture apparaît aux faibles taux de cisaillement, quelle que soit la rugosité du plan. Si elle correspond à peu près à la contrainte au seuil d'écoulement pour les mousses humides, elle en est assez loin pour les mousses sèches. Je vais devoir suivre la procédure d'interprétation à l'envers pour ce système, c'est-à-dire essayer de déterminer  $\tau_y$  dans un premier temps, puis analyser les régimes de glissement pur et de cisaillement.

### **1) Mesurer le seuil d'écoulement avec les courbes d'écoulement**

Même sans l'aide des courbes de DWS, des transitions assez évidentes sont repérables pour les mousses humides sur le plan lisse. Ainsi, il est facile de déterminer  $\tau_y$  pour  $\varepsilon = 0,25$  comme l'intersection des deux régimes observés, c'est-à-dire quelque part entre 0,6 et 0,9 Pa. De même,  $\tau_y$  pour  $\varepsilon = 0,2$  est clairement définie et vaut 5,5 Pa. Par contre, pour  $\varepsilon = 0,15$  deux transitions sont possibles, mais l'une d'elle donne une contrainte inférieure à 5,5 Pa alors qu'elle devrait augmenter quand  $\varepsilon$  diminue. C'est donc la deuxième transition qui représente le seuil, où  $\tau_y = 7,5$  Pa. En utilisant la courbe avec le plan rugueux pour  $\varepsilon = 0,1$  je trouve  $\tau_y = 17$  Pa. L'explication ci-dessus est uniquement visuelle mais je me suis surtout servi de régressions mathématiques en loi de puissance pour déterminer les différents régimes en fonction des coefficients de corrélation des points regroupés. C'est particulièrement indispensable pour les courbes sur le plan rugueux, où les régimes se différencient moins. Je retrouve sur ces courbes les  $\tau_y$  mesurées sur le plan lisse, sauf pour  $\varepsilon = 0,25$  pour laquelle elle est supérieure à 1 Pa. Je moyenne avec celle sur le plan lisse ce qui donne 1 Pa. De toute manière, comparée à la valeur de 2,5 Pa mesurée en mode oscillatoire, elle est vraiment faible. Les autres  $\tau_y$  déterminées ici sont également en dessous de celles mesurées en mode oscillatoire mais, comme pour le SDS, l'écart se réduit avec la diminution de la fraction volumique de liquide.

### **2) Quantifier le régime de glissement et le comparer à la littérature**

Sur la figure 5.58, je trace les points des courbes d'écoulement sur le plan lisse situés en dessous de  $\tau_y$ , en enlevant les points aux faibles taux de cisaillement pour  $\varepsilon = 0,1$  et 0,15 pour lesquelles un troisième régime est présent. Je normalise toujours par  $\sigma/R$  et  $Ca^*$ .

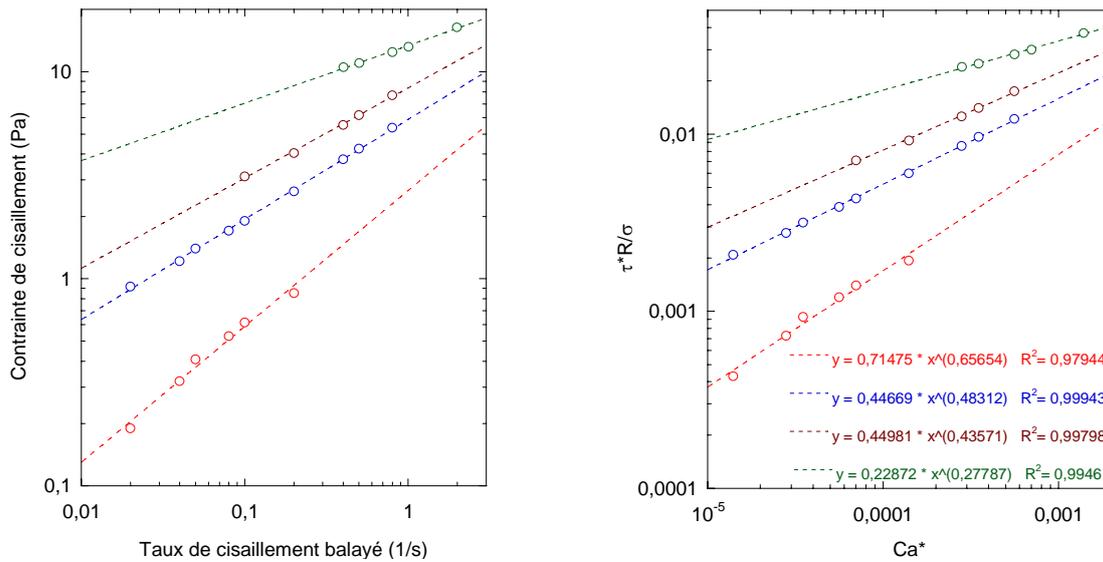


Figure 5.58 : à gauche, isolement des régimes de glissement de la figure 5.57 pour le plan lisse (même légende) et à droite, données normalisées ajustées par des lois de puissance

Contrairement aux résultats pour le SDS, où l'exposant des lois de puissance est quasiment constant ou en légère baisse en fonction de  $\varepsilon$ , le GCK voit son exposant varier de 0,28 à 0,66. Les deux régimes identifiés pour la caséine et le SDS, c'est-à-dire pour des interfaces rigides et mobiles, peuvent donc également apparaître en fonction de  $\varepsilon$ . Cela n'est pas sans rappeler la description des régimes du drainage par le paramètre  $M$  dont j'ai parlé dans la partie IV et qui dépend de  $\varepsilon$ . Cette étude du glissement vient donc encore confirmer que  $\varepsilon$  joue un rôle important dans la mobilité interfaciale, en affectant la répartition du liquide dans chaque structure (cf. II.B). Le SDS possédant intrinsèquement des interfaces mobiles, la dissipation n'aurait donc lieu que dans les bords de Plateau, quelle que soit  $\varepsilon$  – du moins jusqu'à une valeur expérimentale de 0,05– Le GCK possédant intrinsèquement des interfaces rigides, la dissipation se délocaliserait des films aux bords de Plateau quand  $\varepsilon$  augmente. En identifiant les lois de puissance pour  $\varepsilon = 0,15$  et  $0,2$  et pour  $\varepsilon = 0,1$  et  $0,05$  aux modèles de Denkov et al.<sup>[1]</sup> pour les interfaces rigides et mobiles, je compare sur la figure 5.59 les facteurs normalisés à ceux des équations (5.22) et (5.23). Je trace également les facteurs normalisés du SDS pour un exposant forcé à  $2/3$  et le facteur de la caséine pour un exposant forcé à  $1/2$ . Ce dernier facteur est obtenu pour une corrélation médiocre puisque l'exposant d'origine vaut 0,31. Mis à part ces cas extrêmes, les corrélations restent le plus souvent bonnes. Le premier résultat est le fait que tous les points expérimentaux sont plus proches de la description de la dépendance en  $\varepsilon$  pour les interfaces rigides que mobiles, sauf pour le SDS à  $\varepsilon = 0,05$ .

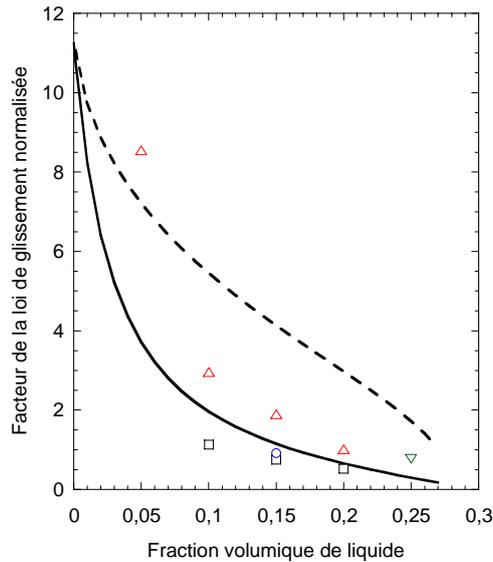


Figure 5.59 : facteur des lois de puissance pour du glissement pur sur un plan lisse en fonction de  $\varepsilon$ , de mousses de SDS avec un exposant fixé à  $2/3$  (triangles hauts), de GCK avec un exposant fixé à  $2/3$  (triangle bas), de GCK avec un exposant fixé à  $1/2$  (carrés) et de caséine avec un exposant fixé à  $1/2$  (rond) ; la ligne pointillée représente la dépendance prévue par l'équation (5.23) pour les interfaces mobiles et la ligne continue représente la dépendance prévue par l'équation (5.22) pour les interfaces rigides

Les facteurs se distinguent cependant significativement en fonction du type d'interface, ce qui paraît normal puisque deux exposants distincts sont utilisés. Dans leur deuxième article sur le sujet, Denkov et al.<sup>[2]</sup> remettent en cause le facteur numérique de l'équation (5.22), qu'ils trouvent 20 % moins grand avec d'autres hypothèses. Dans ce cas, mes points expérimentaux du cas des interfaces rigides sont effectivement mieux décrits. Enfin, on remarquera le comportement similaire de l'équation (5.22) pour les interfaces rigides et l'équation (5.9) que j'ai proposée d'utiliser précédemment. Toutes deux augmentent de plus en plus rapidement quand  $\varepsilon$  diminue. De nouveaux points sont nécessaires pour mieux les comparer.

### 3) Quantifier le régime de cisaillement et le comparer à la littérature

La figure 5.60 donne les résultats pour la contrainte visqueuse en fonction du taux de cisaillement balayé et sa normalisation. Ils sont plutôt surprenants étant donnés ceux obtenus pour le glissement. Pour ce dernier, en effet, les régimes observés sont le plus souvent caractéristiques d'interfaces rigides même s'ils peuvent changer avec  $\varepsilon$ . Or, pour la contrainte visqueuse, non seulement l'exposant est unique, mais en plus il est caractéristique d'interfaces mobiles ( $0,49 \pm 0,01$ ). Cette valeur est cette fois plus comparable à celle de Princen<sup>[1]</sup>.

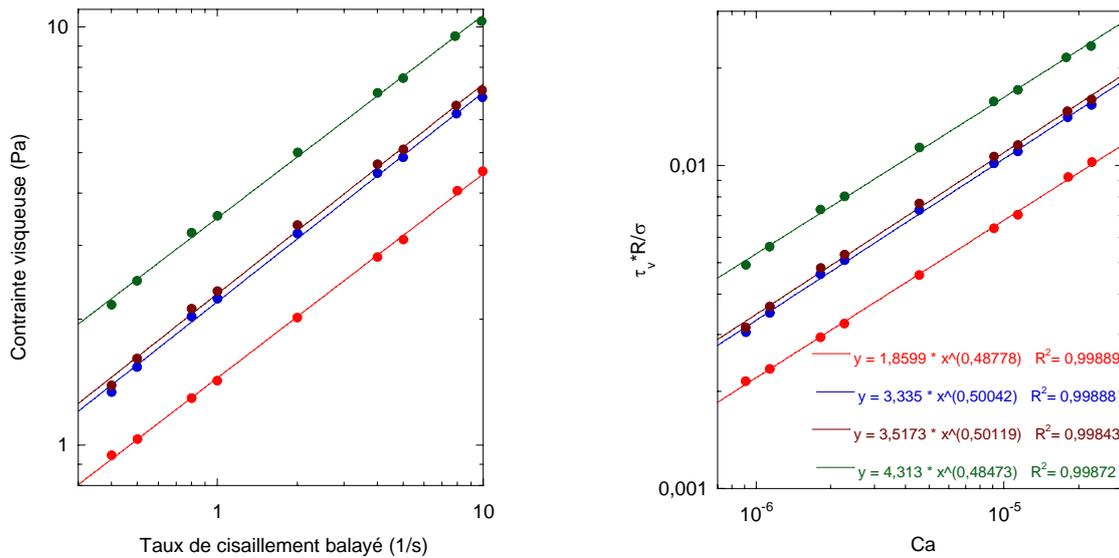


Figure 5.60 : à gauche, contrainte visqueuse en fonction du taux de cisaillement balayé pour des mousses de GCK sur le plan rugueux, et à droite, normalisation et ajustement par des lois de puissance, avec de bas en haut  $\varepsilon = 0,25 ; 0,2 ; 0,15$  et  $0,1$

En reprenant la courbe empirique de cet auteur sur la figure 5.55, les facteurs déterminés sur la figure 5.60 pour le GCK se placent à peu près aussi bien que ceux du SDS avec un exposant forcé à 1/2. Cela renforce le paradoxe sur la nature des interfaces du GCK, qui est d'autant plus troublant que, avec ce même tensioactif, un peu plus concentré, Denkov et al.<sup>[1]</sup> trouvent exactement l'inverse, c'est-à-dire un comportement mobile pour le glissement et rigide pour le cisaillement continu. Cependant, ils ajoutent 30 % de glycérol dans leurs solutions pour le cas du cisaillement continu, ce qui change le module d'extension de surface, donc les résultats sont moins facilement comparables. Ils expliquent ces différences par les fréquences intervenant dans les deux processus, tendant vers 0 pour le glissement et de l'ordre du taux de cisaillement appliqué pour le cisaillement. Or, pour la rhéologie, ils trouvent des exposants de 0,42 ou 0,25 et pour le glissement des exposants de 2/3 ou 1/2. Ces gammes sont faibles comparées à celles de mes exposants pour le cisaillement, de 0,3 à 0,5 et pour le glissement de 0,28 à 0,76. Il paraît dès lors dangereux d'idéaliser deux limites pour chaque processus, alors que nous avons vu que l'exposant est sensible à beaucoup de paramètres :

- le type d'interface et ses propriétés, par forcément uniquement la tension de surface
- la fraction volumique de liquide
- le taux de cisaillement appliqué ou le nombre capillaire.

Plus d'expériences aideraient certainement à comprendre la nature des transitions entre régimes, qui semblent plutôt relever du continu que du discret.

### V.D.3.c. Étude des contraintes au seuil d'écoulement

Tout ce travail sur les régimes de glissement et de cisaillement a permis de mesurer la contrainte au seuil d'écoulement en fonction de la fraction volumique de liquide pour un cisaillement continu, complémentaire du cisaillement oscillatoire imposé dans le domaine linéaire. Au fil de l'interprétation des données, je les ai seulement relevées. Je me propose maintenant de toutes les comparer sur la figure 5.61.

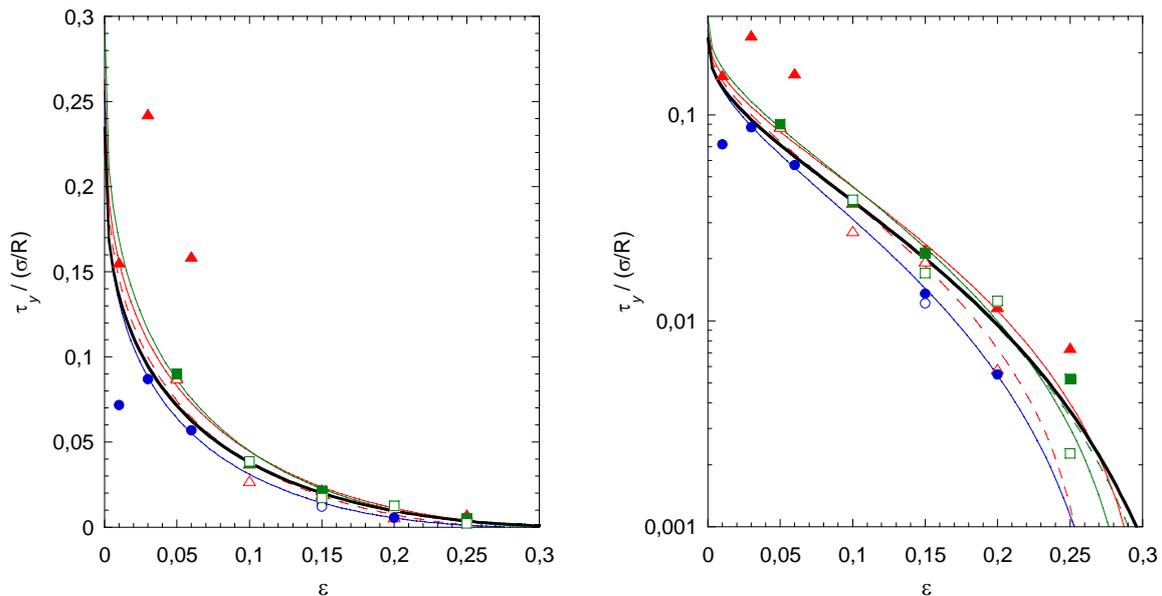


Figure 5.61 : contraintes au seuil d'écoulement normalisées par  $\sigma/R$  mesurées par balayage oscillatoire de la déformation (symboles pleins) ou par cisaillement continu (symboles vides) pour différentes solutions de tensioactif (mêmes symboles qu'en figure 5.11), représentées de deux manières, décrites par l'équation (5.9)

Les ajustements par l'équation (5.9) illustrent bien l'augmentation de l'incertitude quand  $\varepsilon$  augmente. Pour le SDS, c'est d'autant plus vrai que les normalisations divergent dès  $\varepsilon = 0,1$  en fonction de la méthode de mesure. Pour le GCK, au contraire, seuls les points à  $\varepsilon = 0,25$  sont vraiment différents, d'où des ajustements très proches. Tous points confondus, les plus éloignés sont d'ailleurs trouvés pour  $\varepsilon = 0,25$  avec un facteur légèrement supérieur à 3. Mais comparés aux points reportés de la littérature sur la figure 5.12, ils sont plutôt proches puisque le facteur dans cette limite humide peut être supérieur à 10. De même, pour la limite sèche, un facteur légèrement inférieur à 3 dans mon cas se compare encore à un facteur légèrement inférieur à 10 sur la figure 5.12. Il est donc raisonnable d'essayer de décrire l'ensemble de mes points avec une seule courbe. Je fais donc la moyenne des normalisations pour chaque fraction volumique de liquide et utilise l'équation (5.9), avec comme seul paramètre ajustable  $\tau_{y0}$ . J'obtiens la courbe représentée en gras sur la figure 5.61, avec  $\tau_{y0} = 0,24$ .

Cette valeur se situe encore entre la prédiction théorique de Reinelt et Kraynik<sup>[1]</sup> et celle de Gardiner et al.<sup>[1]</sup>, cependant plus proche des premiers auteurs. Graphiquement, je détermine l'intersection de la courbe avec l'abscisse et je trouve  $\varepsilon_c = 0,32$ . Je confirme donc encore une fois que cette limite semble inférieure à 0,36 et pourrait en fait s'identifier à celle de l'empilement cubique centré (BCC).

#### V.D.4. Discussion des résultats de DWS

Je me suis servi des temps de DWS pour connaître les taux de cisaillement réels durant un régime mixte de glissement et de cisaillement. Cette méthode nécessite le recours à une courbe "idéale" où aucun glissement n'intervient, que j'ai identifiée à ma courbe obtenue sur le plan rugueux. Etant donné le succès de la démarche, elle semble appropriée, au moins en relatif. Ce résultat ne peut cependant avoir un sens pratique que du moment où une seule mesure assistée par DWS est nécessaire. Il faudrait donc pouvoir comparer des résultats obtenus sur n'importe quelle surface à un modèle. Je vais ainsi décrire mathématiquement mes courbes de DWS pour du cisaillement et les comparer au modèle utilisé par Gopal et Durian<sup>[1]</sup>, donné par l'équation (5.19). La figure 5.62 montre cet ensemble de données. Qualitativement, la diminution de  $1/T_{cis}$  avec  $\varepsilon$  est légèrement supérieure à celle prévue par le modèle (via  $l^*$ ). Si j'utilise une valeur moyenne pour  $l^*$  dans l'ajustement par l'équation (3.33), les données ne se confondent pas quelle que soit  $\varepsilon$ , bien que très proches, ce qui fait présumer d'une dépendance incomplète à ce paramètre –et c'est aussi le cas pour  $1/T$  au repos– Par ailleurs, ce modèle ne se rapproche des données expérimentales que pour les grands taux de cisaillement appliqués, tout en restant toujours en dessous. Cela s'explique par une déviation significative à la linéarité supposée, sous-critique pour le plan rugueux et sur-critique pour le plan lisse. Les exposants sont assez proches, quels que soient  $\varepsilon$  et le tensioactif utilisé, mais varient beaucoup avec la rugosité. Ainsi, pour le plan rugueux il vaut en moyenne  $0,75 \pm 0,05$  et pour le plan lisse il vaut  $1,75 \pm 0,25$ . Le cas particulier du SDS à  $\varepsilon = 0,05$  sur le plan lisse donne une loi linéaire. Comme c'est le seul où un cisaillement de  $100 \text{ s}^{-1}$  est dépassé, la question se pose si l'évolution linéaire pourrait en être l'effet. En ne prenant que les points du régime intermédiaire, un exposant de 0,87 est trouvé. C'est plus représentatif d'un comportement sur plan rugueux que sur plan lisse, ce qui fait dire que les conditions de cisaillement sont identiques pour les deux rugosités, alors que ce régime sur la courbe de rhéologie montre le contraire. Ces données paradoxales ont donc besoin d'être complétées.

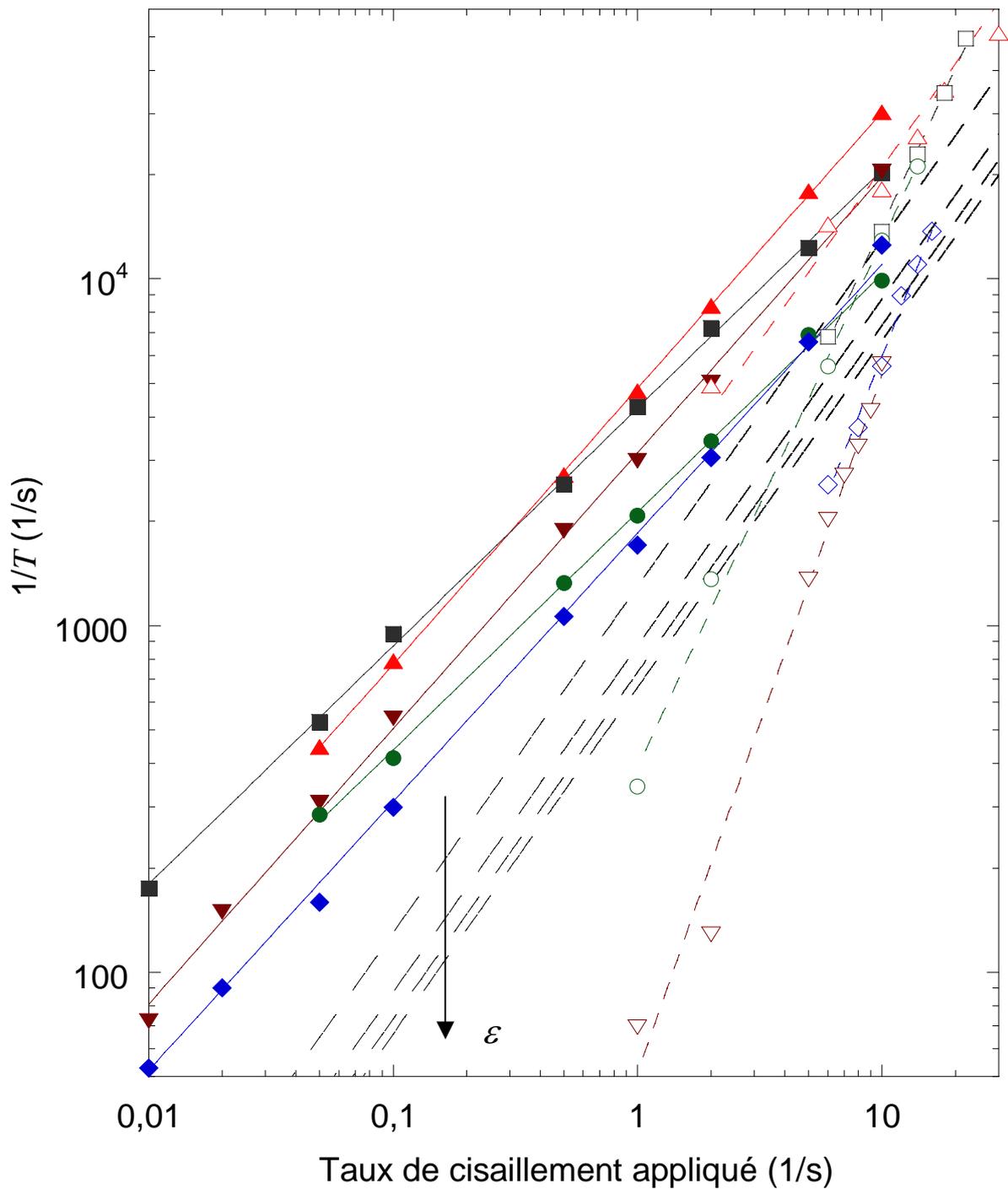


Figure 5.62 : inverse du temps de DWS en fonction du taux de cisaillement appliqué pour des mousses de SDS à  $\varepsilon = 0,05$  (triangles hauts, les points aux grands cisaillements sont hors figure) ;  $0,1$  (carrés) ;  $0,15$  (triangles bas) et  $0,2$  (ronds) et des mousses de caséine à  $\varepsilon = 0,15$  (losanges), sur le plan rugueux (symboles pleins) ou lisse (symboles vides), ajusté avec des lois de puissance, comparé au modèle décrit par l'équation (5.19) représenté par les traits pointillés longs de bas en haut pour une diminution de  $\varepsilon$  (indiquée par la flèche)

Quant-au modèle, il lui manque certainement des paramètres. Un premier pour comprendre l'effet de la rugosité, qui pourrait peut-être aussi se déclarer à travers l'hétérogénéité du cisaillement de l'échantillon, les photographies prises en surface (figure 5.42) montrant une zone non cisailée, quel que soit le taux de cisaillement appliqué. Un second pour l'effet du tensioactif utilisé, qui n'est pas du tout envisagé alors qu'il apparaît clairement entre le SDS et la caséine à  $\varepsilon = 0,15$ . Mes données n'étant pas assez fournies, je ne peux pas encore proposer de théorie englobant ces paramètres.

### V.D.5. Résumé des résultats des conditions d'écoulement

Le couplage des expériences de rhéologie continue et de DWS a permis d'étudier les conditions d'écoulement de diverses mousses dans une géométrie cône-plan où le plan pouvait être rugueux ou lisse. Pour ce dernier état, du glissement pur est obtenu sur le plan et :

- aucun réarrangement n'est généré par le glissement en plus de ceux dus au mûrissement ;
- le régime de glissement est contrôlé par le type d'interface de la mousse, mobile ou rigide, dépendant en premier lieu des propriétés intrinsèques conférées par le tensioactif, puis de la fraction volumique de liquide si ces propriétés ne donnent pas des interfaces trop mobiles ;
- quantitativement une limite d'environ 0,3 au lieu de 1/2 est trouvée pour l'exposant de la loi de puissance des interfaces rigides alors que celle pour les interfaces mobiles dépasse légèrement 2/3, pouvant égaler 0,76 ;
- ces exposants doivent être nuancés par le fait que d'autres paramètres, comme la fraction volumique de liquide, peuvent faire passer continûment d'une limite à l'autre ;
- l'équation de la contrainte de glissement en fonction de la fraction volumique de liquide calculée par Denkov et al.<sup>[1]</sup> pour les interfaces rigides rend bien compte de mes résultats pour cette limite, et en général décrit même mes résultats des interfaces mobiles, mieux que l'équation y étant consacrée, sauf pour les mousses sèches où des déviations sont observées.

Au delà d'un certain taux de cisaillement appliqué, un régime mixte intervient sur le plan lisse. Sur le plan rugueux, la DWS permet de vérifier que du cisaillement est toujours appliqué dans le matériau. Les courbes de rhéologie peuvent être analysées de la même façon en supposant que l'inverse du temps caractéristique de DWS représente le taux de cisaillement réel dans la mousse, quelle que soit la condition de rugosité sur le plan :

- cette hypothèse est validée car ce traitement permet de confondre les courbes de rhéologie pour les deux rugosités extrêmes, alors que ces courbes sont initialement très différentes ;

- néanmoins, l'inverse du temps de DWS en fonction du taux de cisaillement appliqué sur le plan rugueux, courbe considérée "idéale" pour ces calculs, diffère significativement du modèle conçu par Wu et al.<sup>[1]</sup> et repris avec succès par Gopal et Durian<sup>[1]</sup> pour des mousses ;
- les courbes d'écoulement faites point par point sous-estiment celles obtenues par balayage des taux de cisaillement appliqués, ces dernières pouvant favoriser le glissement (caséine) ;
- les contraintes au seuil d'écoulement sont mesurables et identiques quelle que soit la rugosité du plan, mais sont inférieures à celles mesurées en mode oscillatoire aux grandes fractions volumiques de liquide, les valant aux plus faibles ; la formulation (5.9) développée en V.B.2.g donne de bons résultats sur l'ensemble des points, tous modes confondus ;
- pour la contrainte visqueuse, deux régimes sont trouvés, pour les interfaces rigides – exposant moyen de 0,31 contre 0,25 pour Denkov et al.<sup>[1]</sup>– et pour les interfaces mobiles – exposant moyen de 0,46 contre 0,42 pour Denkov et al.<sup>[1]</sup>– ;
- les résultats de glissement et de cisaillement ne sont pas forcément corrélés, aucun effet de la fraction de liquide sur les régimes n'étant par exemple observé pour le cisaillement ;
- les courbes de rhéologie se décrivent bien par une loi d'Herschel-Bulkley, quantifiée dans le cas des interfaces mobiles par Princen<sup>[1]</sup> théoriquement et expérimentalement pour des émulsions concentrées ; en forçant mes exposants expérimentaux à 0,5 pour égaler celui de Princen<sup>[1]</sup>, la dépendance à la fraction volumique de liquide trouvée est proche de celle prévue par cet auteur.

## V.D.6. Mode oscillatoire : écoulements non-linéaires

Reprenons la figure 5.10, sur laquelle est représentée la courbe caractéristique d'un balayage oscillatoire de la déformation. Au delà du point d'écoulement, la contrainte évolue non-linéairement. De même, au delà d'un point critique, intersection de  $G'$  et  $G''$ , ces propriétés suivent des lois de puissance. L'objectif de cette partie est la quantification de ces deux non-linéarités.

### V.D.6.a. Application du principe de Cox-Merz

Cette loi empirique est largement vérifiée et utilisée pour les polymères. Il s'agit de la possible superposition de la viscosité en fonction du taux de cisaillement en mode continu et de la viscosité complexe en fonction de la fréquence angulaire en mode oscillatoire.

Il est possible de se servir de deux types de courbe en mode oscillatoire : un balayage en fréquence à déformation fixée (de 0,005) donnant directement la courbe, ou des balayages en déformation pour plusieurs fréquences fixées. Pour ce dernier, une dizaine de courbes pour des fréquences de 0,3 à 9 Hz sont réalisées pour des déformations de 0,001 à 2. La contrainte de cisaillement est relevée pour une déformation unitaire et tracée en fonction de la fréquence angulaire  $\omega$ . Cette méthode donne d'excellentes superpositions (figure 5.63) alors que pour la première, les courbes de contrainte en mode oscillatoire sont toujours beaucoup plus basses (facteur 30) que celles en mode continu (ou plus hautes quand les viscosités sont considérées).

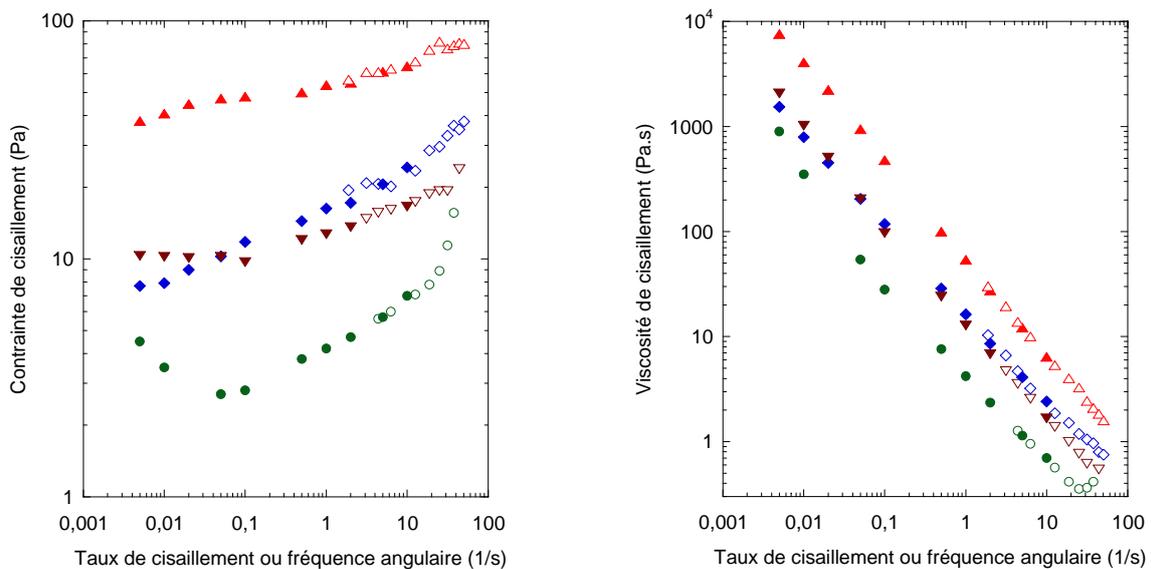


Figure 5.63 : à gauche superposition des contraintes de cisaillement relevées pour une déformation unitaire en fonction du taux de cisaillement appliqué pour le mode continu (symboles pleins) ou de la fréquence angulaire pour le mode oscillatoire (symboles vides) et à droite représentation de la viscosité, pour des mousses de SDS à  $\varepsilon = 0,05$  (triangles hauts) ; 0,15 (triangles bas) ; 0,2 (ronds) et de caséine à  $\varepsilon = 0,15$  (losanges)

Ces résultats montrent que la superposition n'est possible que pour des vitesses de déformation comparables. En effet, on a  $\dot{\gamma} = \omega \cdot \gamma$  d'où l'égalité du taux de cisaillement et de la fréquence angulaire à déformation unitaire pour le second cas oscillatoire. Si j'utilise cette relation pour calculer le taux de cisaillement dans le premier cas oscillatoire, la courbe se rapproche du mode continu tout en étant encore éloignée. Donc cette condition n'est pas suffisante. Il faut également que les déformations soient proches, pour que le type d'écoulement soit le même. Entrer dans le domaine non-linéaire aux larges déformations n'est donc pas le même processus que d'y entrer pour les grandes fréquences aux faibles déformations. Aux grands taux de cisaillement, l'exposant de la loi de puissance pour les mousses humides augmente, ce qui pourrait correspondre à un plateau newtonien en viscosité.

Seule la courbe pour  $\varepsilon = 0,2$  commence à se stabiliser dans cette limite. Les autres suivent des lois de puissance très bien corrélées sur toute la gamme des taux de cisaillement. Pour le SDS, quelle que soit  $\varepsilon$ , l'exposant vaut  $-0,93 \pm 0,01$  et pour la caséine à  $\varepsilon = 0,15$  il vaut  $-0,85$  (proches de Gopal et Durian<sup>[3]</sup>). Cela signifie que la contrainte devrait de même suivre une loi de puissance sur toute la gamme des taux de cisaillement, ce qui n'est pas le cas. Inversement, une loi de Herschel-Bulkley fonctionne pour la contrainte mais pas pour la viscosité.

### V.D.6.b. Modélisation des courbes d'écoulement

Un article récent de revue par Møller et al.<sup>[1]</sup> donne de nombreuses références sur la modélisation des fluides à seuil avec thixotropie. Ils citent notamment un travail de Coussot et al.<sup>[1]</sup> sur la rhéologie de suspensions d'argile et de verres colloïdaux, dans lequel un modèle est proposé, rendant compte d'un plateau newtonien aux grands taux de cisaillement ( $\eta_0$ ) et d'un temps caractéristique des réarrangements structurels au repos ( $T_0$ ). Ce modèle est généralisé par Fuchs et Cates<sup>[1; 2]</sup> pour les suspensions colloïdales denses, en fonction d'un paramètre évaluant la proximité à la transition vitreuse caractérisé par  $\phi_c$ . Je ne vais écrire que le cas intermédiaire, loin de la transition, qui est aussi le modèle de Coussot et al.<sup>[1]</sup> :

$$\tau = \eta_0 \cdot \dot{\gamma} (1 + c(\alpha T_0 \dot{\gamma})^{-m})^{-m} \quad (5.24)$$

La seule différence entre leurs modèles concerne le paramètre  $\alpha$ , qui vaut 1 pour les premiers alors qu'il est laissé libre pour les seconds. Pour alléger les ajustements, j'utilise  $\alpha = 1$  donc seuls les paramètres  $\eta_0$  ;  $c$  ;  $m$  sont libres. La figure 5.64 montre les résultats des ajustements.

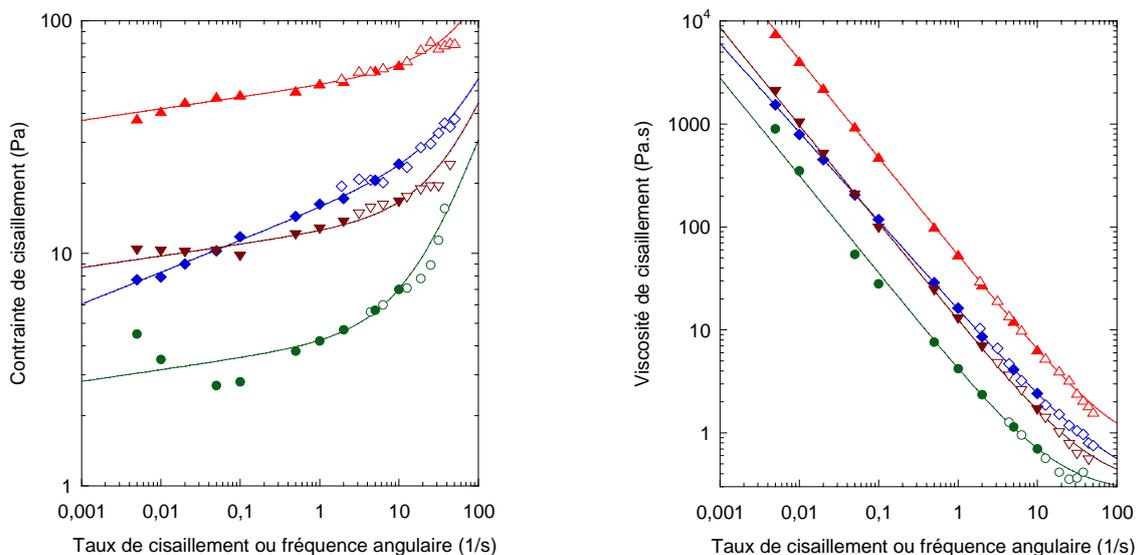


Figure 5.64 : courbes de la figure 5.63, ajustées uniquement sur les symboles pleins par (5.24) avec  $\alpha = 1$

Pour les mousses de SDS, l'exposant  $m$  est quasiment unique, valant  $0,95 \pm 0,005$ . Pour celle de caséine, il vaut 0,86. En prenant  $T_0$  valant  $T$  au repos trouvé avec la DWS (cf. V.D.2-3), les coefficients  $c$  égalent 28 ; 12 ; 29 et 8 pour le SDS à  $\varepsilon = 0,05$  ; 0,1 ; 0,15 et 0,2. Dans le même ordre,  $\eta_0$  valent 0,58 ; 0,51 ; 0,29 et 0,26 Pa.s, dont l'évolution avec  $\varepsilon$  est encore tout à fait analogue à celle obtenue avec la température (Fuchs et Cates<sup>[2]</sup>). Pour la caséine,  $\eta_0$  et  $c$  valent 0,27 Pa.s et 73. Je n'ai pas encore d'explication quantitative pour ces paramètres mais le modèle a fait ses preuves, remarquablement puisqu'il décrit les points en mode oscillatoire alors qu'ils ne sont pas considérés dans l'ajustement. Il faut cependant nuancer ce modèle par les résultats de Rodts et al.<sup>[1]</sup> qui montrent qu'une localisation de l'écoulement joue un rôle.

### V.D.6.c. Comportements non-linéaires de $G'$ et $G''$

Dans un article de Miyazaki et al.<sup>[1]</sup>, une revue sur  $G'$  et  $G''$  en fonction de la déformation compare les matériaux présentant un maximum en  $G''$ , qu'ils trouvent autour d'une déformation de 0,5. Ils remarquent qu'elle ne dépend pas de la fréquence fixée. Je trouve également ce résultat et aussi que les deux composantes de ce point ( $G''$  et  $\gamma$ ) baissent avec  $\varepsilon$ , passant de 0,5 pour les mousses sèches à 0,1 pour les mousses humides. Je trouve enfin que ce maximum correspond au point d'intersection de  $G'$  et  $G''$ . Je n'ai pas encore d'interprétation à proposer pour la dépendance en  $\varepsilon$  des coordonnées de ce point. Je vais donc seulement comparer les lois de puissance au-delà de ce point (figure 5.65), pour lesquelles Miyazaki et al.<sup>[1]</sup> voient une universalité, l'exposant pour  $G'_{NL}$  étant toujours 2 fois plus grand que celui pour  $G''_{NL}$ , lequel, dénommé  $\nu$ , est plus ou moins inférieur à 1 selon les systèmes.

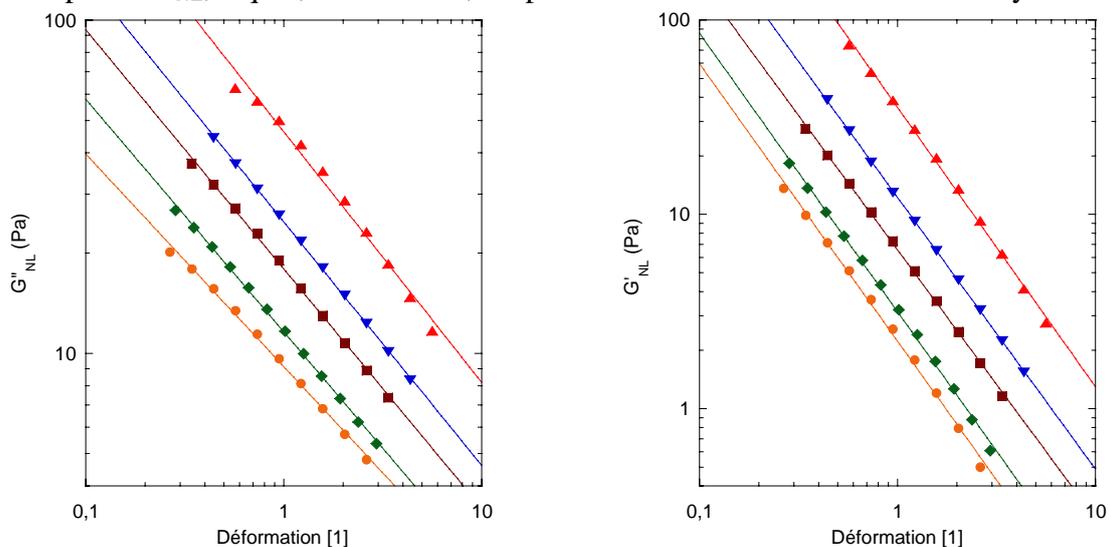


Figure 5.65 : de gauche à droite,  $G''_{NL}$  et  $G'_{NL}$  pour  $f = 1\text{Hz}$  et ajustés par des lois de puissance, pour des mousses de SDS à  $\varepsilon = 0,05$  (triangles hauts) ; 0,1 (triangles bas) ; 0,15 (carrés) ; 0,2 (losanges) et 0,25 (ronds)

Les exposants des lois ne varient pas avec la fraction volumique de liquide et valent respectivement  $-0,71 \pm 0,05$  et  $-1,42 \pm 0,02$  pour  $G''_{NL}$  et  $G'_{NL}$ . En moyenne, l'observation de Miyazaki et al.<sup>[1]</sup> est donc également vérifiée pour les mousses, la valeur de l'exposant  $\nu$  étant de  $-0,71$  contre une valeur de  $-0,9$  pour la suspension colloïdale de ces auteurs. De plus, ils remarquent qu'un exposant  $\nu$  se retrouve dans d'autres lois de puissance : de  $G''_{NL}$  à petite déformation fixée dans le domaine des faibles fréquences (et  $2\nu$  pour  $G'_{NL}$ ) ; du temps de relaxation structurel en fonction du taux de cisaillement ; de la viscosité en fonction du taux de cisaillement. Pour cette dernière, j'ai vu dans la partie précédente des exposants plus importants. Pour la première, je n'ai pas pu mesurer proprement les modules en dessous de quelques centièmes de  $Hz$ . Pour la seconde, par contre, il est troublant que je trouve effectivement un exposant très proche pour un temps caractéristique de mes systèmes en fonction du taux de cisaillement sur plan rugueux : la période entre réarrangements de cisaillement<sup>1</sup>. Si c'est de ce temps dont il est question pour ces auteurs, alors je peux conclure avec eux que la décroissance de  $G''_{NL}$  est corrélée à la dépendance de la période entre réarrangements au taux de cisaillement. Par contre, s'il s'agit du temps nécessaire pour revenir aux conditions de réarrangement de mûrissement après cessation du cisaillement, mesuré par Cohen-Addad et Höhler<sup>[2]</sup> pour des mousses, alors les processus changent pour les différents auteurs puisque ces derniers trouvent que le temps de relaxation augmente avec l'amplitude de la déformation alors que Miyazaki et al.<sup>[1]</sup> trouvent l'inverse. Pour tester les différentes hypothèses, je conçois une expérience oscillatoire dans laquelle des balayages simultanés de la déformation et de la fréquence sont réalisés, de manière à imposer un taux de cisaillement constant. La figure 5.66 montre la comparaison d'une courbe obtenue en balayage de la déformation à  $1 Hz$  et de courbes à balayages multiples permettant d'avoir un taux de cisaillement constant. Quel que soit le mode, on observe tout d'abord une superposition des courbes en fonction de la déformation, seulement un peu moins bonne pour  $G''_{NL}$  à  $0,063 s^{-1}$ . Cela montre que le taux de cisaillement ne joue pas de rôle aux grandes déformations, ni direct, ni indirect, en contradiction avec Miyazaki et al.<sup>[1]</sup>. Si je trace maintenant les modules complexes à taux de cisaillement constant en fonction de la fréquence, des courbes typiques de très basses fréquences sont trouvées, distinctes en fonction du taux de cisaillement. En normalisant la fréquence par ce dernier, elles se superposent. Pour ce type de mesure, il y a donc une relation évidente entre fréquence et déformation.

---

<sup>1</sup> Gopal et Durian<sup>[1]</sup> trouvent aussi une correspondance entre la viscosité et la période entre réarrangements, avant tout cisaillement convectif, avec un exposant  $\nu$  valant 1 dans les deux cas, qui me semble surestimé pour certaines données (différentes mais toutes deux représentées par des ronds pleins)

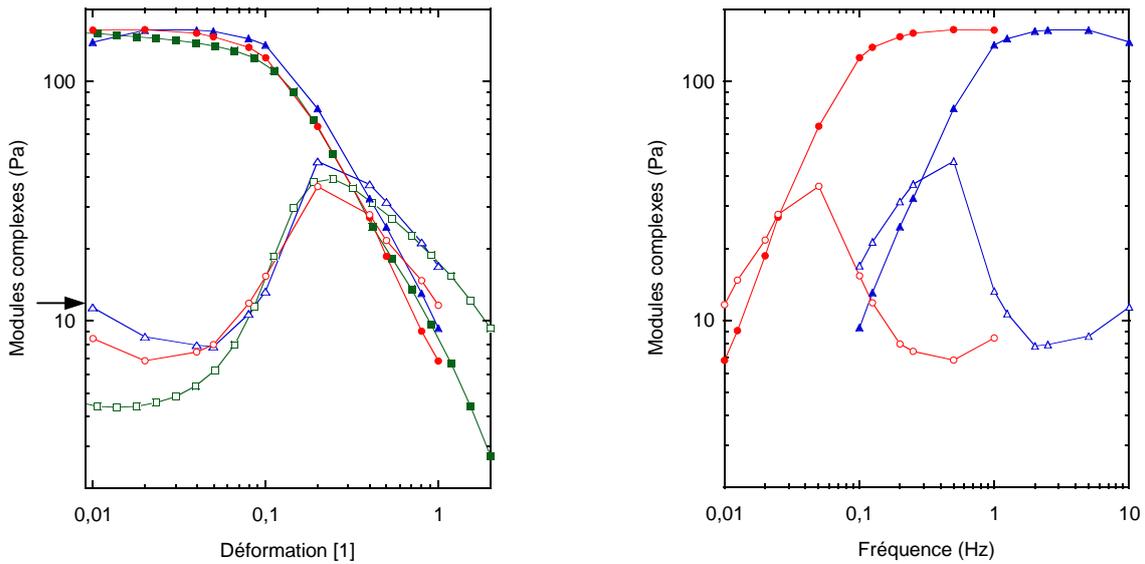


Figure 5.66 : modules élastiques (symboles pleins) et visqueux (symboles vides) de mousses de GCK à  $\varepsilon = 0,1$  pour un balayage de la déformation à 1 Hz (carrés) et pour des balayages simultanés de la fréquence et de la déformation de manière à avoir des taux de cisaillement constants de  $0,63 \text{ s}^{-1}$  (triangles) et  $0,063 \text{ s}^{-1}$  (ronds), en fonction de la déformation (à gauche) et en fonction de la fréquence (à droite), la flèche indiquant la valeur du module visqueux pour le balayage de la déformation à 1 Hz pour la première déformation appliquée, de 0,001

En remplaçant  $\omega$  par  $2\pi f$  dans  $\dot{\gamma} = \omega \cdot \gamma$ , il vient en effet :

$$f / \dot{\gamma} = (2\pi\gamma)^{-1} \quad (5.25)$$

Comme le taux de cisaillement est constant, alors la fréquence est inversement proportionnelle à la déformation, ce qui n'est évidemment pas vrai quand on travaille en fixant l'une ou l'autre. Dans ce contexte, on comprend pourquoi les courbes de rhéologie oscillatoire sont équivalentes aux basses fréquences et aux grandes déformations. Cependant, si le comportement aux grandes déformations ne dépend pas du taux de cisaillement, celui aux basses fréquences en dépend, d'où la difficulté à l'observer pour des fréquences raisonnables puisque les expérimentateurs fixent une déformation et le taux de cisaillement augmente donc avec la fréquence. Prenons le cas des 2 taux de cisaillement constants imposés ici. Sur la figure 5.66 de droite, passer de 0,02 à 0,2 Hz sur la courbe à  $0,063 \text{ s}^{-1}$  fait varier  $G'$  d'un facteur 8 et  $G''$  d'un facteur 0,4. Si le taux de cisaillement varie proportionnellement à la fréquence, les modules à 0,02 à 0,2 Hz se relèvent respectivement sur les courbes à  $0,063 \text{ s}^{-1}$  et  $0,63 \text{ s}^{-1}$ . Les facteurs sont alors de 1,3 et 1,5 pour  $G'$  et  $G''$  respectivement, ce qui est très différent des précédents facteurs calculés à taux de cisaillement constant. C'est donc le rapport de la fréquence sur un taux de cisaillement constant, que l'on pourrait qualifier de "déformation" temporelle, qui est pertinent pour évaluer la transition liquide-solide.

## V.D.7. Dilatance des mousses aqueuses

### V.D.7.a. Qu'est ce que la dilatance ?

Ce phénomène est connu de tout mécanicien des milieux granulaires secs ou humides...mais aussi des plagistes. C'est ainsi qu'en bord de mer, tout un chacun peut se rendre compte de cet effet : marcher sur du sable humide l'assèche autour des pieds et l'humidifie en dessous. C'est Osborne Reynolds (1842-1912) qui l'étudie en premier dans une expérience modèle où il exerce une compression sur un récipient déformable rempli d'un sable bien tassé et saturé d'eau<sup>[1]</sup>. Au lieu de l'expulsion attendue de l'eau, il observe une diminution de son niveau dans le récipient. Dans ces termes, il explique le choix du mot «...dilatance, car cette propriété résulte d'un changement défini de volume, conséquence d'un changement défini de forme ou d'état de déformation...»<sup>1</sup>. L'explication physique est en effet reliée à la fois à des notions de déformation et de forme. Lors de l'application d'une sollicitation sur un empilement tassé de particules rigides, l'espace interstitiel, précédemment minimisé, augmente, laissant place à plus de liquide, transporté par l'accélération de la pesanteur ou d'autres forces (figure 5.67). Osborne Reynolds y a d'ailleurs vu un modèle théorique pertinent pour décrire en particulier les forces gravitationnelles et en général les propriétés de l'univers<sup>[2]</sup>.

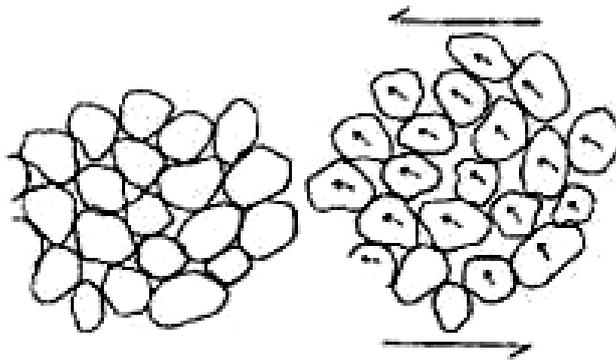


Figure 5.67 : manifestation de la dilatance lors du cisaillement d'un empilement tassé de particules solides  
(extraite du site Internet sigor.us)

Ce cas représente la dilatance sous sa forme statique, quantifiée quelques décennies plus tard par Rowe<sup>[1]</sup> et toujours d'actualité puisqu'elle est liée à des idées de plan d'écoulement, de localisation de la déformation...(Jaeger et al.<sup>[1]</sup>).

<sup>1</sup> Citation traduite de l'anglais par mes soins

Le cas de l'écoulement continu n'est également considéré que quelques décennies plus tard, par Ralph Alger Bagnold (1886-1990) dans ce qu'il n'appelait pas encore un rhéomètre de Couette-Taylor, où il mesure une « pression de dispersion » induite par cisaillement d'une dispersion dans de l'eau d'un mélange 50-50 de sphères en paraffine et en stéarate de plomb. La viscosité de l'eau est ajustée avec de la glycérine et un alcool. Il trouve que cette « pression de dispersion » augmente avec le taux de cisaillement et aussi en s'approchant d'une fraction volumique de sphères critique identifiée à 0,74 dans le cas présent (Bagnold<sup>[1]</sup>) et à 0,644 pour du sable de plage (Bagnold<sup>[2]</sup>). Bien que ses expériences soient aujourd'hui remises en question (Campbell<sup>[1]</sup>), elles introduisent la dilatance dynamique. Cette dernière a souvent été confondue avec le rhéo-épaississement, qui porte le même nom en anglais, mais ne partage pas les mêmes mécanismes. D'ailleurs, un écoulement de la phase continue n'est induit par cisaillement que dans le cas de la dilatance.

Récemment, Weaire et Hutzler<sup>[3]</sup> ont montré théoriquement que la pression osmotique ( $\Pi$ ) conduit à une dilatance quasi-statique lors du cisaillement aux petites déformations des mousses aqueuses et des émulsions. Un écoulement de la phase continue est généré vers une zone de plus grande pression osmotique, induite par la déformation ( $\gamma$ ). En calculant cette dépendance en  $\gamma$  à l'aide d'arguments énergétiques, ils montrent, en introduisant  $G_L(\varepsilon)$ , que l'augmentation de  $\varepsilon$ , maximale pour la déformation au seuil d'écoulement ( $\gamma_y$ ), s'écrit :

$$\Delta\varepsilon(\varepsilon) = \frac{\partial\varepsilon}{\partial\Pi} \cdot G_L(\varepsilon = 0) \cdot \left( 1 - \frac{\varepsilon^2}{\varepsilon_c^2} - 4 \frac{\varepsilon \cdot (1 - \varepsilon)}{\varepsilon_c^2} \right) \cdot \gamma_y^2(\varepsilon) \quad (5.26)$$

En se servant des résultats théoriques et expérimentaux de la littérature pour estimer les dépendances en  $\varepsilon$  de la pression osmotique, du module de cisaillement et de la déformation au seuil d'écoulement, ils obtiennent la courbe de la figure 5.68 dans le cas tridimensionnel.

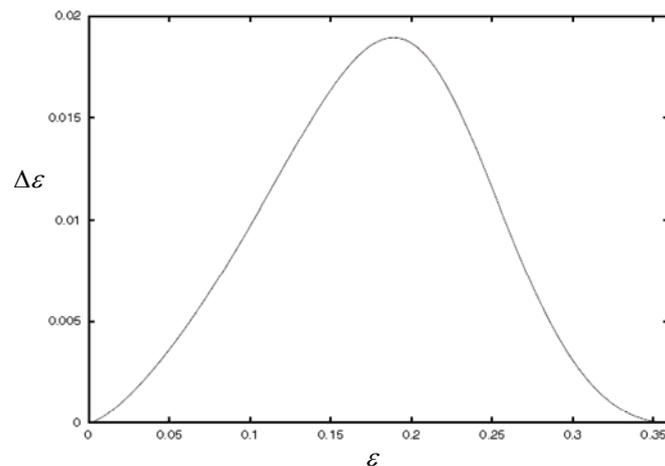


Figure 5.68 : augmentation de  $\varepsilon$  par dilatance quasi-statique dans une mousse (extraite de Weaire et Hutzler<sup>[3]</sup>)

### V.D.7.b. Photons, électrons ou phonons ?

Quelle est la meilleure méthode pour mesurer de la dilatance dans une mousse cisailée ? Tout a commencé par une observation visuelle en périphérie d'une mousse cisailée en mode continu. Il y apparaît effectivement une ligne plus blanche, sur laquelle les bulles semblent plus rondes. On peut penser aux plans de glissement postulés par Liu et al.<sup>[1]</sup> ou aux évolutions de la répartition et de la taille des bulles postulées par Herzhaft<sup>[1]</sup>. Pour savoir s'il s'agit de dilatance –dynamique, puisque les bulles se réarrangent par cisaillement– je cherche à concevoir une géométrie où des zones non déformées et déformées sont en contact. Le comportement de la mousse en traction donne la solution : la mousse prend en effet la forme d'un sablier aux grandes déformations, comme on peut le voir sur la figure 5.32. Il existe donc naturellement un gradient de section transversale, minimale pour une certaine distance au plan. Si on fait tourner le cône –ou le plan– supérieur, le cisaillement aura entièrement lieu sur une certaine hauteur, de part et d'autre du plan de section transversale minimale, au moins 10 fois inférieure à la hauteur totale de l'échantillon. La figure 5.69 montre l'effet visuel obtenu sur la moitié d'un échantillon de mousse de SDS à  $\varepsilon = 0,1$ .

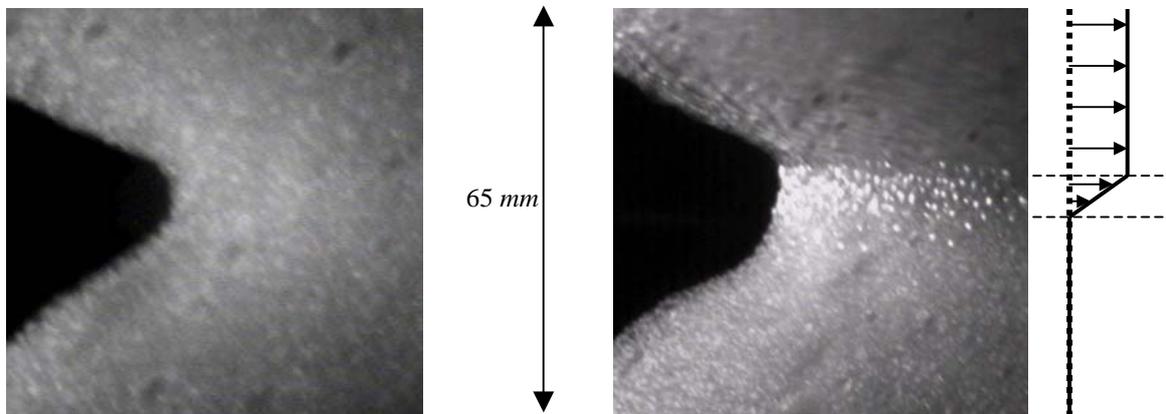


Figure 5.69 : à gauche, échantillon de mousse de SDS en forme de sablier à  $\varepsilon = 0,1$  au repos ; à droite, même mousse cisailée avec le profil de vitesses représenté

Il est tentant, à la vue de cette image, de penser à une augmentation locale de la taille des bulles. Il est aussi possible de penser à un apport local de liquide rendant les bulles plus rondes, donc apparemment plus grandes. Ainsi, cette simple observation n'est pas suffisante pour tirer des conclusions définitives. Mais, si apport de liquide il y a, nous connaissons plusieurs méthodes pour le quantifier : la conductimétrie, la transmission lumineuse et la mesure acoustique. La figure 5.70 illustre le montage expérimental commun aux 3 méthodes.

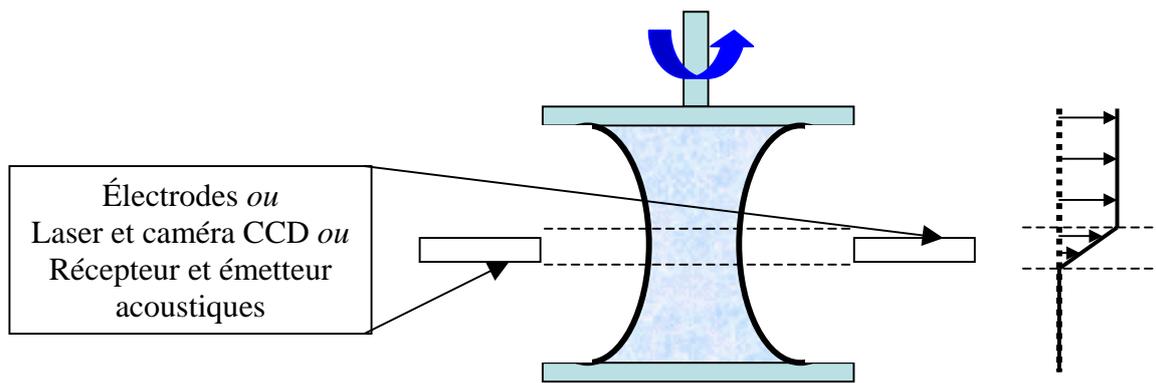


Figure 5.70 : schéma de principe de la mesure de la fraction volumique de liquide locale dans un échantillon de mousse cisailé localement, réalisée avec différents types de couple émetteur-capteur

Les deux premières nous sont maintenant familières, mais pas la dernière. Je présenterai son fonctionnement par la suite. Je vais ici uniquement envisager les avantages et les inconvénients de chacune.

Comme nous l'avons déjà vu dans ce mémoire, la conductimétrie permet de connaître la fraction volumique de liquide locale, la précision spatiale n'étant pas très bonne, les lignes de champ étant relativement étendues. Cependant, il est possible d'implanter trois paires d'électrodes sur la hauteur de l'échantillon pour suivre les déplacements du liquide. Par contre, cela induit une perturbation de l'écoulement puisque les électrodes sont en contact avec la mousse. De plus, cela limite aux faibles taux de cisaillement puisqu'aucune distorsion horizontale de l'échantillon n'est admise, qui ferait perdre le contact avec les électrodes.

La transmission lumineuse, étant donnée l'épaisseur de la mousse, est réalisée en condition de diffusion multiple. Quand bien même la source, le laser Compass<sup>TM</sup> 315M-100 (cf. III.C.4.f), est ponctuelle, l'intensité transmise mesurée sera ainsi représentative d'une zone plus étendue que celle de cisaillement. Néanmoins, elle peut être reliée en relatif à une fraction volumique de liquide moyenne. Son grand avantage est de ne pas nécessiter de contact avec la mousse.

Enfin, la mesure acoustique est une bonne candidate pour combiner les avantages des deux précédentes. En effet, elle est théoriquement encore plus localisée que celle de conductimétrie et, comme la transmission lumineuse, ne nécessite pas de contact. En revanche, comme cette dernière, la fraction volumique de liquide absolue ne peut pas être déduite. Seules des tendances qualitatives peuvent pour l'instant en être dégagées.

Les mousses utilisées sont à base de SDS, produites par la technique du mélangeur turbulent (cf. V.B.1.a) à différentes fractions volumiques de liquide initiales. Le gaz employé est le C<sub>2</sub>F<sub>6</sub> pour éviter tout effet supplémentaire dû au mûrissement.

### V.D.7.c. Mesure par conductimétrie

Pour la toute première expérience quantitative, trois paires d'électrodes horizontales en vis à vis sont insérées dans la mousse. Une paire centrée sur la zone où se concentre le cisaillement, les deux autres en bas et en haut de cette zone, verticalement éloignées de 10 mm. Une partie significative des électrodes –quelques mm– est enfoncée dans la mousse de manière à ce que le contact soit permanent, même si la périphérie locale de la mousse dévie de l'axe de rotation du plan supérieur. Comme l'échantillon a une forme de sablier, la distance horizontale entre électrodes d'une même paire varie en fonction de sa position. Cette distance est typiquement de 50 mm dans la zone cisailée et de 80 mm de part et d'autre de cette zone. Comme je n'ai pas mesuré la conductance du liquide pur pour ces distances, je travaille en considérant une proportionnalité entre la conductance mesurée et la fraction volumique de liquide dans la gamme étudiée, c'est-à-dire de 0,05 à 0,2. Ainsi, pour une rotation très faible de  $0,52 \text{ rad.s}^{-1}$ , j'obtiens les courbes tracées sur la figure 5.71.

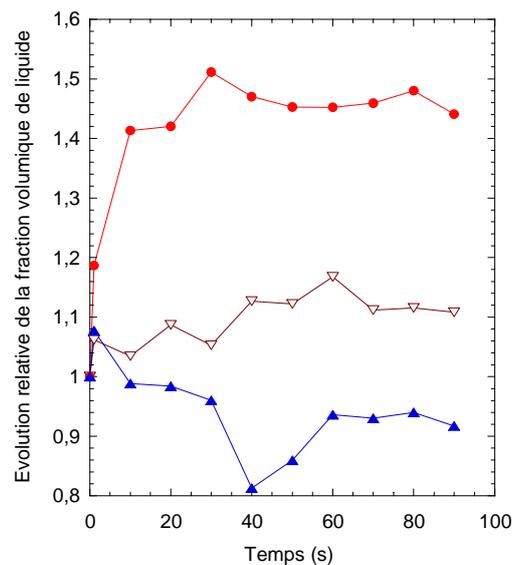


Figure 5.71 : évolution relative de  $\varepsilon$  en fonction du temps pour une mousse initialement à  $\varepsilon = 0,07$  et cisailée de  $t = 0$  à  $t = 90$  s avec une vitesse du plan supérieur de  $0,52 \text{ rad.s}^{-1}$ , mesurée dans la zone cisailée (ronds), 10 mm en dessous (triangles bas) et 10 mm au dessus (triangles hauts)

Ce premier résultat montre que l'augmentation de  $\varepsilon$  peut être très importante dans une zone où un cisaillement continu est concentré, au moins 6 fois plus grande que celle prédite dans le cas quasi-statique de Weaire et Hutzler<sup>[3]</sup>. Par contre, le dispositif n'utilisant que trois paires d'électrodes, mesurant  $\varepsilon$  sur des volumes différents et imprécis, il est difficile de juger de la correspondance quantitative entre les baisses et hausses locales.

Qualitativement, l'augmentation beaucoup plus grande dans la zone cisailée que la baisse au dessus de cette zone est logique puisque le volume  $y$  est plus petit. Quant-à la faible hausse observée en dessous, elle est soit le fait du drainage de la mousse, soit des électrodes basses qui ne le sont pas assez et mesurent également, en partie seulement, l'apport de liquide dans la zone cisailée. Plusieurs autres expériences ont été réalisées à la même vitesse mais pour des fractions volumiques de liquide initiales supérieures. Le facteur d'apport de liquide dans la zone cisailée diminue significativement, valant en moyenne 1,45 ; 1,3 et 1,2 pour  $\varepsilon = 0,07$  ; 0,1 et 0,15. Par contre, aucun effet n'est observé sur les mesures des paires d'électrodes situées au-dessus et en dessous. Si on analyse ces résultats comme une variation de la fraction volumique de liquide  $\Delta\varepsilon$ , cela fait une variation à peu près indépendante de  $\varepsilon$  initiale dans la zone cisailée, valant 0,03. En revanche, la baisse de facteur moyen 0,9 mesurée au-dessus donne lieu à une  $\Delta\varepsilon$  augmentant avec  $\varepsilon$  initiale.

Pour mieux se rendre compte de l'effet du cisaillement, il est préférable de comparer ce type de courbe à une référence non cisailée. Toujours dans les mêmes conditions, c'est-à-dire pour un échantillon en forme de sablier, je mesure les courbes au repos et sous cisaillement à  $0,52 \text{ rad.s}^{-1}$  d'une mousse à  $\varepsilon = 0,1$  initialement (figure 5.72).

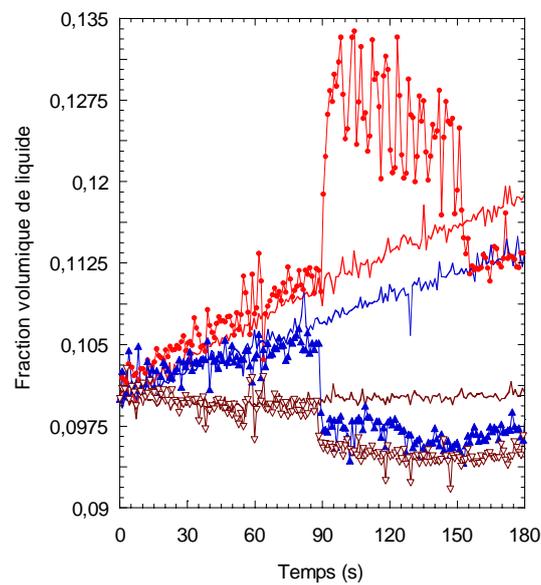


Figure 5.72 : évolution de  $\varepsilon$  en fonction du temps pour une mousse initialement à  $\varepsilon = 0,1$  soit cisailée de  $t = 90$  à  $t = 150$  s avec une vitesse du plan supérieur de  $0,52 \text{ rad.s}^{-1}$  (même légende qu'en figure 5.71), soit laissée au repos (traits continus correspondant de haut en bas aux ronds, triangles hauts et triangles bas)

Pour la mousse cisailée, la résolution temporelle étant meilleure qu'avant, on peut observer des oscillations de  $\varepsilon$  dans la zone cisailée, qui correspondent certainement à une variation périodique de la longueur d'électrode enfoncée, la rotation n'étant pas parfaitement centrée.

Dans la zone cisailée, comme sur la figure 5.71, on voit que le régime transitoire est rapide. Il n'est pas suivi d'un plateau à proprement parler, mais d'une courbe légèrement décroissante en moyenne, alors que la courbe au repos augmente continûment. Encore une fois, la perturbation de l'écoulement par les électrodes doit jouer un rôle important. Toujours est-il que  $\varepsilon$  retombe rapidement après cessation du cisaillement, un peu en dessous du niveau qu'atteint la courbe sans cisaillement. Les paires d'électrodes en dessus et en dessous mesurent des comportements similaires, mais ils accusent de baisses irréversibles de  $\varepsilon$ , du coup très éloignés de ceux au repos. Un cisaillement a donc un effet de redistribution important du liquide dans une mousse. La cessation de celui-ci ne redistribue pas forcément le liquide comme il était avant le cisaillement. Cette méthode n'est malheureusement pas assez locale pour l'affirmer, ni pour quantifier précisément l'effet du taux de cisaillement, d'autant plus que l'écoulement est perturbé et la mousse déformée par la présence des électrodes.

#### V.D.7.d. Mesure par transmission d'une lumière diffusée

L'idée consiste à imager les fractions volumiques de liquide locales, en récoltant sur une caméra CCD la lumière transmise d'un faisceau laser incident dans la zone cisailée de l'échantillon. Il s'est vite avéré que la diffusion multiple ruine tout espoir d'obtention des intensités transmises locales, mais renvoie une intensité moyenne, tout de même affectée par le cisaillement. La figure 5.73 montre des photographies obtenues sur une mousse de fraction volumique initiale 0,15 qui est cisailée à 100 *rpm* –le tour par minute, qui vaut  $\pi/30 \text{ rad.s}^{-1}$ –. Il est clair que l'intensité moyenne transmise augmente beaucoup sous cisaillement.

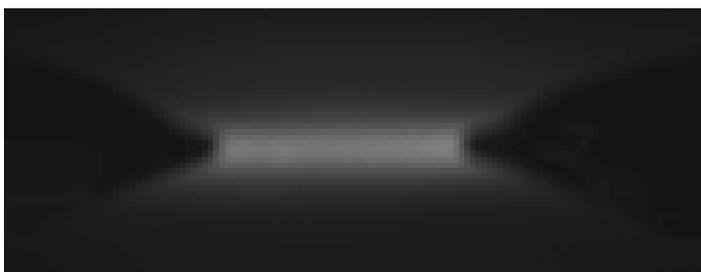
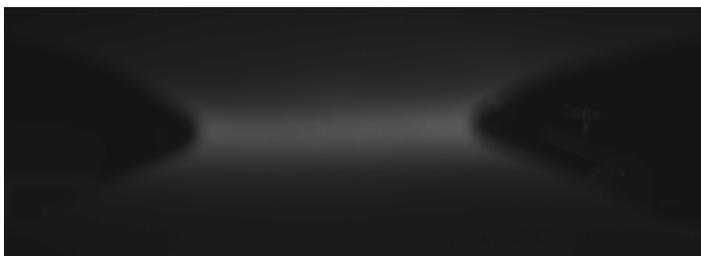


Figure 5.73 : photographies montrant, en haut, l'intensité transmise au repos juste avant le début du cisaillement, et en bas, l'intensité transmise au bout de 30 s de cisaillement, pour une vitesse du plan supérieur de 100 *rpm*, d'une mousse de SDS initialement à  $\varepsilon = 0,15$  (le diamètre de la zone cisailée vaut 5 cm)

La méthode de quantification de cette augmentation est identique à celle présentée en *V.B.2.i* pour le mûrissement. Pour l'état initial, à  $t = 0$  s, juste avant le cisaillement, l'intensité transmise est considérée nulle. Les courbes obtenues sont comparées à une mousse en forme de sablier, mais au repos, donc soumise uniquement au mûrissement et au drainage, bien qu'à base de  $C_2F_6$ . La figure 5.74 montre les augmentations en fonction de la vitesse de rotation du plan supérieur, les mesures étant presque toujours répétées.

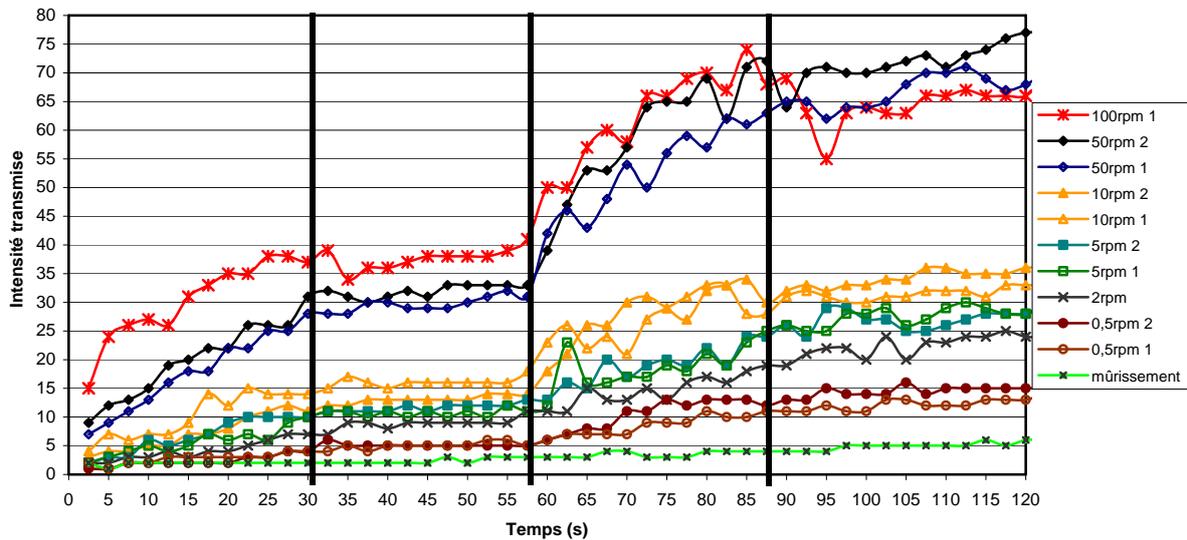


Figure 5.74 : intensité transmise maximale dans la zone cisailée de mousses de SDS à  $\varepsilon = 0,15$  pour des vitesses de rotation du plan supérieur indiquées en légende, le cisaillement ayant lieu de  $t = 0$  à 30 s et de 57,5 à 87,5 s, la légende « mûrissement » signifiant qu'aucun cisaillement n'est effectué

Qualitativement d'abord, on voit que les courbes cisailées se démarquent beaucoup de celle de mûrissement pur, l'intensité transmise augmentant plus rapidement dans le temps. Après cessation du cisaillement, l'évolution devient faible bien que légèrement plus importante que celle pour le mûrissement pur. On remarquera que le processus est irréversible puisque l'intensité transmise initiale n'est pas retrouvée après cisaillement. Ces effets sont d'autant plus marqués que la vitesse du plan supérieur est grande. S'il s'agit de la manifestation de la dilatance, on s'attend plutôt à voir l'intensité transmise diminuer quand du liquide supplémentaire est attiré dans la zone cisailée. Cela signifie, soit qu'en moyenne la perte de liquide des zones non cisailées l'emporte sur l'apport en zone cisailée, soit que les bulles grossissent à cause du cisaillement, ce qui serait une manifestation de l'amincissement des films dû au cisaillement postulé en *V.B.2.i*.

La figure 5.75 donne le carré de la variation maximale  $(\Delta I_{t,max})^2$  de l'intensité transmise engendrée par la première et la seconde phases de cisaillement. Cette grandeur doit être proportionnelle à une variation de  $1/\varepsilon$  ou de  $R^2$ , selon les cas proposés plus haut.

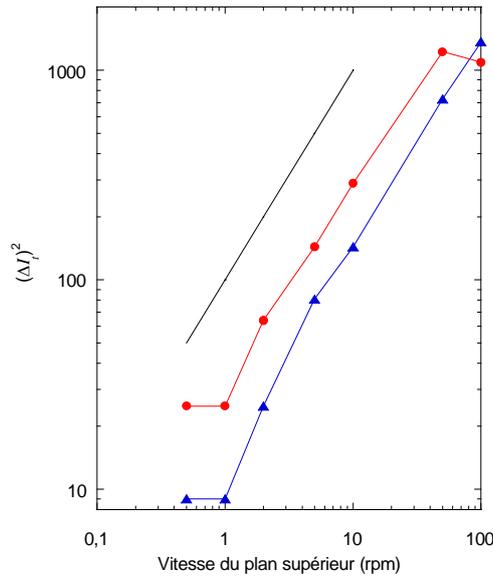


Figure 5.75 : carré de la variation de l'intensité transmise induite par la première (triangles) et la seconde (ronds) phases de cisaillement (repérées en figure 5.74) en fonction de la vitesse du plan supérieur, la ligne continue représentant la pente d'une loi linéaire

Ces résultats ne permettent pas d'accréditer un cas plus qu'un autre. En effet, mises à part les valeurs constantes à faibles et grandes vitesses, les exposants des lois de puissance décrivant la première et la seconde phases de cisaillement sont respectivement de 1,06 et 0,98. Si dilatance il y a, alors ces courbes montrent que  $\varepsilon$  dans les zones non cisillées diminue proportionnellement au taux de cisaillement. Si on pense à l'amincissement des films, alors le cisaillement accélère le mûrissement de telle sorte que la taille des bulles augmente comme la racine du taux de cisaillement. Un argument supplémentaire vient égayer cette dernière hypothèse :  $I_t$  varie comme la racine du temps pendant les phases de cisaillement.

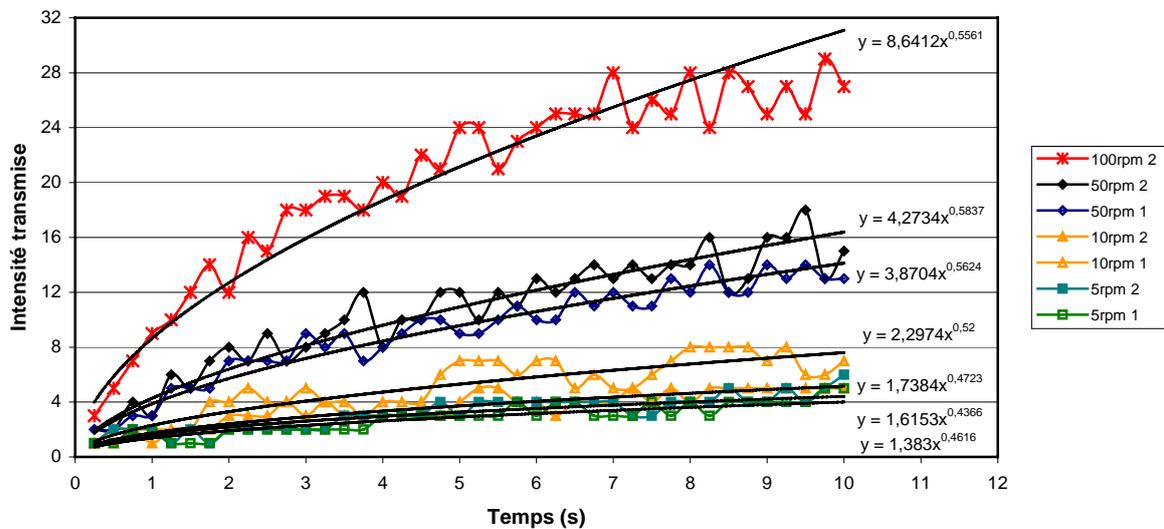


Figure 5.76 : mêmes courbes qu'en figure 5.75, ajustées par des lois de puissance entre  $t = 0$  et  $10$  s

En effet, en traçant quelques courbes de la figure 5.75 jusqu'à l'instant 10 s à partir du premier cisaillement et en les ajustant par des lois de puissance, je trouve en moyenne un exposant valant  $0,51 \pm 0,07$ . Cette valeur est caractéristique d'un comportement diffusif, en l'occurrence le mûrissement. Cependant, ce résultat ne va pas à l'encontre d'une interprétation de ces phénomènes comme de la dilatance, et l'amincissement des films pourrait en fait être l'une de ses conséquences. En effet, Denkov et al.<sup>[2]</sup>, sans mettre de nom dessus, observent une augmentation de l'épaisseur des films en paroi dans leurs expériences de glissement. Saugey et al.<sup>[1]</sup> trouvent le même effet par simulation numérique du glissement et réfèrent à la notion de dilatance pour l'expliquer. Dans ce cas, le cisaillement est concentré à l'interface paroi / mousse, où est donc apporté du liquide par dilatance. Cela implique que la mousse en volume perd du liquide, ce qui peut par conséquence amincir les films, et ainsi conduire à une accélération du mûrissement. Pour que ce soit le cas, d'après (2.16), il faut que  $h$  diminue de deux ordres de grandeur entre le repos et 100 rpm, ce qui paraît énorme. Dans une moindre mesure, mes résultats de rhéologie linéaire pourraient s'expliquer par des effets de dilatance quasi-statique. Or, nous avons vu que la mousse de caséine est moins sensible au cisaillement, car ses films sont gélifiés. Il serait donc décisif de vérifier un effet moindre d'un gradient de déformation sur ce type de mousse pour des échantillons en forme de sablier.

#### V.D.7.e. Mesure par acoustique

Le principe de la mesure est le suivant : des impulsions sinusoïdales d'ultrasons de fréquence 40 kHz sont périodiquement émises et le signal renvoyé par le récepteur est analysé sur un oscilloscope, soit manuellement, soit par un logiciel conçu au MSC de l'Université Paris XII (collaboration avec F. Elias, du groupe de J.-C. Bacri). La grandeur mesurée est le temps nécessaire pour parcourir la distance entre transducteurs, appelé temps de vol et noté  $t_f$ . La figure 5.77 représente les signaux émis et reçu typiquement rencontrés dans cette expérience et le temps de vol associé. La vitesse du son dans le milieu considéré sera alors  $c = d_{er} / t_f$ , où  $d_{er}$  est la distance émetteur-récepteur. L'utilisation de transducteurs acoustiques permet, comme en transmission lumineuse, de travailler à distance de l'échantillon. Cependant, étant données les vitesses importantes du son dans la mousse, leurs positions doivent être connues le plus précisément possible. Un calibrage dans l'air ambiant est donc systématiquement réalisé. Puis, des mesures sont faites avec des mousses de diverses  $\varepsilon$ , en même temps que des mesures de conductance, afin de les relier à la vitesse du son  $c$ .

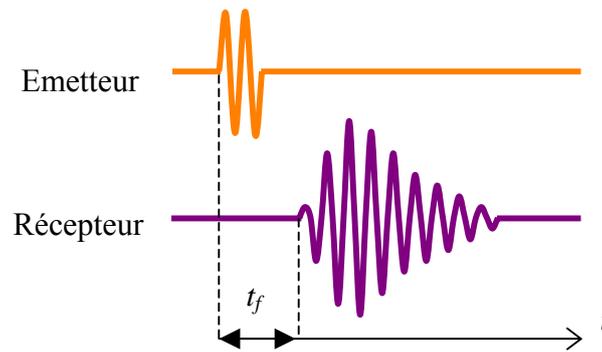


Figure 5.77 : temps de vol  $t_f$  entre le début de l'émission de l'ultrason et sa détection par le récepteur

Le modèle minimal pour comprendre la relation entre  $c$  et  $\varepsilon$  est la théorie du milieu effectif. Il s'agit d'écrire l'expression de la vitesse du son en fonction de la compressibilité  $\chi$  et de la masse volumique moyenne, que l'on explicite ensuite en fonction des composants du milieu :

$$c = (\langle \chi \rangle \langle \rho \rangle)^{-0,5} = (\chi_g \cdot (1-\varepsilon) \cdot \rho_l \cdot \varepsilon)^{-0,5} \quad (5.27)$$

avec  $\langle \chi \rangle = (1-\varepsilon)\chi_g + \varepsilon\chi_l$  et  $\langle \rho \rangle = (1-\varepsilon)\rho_g + \varepsilon\rho_l$ ,  $\rho_g$  et  $\chi_l$  pouvant être négligées devant  $\rho_l$  et  $\chi_g$ .

Cette théorie n'est utilisable que si le rapport de  $\lambda$ , longueur d'onde acoustique, sur le rayon moyen des bulles  $R$  est grand devant 1. Or,  $\lambda = c / f$  donc cette condition dépend de la gamme des fractions volumiques de liquide parcourue. La figure 5.78 montre les courbes théoriques et les points expérimentaux obtenus pour des mousses de SDS à base de  $N_2$  ou de  $C_2F_6$ , produites avec le mélangeur turbulent pour  $\varepsilon \geq 0,05$ . Les plus sèches sont obtenues après drainage et mûrissement. Pour les autres, l'expérience dure quelques secondes donc le vieillissement n'est pas significatif. Le rayon moyen des bulles initial vaut  $70 \mu m$ .

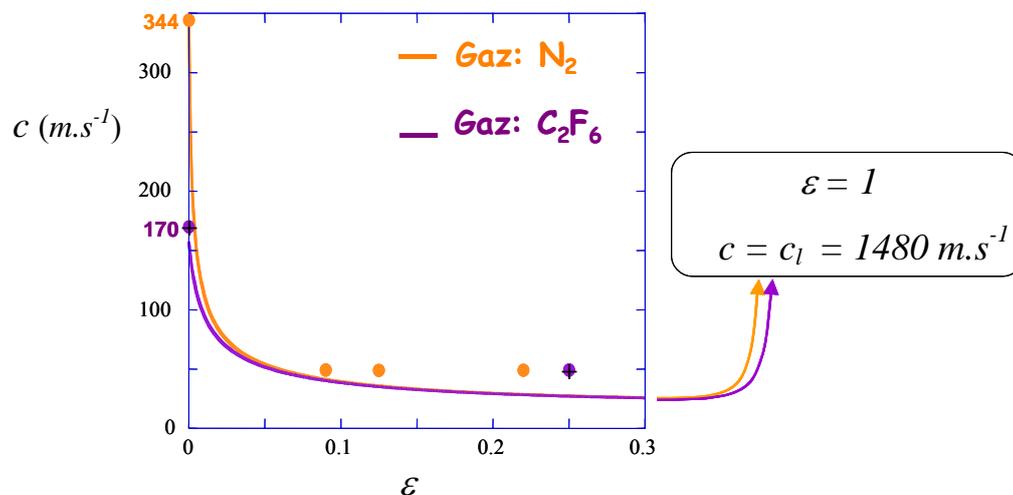


Figure 5.78 : vitesse du son en fonction de la fraction volumique de liquide dans des mousses de SDS à base de  $N_2$  (ronds) ou  $C_2F_6$  (ronds avec plus) et de haut en bas équation (5.27) pour ces gaz

Aux faibles  $\varepsilon$ , les courbes théoriques divergent car la compressibilité du gaz  $\chi_g$  devient prépondérante. Or, celle du  $C_2F_6$  est 5 fois plus grande que celle de l'air ou du  $N_2$ , cette dernière valant  $7,21 \cdot 10^{-6} Pa^{-1}$ . Les points expérimentaux proches de cette limite, à  $\varepsilon = 0,005$  sont en bon accord avec le maximum prévu par l'équation (5.27), juste un peu au dessus pour le  $C_2F_6$ . Quant-aux points pour les mousses humides, ils ne doivent théoriquement plus dépendre du type de gaz utilisé, ce qui est vérifié. Un plateau à  $50 m.s^{-1}$  est observé dans la gamme  $0,1 \leq \varepsilon \leq 0,25$ . Il se trouve au dessus des courbes de l'équation (5.27), qui prévoit une légère décroissance dans cette gamme. Néanmoins, l'accord est globalement bon pour l'ensemble des points expérimentaux, et ceci sans aucun paramètre ajustable. Décrire expérimentalement cette courbe sur toute la gamme de  $\varepsilon$  est une fin en soi et de nouvelles mesures vont être réalisées dans un futur proche. Vérifions maintenant les valeurs de  $\lambda/R$ . Ce rapport tend vers 18 pour les mousses humides. Par contre, il se situe entre 4 et 9 pour les mousses sèches car  $R$  vaut  $1 mm$  lors de la mesure, ce qui peut être insuffisant.

En ce qui concerne la mesure de la dilatance, plusieurs contraintes doivent être prises en compte. Tout d'abord, comme on ne veut pas de contact entre l'échantillon et les transducteurs, le gaz dans la mousse doit être le plus proche possible du gaz ambiant. C'est pourquoi le  $N_2$  est employé. Le montage est réalisé de manière à égaler les distances parcourues dans l'air et dans la mousse ( $2,4 cm$ ). Ensuite, l'échantillon doit avoir la forme de sablier déjà utilisée avec les précédents modes de mesure, afin de pouvoir localiser le cisaillement. Enfin, les variations du temps de vol sont rapides avec le cisaillement, ce que le logiciel ne peut traiter sans erreurs. Pour les minimiser, il faut travailler aux très faibles fractions volumiques de liquide ( $\varepsilon \leq 0,005$ ), pour lesquelles le signal au récepteur est le moins bruité. Des mousses initialement à  $\varepsilon = 0,05$  sont donc produites par le mélangeur turbulent, étirées pour leur donner la forme de sablier et abandonnées au drainage de façon à atteindre la limite de  $\varepsilon$  mentionnée plus haut. Dans le même temps, le mûrissement fait grossir les bulles, de sorte que le rayon moyen lors de l'expérience de dilatance vaut  $1 mm$ . On peut calculer le rapport  $\lambda/R$  dans ces conditions,  $c$  tendant vers  $344 m.s^{-1}$ , vues les faibles  $\varepsilon$ . Cela donne un rapport tendant vers 9. Notons que si ce gaz est plus approprié pour remplir la condition du milieu effectif, il n'est pas certain que ce rapport soit suffisant pour l'application de la théorie.

La figure 5.79 donne la courbe du temps de vol en fonction du temps de l'expérience et une illustration de la conséquence d'un créneau de cisaillement sur celui-ci. Le temps de vol dans l'air sur la distance  $2,4 cm$  est retranché de façon à ce que les courbes ne représentent que la propagation du son dans la mousse. Six créneaux de cisaillement sont effectués.

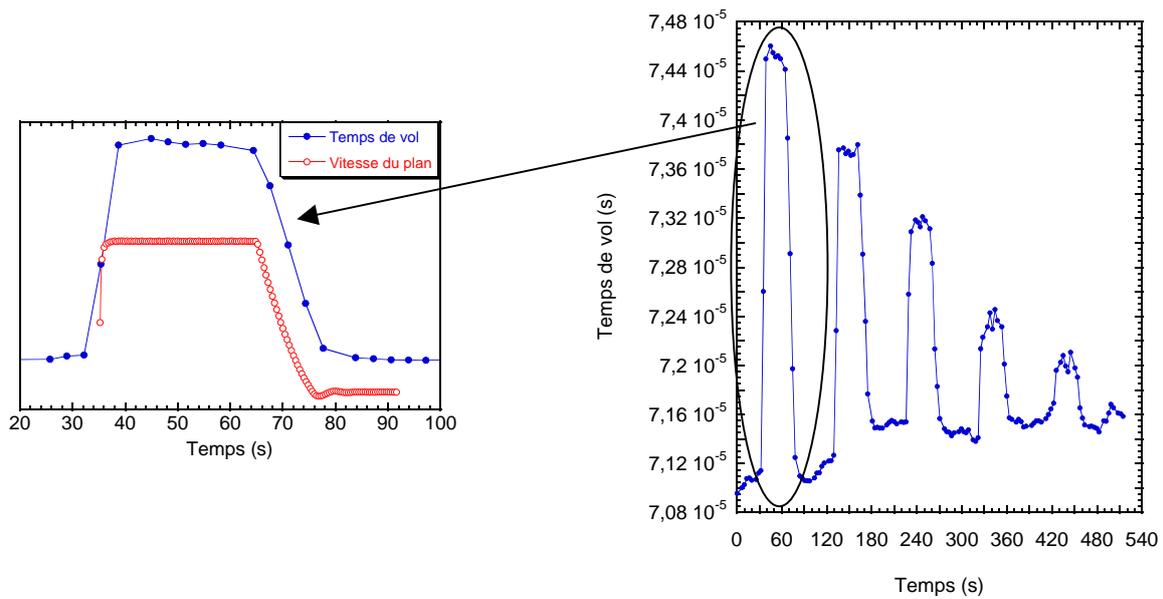


Figure 5.79 : à gauche, temps de vol (le temps de vol dans l'air est déjà retranché) en fonction du temps pour une zone cisailée de diamètre 2,4 cm d'une mousse en forme de sablier de SDS / N<sub>2</sub>, de bulles de rayon moyen 1 mm, consécutivement cisailée à 40 ; 30 ; 20 ; 10 ; 5 et 1 rpm et à droite, détail du créneau de cisaillement pour la vitesse du plan supérieur de 40 rpm

Ces mesures permettent enfin de mettre en évidence avec certitude la dilatance comme apport de liquide dans une zone cisailée. Aucun contact ne perturbe l'écoulement et l'effet du mûrissement est découplé puisqu'il a eu lieu pendant l'attente précédant l'expérience. Cependant, comme dans les expériences de Mujica et Fauve<sup>[1]</sup>, la vitesse du son (ou inversement le temps de vol) décroît (augmente) dans le temps à cause du grossissement des bulles. Une augmentation se voit surtout au début de l'expérience. Elle est tout à fait négligeable devant la variation induite par cisaillement, même pour les petits cisaillements, vers la fin de l'expérience, puisqu'elle tend vers un plateau dès 180 s. De plus, à la cessation du cisaillement, le temps de vol retombe à une valeur proche de celle avant le cisaillement, ce qui signifie que le processus est réversible, c'est-à-dire qu'une redistribution du liquide a lieu. Sur la figure 5.80, je trace d'une part la variation du temps de vol, et d'autre part la variation de la fraction volumique de liquide, calculée en résolvant l'équation du second degré obtenue avec l'équation (5.27), en fonction de la vitesse du plan supérieur. La moyenne de  $\varepsilon$  au repos correspond au temps de vol moyen au repos  $7,14 \cdot 10^{-5}$  s et vaut 0,00123. Pour cette  $\varepsilon$ , le calcul avec (5.26) donne une dilatance quasi-statique négative de  $\Delta\varepsilon = -2,5 \cdot 10^{-5}$ . Quand bien même la barre d'erreur grandit avec la vitesse –calculée pour une erreur de  $\pm 1$  mm sur le diamètre de la zone cisailée– une loi linéaire est trouvée, d'ordonnée à l'origine positive  $\Delta\varepsilon(v = 0)$  de  $2,5 \cdot 10^{-6}$ . L'ordre de grandeur de différence est probablement dû à la divergence de  $\Pi(\varepsilon \rightarrow 0^+)$ .

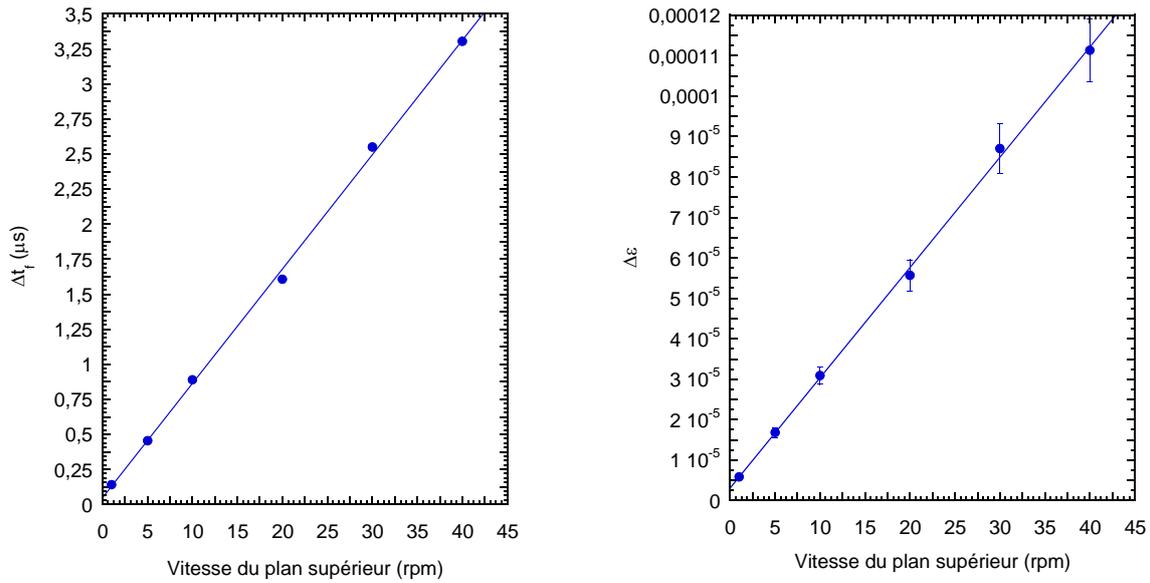


Figure 5.80 : de gauche à droite, variations du temps de vol et de la fraction volumique de liquide en fonction de la vitesse du plan supérieur pour les créneaux de cisaillement de la figure 5.79, avec au repos  $\varepsilon \approx 0,00123$

En ce qui concerne le signe de la variation, il se pourrait que le cas tridimensionnel diffère significativement du cas théorique bidimensionnel calculé par Weaire et Hutzler<sup>[3]</sup>, certainement au niveau de la fonction complexe en  $\varepsilon$  entre parenthèses dans (5.26).

Si j'analyse maintenant cette augmentation par le rapport de  $\varepsilon$  sous cisaillement sur  $\varepsilon$  au repos, j'obtiens évidemment une loi linéaire puisque la référence au repos est la même, mais surtout je trouve un facteur variant avec la vitesse du plan supérieur de 1,005 à 1,09. Or, en analysant la courbe de la figure 5.68 de la même manière dans la gamme  $0,05 \leq \varepsilon \leq 0,15$  dans laquelle une loi linéaire est une approximation convenable, je me rends compte que ce facteur varie peu, de 1,07 à 1,11. Ainsi, même si l'augmentation absolue paraît trop faible, l'augmentation relative pour les plus grandes vitesses du plan supérieur est tout à fait comparable à celle obtenue pour la dilatance quasi-statique dans la gamme des grandes  $\varepsilon$ .

Enfin, Weaire et Hutzler<sup>[3]</sup> précisent que  $\Delta\varepsilon(v)$  devrait plutôt être quadratique. Ce pourrait-il que l'hypothèse du milieu effectif ne soit pas valable ? L'équation (5.27) pour  $c$  est pourtant bien approchée par une loi de puissance d'exposant -0,5 en fonction de  $\varepsilon$  dans la gamme  $0,001 \leq \varepsilon \leq 0,3$ . La loi pour  $t_f$  est donc d'exposant 0,5 en fonction de  $\varepsilon$ . Comme  $\Delta t_f$  varie linéairement avec la vitesse du plan supérieur, alors  $\Delta\varepsilon$  devrait varier comme le carré de cette vitesse. Un tel comportement n'est pas observé, peut-être parce que les variations de  $t_f$  se situent dans une gamme réduite de faibles  $\varepsilon$ , où la courbe décrite par (5.27) est linéaire. Dans le futur, il faudra donc cisailier plus ou parvenir à travailler avec des mousses plus humides.

## VI. Conclusion générale et perspectives

Bien que deux aspects différents de la physique des mousses aient été traités dans ce mémoire, les résultats obtenus se font souvent écho.

Ainsi, le projet FOAM, visant à réaliser différentes expériences dans la Station Spatiale Internationale, notamment des travaux de rhéologie, a été au cœur de ma thèse et a permis d'éclairer des questions liées à l'imbibition capillaire. Mais mes résultats de rhéologie linéaire sur Terre vont indubitablement s'enrichir grâce aux travaux du projet FOAM, puisque j'apporte une nouvelle description des transitions de phase basée sur une analogie de la fraction volumique de liquide à une température, qui ne peut être vérifiée qu'en conditions d'impesanceur. D'autre part, l'imbibition capillaire et le drainage jouent un rôle important dans la rhéologie continue, pour laquelle j'ai montré que des écoulements de la phase continue liquide ont lieu, analogues à celles occasionnées dans des milieux granulaires par le phénomène appelé *dilatance dynamique*. Ces deux domaines de la physique des mousses présentent donc des similitudes, telles la dépendance des régimes d'écoulement au type de tensioactif et à la fraction volumique de liquide, ou la possibilité de maintenir des mousses de fractions volumiques de liquide différentes en contact lors des instabilités convectives (drainage) ou de la dilatance dynamique (rhéologie continue).

D'autre part, dans ce mémoire, une hypothèse forte a été posée, qui a été appuyée par quelques résultats préliminaires. Il s'agit du postulat que les films s'amincissent sous cisaillement, nuancé dans la dernière partie par l'observation qu'ils peuvent également grossir en paroi. Encore une fois, la dilatance paraît un bon candidat pour expliquer ce phénomène, puisque le cisaillement est alors localisé dans les films en paroi. Et encore une fois des expériences de drainage, par J. Pouvreau<sup>[1]</sup>, et plus tard C. Dame<sup>[EUFOAM 2006]</sup> montrent un effet similaire en paroi.

Pour finir sur ce rapprochement, la corrélation des périodes entre réarrangements mesurés par DWS et de la rhéologie continue pourraient eux aussi être liés à la dilatance. Une expérience de transmission de la lumière a en effet montré que le mûrissement est accéléré avec le taux de cisaillement, peut-être à cause de l'amincissement des films.

Ces résultats dessinent des perspectives passionnantes pour l'approche future des sujets de drainage et de rhéologie continue, qu'il faut maintenant certainement regrouper.

Pour la rhéologie linéaire, j'ai donné des réponses personnelles à quelques unes des questions ouvertes, en confirmant tout d'abord que la plupart des propriétés volumiques sont essentiellement contrôlées par la pression de Laplace, avec pour réserve des effets moins connus sur le comportement des films en fonction du type de tensioactif utilisé. En concevant une expérience de traction, j'ai trouvé que le module de Young est sûrement proche du module de cisaillement et que la déformation au seuil d'écoulement est atteinte pour un déplacement valant le diamètre moyen des bulles. Cette expérience m'a également permis de mesurer un coefficient de Poisson variant de 0,4 à 0,48 avec la fraction volumique de liquide, en bon accord avec la valeur théorique de 0,46 extraite de la formulation obtenue par analogie thermique. Pour les dépendances des modules de cisaillement à la fréquence et à la déformation, j'ai montré qu'elles sont en fait équivalentes lorsque les mesures sont réalisées pour un taux de cisaillement constant –qui varie lors des mesures oscillatoires classiques de balayage de la fréquence ou de la déformation– De la même manière qu'une taille caractéristique de la mousse contrôle la déformation au seuil d'écoulement, un temps caractéristique de sa dynamique contrôle le rapport fréquence sur taux de cisaillement au seuil d'écoulement.

# Références

- Adamson AW [1] AW Adamson 1997 *Physical Chemistry of Surfaces* (New York: John Wiley)
- AJINOMOTO CO. [1] AJINOMOTO CO. 1997 *Brochure Amilite GCK-12* Disponible sur Internet : < [www.suppliercd.com/scd10/AJIN0001/Attach/amilite.pdf](http://www.suppliercd.com/scd10/AJIN0001/Attach/amilite.pdf) >
- Almgren FJ [1] FJ Almgren, JE Taylor 1976 *Sci. Am.* **82** 3
- Anderson OL [1] OL Anderson 1966 *Phys. Rev.* **144** 553
- Bagnold RA [1] RA Bagnold 1954 *Proc. R. Soc. A* **225** 49  
[2] RA Bagnold 1966 *Proc. R. Soc. A* **295** 219
- Bail S [1] S Bail, J Dubail, L Guingot, G Roux, P Sung, L Tosini 2005 *Étude d'une mousse aqueuse en microgravité* 76p. Rapport de Projet Scientifique Commun, Physique, École Polytechnique
- Bantchev GB [1] GB Bantchev, DK Schwartz 2004 *Langmuir* **20** 11692  
[2] GB Bantchev, DK Schwartz 2003 *Langmuir* **19** 2673
- Barentin C [1] C Barentin, C Ybert, JM di Meglio, JF Joanny 1999 *J. Fluid Mech.* **397** 331
- Barnes HA [1] HA Barnes 1999 *J. Non-Newtonian Fluid Mech.* **81** 133
- Bécu L [1] L Bécu, S Manneville, A Colin 2006 *Phys. Rev. Lett.* **96** 138302
- Bengtzelius U [1] U Bengtzelius, W Götze, A Sjölander 1984 *J. Phys. C* **17** 5915
- Berg S [1] S Berg, EA Adelizzi, SM Troian 2005 *Langmuir* **21** 3867
- Bergeron V [1] V Bergeron 1999 *J. Phys.: Condens. Matter* **11** R215
- Binks BP [1] BP Binks 2002 *COCIS* **7** 21
- Bos MA [1] MA Bos, B Dunnewind, T van Vliet 2003 *Colloids Surf. B* **31** 95
- Bressy L [1] L Bressy, P Hébraud, V Schmitt, J Bibette 2003 *Langmuir* **19** 598
- Bretherton FP [1] FP Bretherton 1961 *J. Fluid Mech.* **10** 166
- Buchanan M [1] M Buchanan, M Atakhorrami, JF Palierne, FC MacKintosh, CF Schmidt 2005 *Phys. Rev. E* **72** 011504
- Buzza DMA [1] DMA Buzza, CYD Lu, ME Cates 1995 *J. Phys. II (France)* **5** 37
- Campbell CS [1] CS Campbell 2006 *Powder Tech.* **162** 208
- Caps H [1] H Caps, H Decauwer, ML Chevalier, G Soyez, M Ausloos, N Vandewalle 2003 *Eur. Phys. J. B* **33** 115

- Carrera Sánchez C [1] C Carrera Sánchez, MR Rodríguez Niño, JM Rodríguez Patino 2005 *Food Hydrocolloids* **19** 395
- Cheng HC [1] HC Cheng, R Lemlich 1983 *Ind. Eng. Chem. Fundam.* **22** 105
- Chieh C [1] C Chieh 1979 *Acta Cryst.* **35** 946
- Clark NO [1] NO Clark 1948 *Trans. Faraday Soc.* **44** 13
- Cohen-Addad S [1] S Cohen-Addad, R Höhler, Y Khidas 2004 *Phys. Rev. Lett.* **93** 028302  
[2] S Cohen-Addad, R Höhler 2001 *Phys. Rev. Lett.* **86** 4700  
[3] S Cohen-Addad, H Hoballah, R Höhler 1998 *Phys. Rev. E* **57** 6897
- Couarraze G [1] G Couarraze, JL Grossiord 2003 *Initiation à la rhéologie* (Paris: Tech. & Doc. Lavoisier)
- Courty S [1] S Courty, B Dollet, K Kassner, A Renault, F Graner 2003 *Eur. Phys. J. E* **11** 53
- Coussot P [1] P Coussot, QD Nguyen, HT Huynh, D Bonn 2002 *Phys. Rev. Lett.* **88** 175501
- Cox SJ [1] SJ Cox, G Bradley, S Hutzler, D Weaire 2001 *J. Phys.: Condens. Matter* **13** 4863  
[2] SJ Cox, G Verbist 2003 *Microgravity sci. technol.* **14** 45  
[3] SJ Cox, MDA Alonso, D Weaire, S Hutzler 2006 *Eur. Phys. J. E* **19** 17
- Curtayne P [1] P Curtayne 1998 *Mémoire de Master*, Trinity College, Dublin
- Datye AK [1] AK Datye, R Lemlich 1983 *Int. J. Multiphase Flow* **9** 627
- Denkov ND [1] ND Denkov, V Subramanian, D Gurovich, A Lips 2005 *Colloids Surf. A* **263** 129  
[2] ND Denkov, S Tcholakova, K Golemanov, V Subramanian, A Lips 2006 *Colloids Surf. A* **282-283** 329
- Derjaguin B [1] B Derjaguin 1933 *Kolloid-Z.* **64** 1
- Desai D [1] D Desai, R Kumar 1982 *Chem. Eng. Sci.* **37** 1361
- Dickinson E [1] E Dickinson, BS Murray, G Stainsby 1984 *J. Colloid Interface Sci.* **106** 259
- Dimitrova TD [1] TD Dimitrova, F Leal-Calderon 2001 *Langmuir* **17** 3235  
[2] TD Dimitrova, F Leal-Calderon 2004 *Adv. Colloid Interface Sci.* **108-109** 49
- Djabbarah NF [1] NF Djabbarah, DT Wasan 1982 *Chem. Eng. Sci.* **37** 175

- Dollet B [1] B Dollet, F Elias, C Quilliet, C Raufaste, M Aubouy, F Graner 2005 *Phys. Rev. E* **71** 031403
- Drenckhan W [1] W Drenckhan, S Gatz, D Weaire 2004 *Phys. Fluids* **16** 3115
- Durand M [1] M Durand 2002 *Contributions théorique et expérimentale à l'étude du drainage d'une mousse aqueuse* 159p. Thèse de doctorat, Sciences, Université Paris 11  
[2] M Durand, G Martinoty, D Langevin 1999 *Phys. Rev. E* **60** R6307  
[3] M Durand, D Langevin 2002 *Eur. Phys. J. E* **7** 35
- Durian DJ [1] DJ Durian, DA Weitz, DJ Pine 1991 *Science* **252** 686  
[2] DJ Durian, DA Weitz, DJ Pine 1991 *Phys. Rev. A* **44** R7902
- Farrell Jr. HM [1] HM Farrell Jr., EL Malin, EM Brown, PX Qi 2006 *COCIS* **11** 135
- Fordham S [1] S Fordham 1948 *Proc. R. Soc. A* **194** 1
- Fricke H [1] H Fricke 1924 *Phys. Rev.* **24** 575
- Fruhner H [1] H Fruhner, KD Wantke, K Lunkenheimer 1999 *Colloids Surf. A* **162** 193
- Fuchs M [1] M Fuchs, ME Cates 2002 *Phys. Rev. Lett.* **89** 248304  
[2] M Fuchs, ME Cates 2003 *J. Phys.: Condens. Matter* **15** S401
- Gardiner BS [1] BS Gardiner, BZ Dlugogorski, GJ Jameson 2000 *J. Non-Newtonian Fluid Mech.* **92** 151
- de Gennes PG [1] PG de Gennes, F Brochard-Wyart, D Quéré 2002 *Gouttes, bulles, perles et ondes* (Paris: Belin)
- Gittes F [1] F Gittes, FC MacKintosh 1998 *Phys. Rev. E* **58** R1241
- Gittings AS [1] AS Gittings, R Bandyopadhyay, DJ Durian 2004 *Europhys. Lett.* **65** 14
- Goldfarb I.I. [1] I.I. Goldfarb, KB Kahn, IR Schreiber 1988 *Fluid Dynamics* **23** 244
- Gopal AD [1] AD Gopal, DJ Durian 1999 *J. Colloid Interface Sci.* **213** 169  
[2] AD Gopal, DJ Durian 1995 *Phys. Rev. Lett.* **75** 2610  
[3] AD Gopal, DJ Durian 2003 *Phys. Rev. Lett.* **91** 188303
- Hales TC [1] TC Hales 2001 *Discrete Comput. Geom.* **25** 1
- Herzhaft B [1] B Herzhaft 2002 *J. Colloid Interface Sci.* **247** 412
- Hilgenfeldt S [1] S Hilgenfeldt, AM Kraynik, SA Koehler, HA Stone 2001 *Phys. Rev. Lett.* **86** 2685  
[2] S Hilgenfeldt, SA Koehler, HA Stone 2001 *Phys. Rev. Lett.* **86** 4704

- Höhler R [1] R Höhler, S Cohen-Addad 2005 *J. Phys.: Condens. Matter* **17** R1041  
 [2] R Höhler, S Cohen-Addad, A Asnacios 1999 *Europhys. Lett.* **48** 93
- Hoover WG [1] WG Hoover, FH Ree 1968 *J. Chem. Phys.* **49** 3609
- Horne DS [1] DS Horne 2006 *COCIS* **11** 148
- Houltz Y [1] Y Houltz, C Lockowandt, P Andersson, O Janson, D Langevin, A Saint-Jalmes, S Marze, M Adler, O Pitois, B Kronberg, M Andersson 2005 **In** *17<sup>th</sup> ESA Symposium on European Rocket and Balloon Programmes and Related Research* ISBN 92-9092-901-4 565
- Hutzler S [1] S Hutzler, SJ Cox, G Wang 2005 *Colloids Surf. A* **263** 178  
 [2] S Hutzler, D Weaire, R Crawford 1998 *Europhys. Lett.* **41** 461
- Jaeger HM [1] HM Jaeger, SR Nagel, RP Behringer 1996 *Rev. Mod. Phys.* **68** 1259
- Kaloun S [1] S Kaloun, M Skouri, A Knaebel, JP Münch, P Hébraud 2005 *Phys. Rev. E* **72** 011401
- Kanner B [1] B Kanner, JE Glass 1969 *Ind. Eng. Chem.* **61** 31
- Khan SA [1] SA Khan, CA Schnepper, RC Armstrong 1988 *J. Rheol.* **32** 69
- Koehler SA [1] SA Koehler, S Hilgenfeldt, HA Stone 2000 *Langmuir* **16** 6327  
 [2] SA Koehler, S Hilgenfeldt, HA Stone 1999 *Phys. Rev. Lett.* **82** 4232  
 [3] SA Koehler, S Hilgenfeldt, HA Stone 2004 *J. Colloid Interface Sci.* **276** 420  
 [4] SA Koehler, S Hilgenfeldt, ER Weeks, HA Stone 2004 *J. Colloid Interface Sci.* **276** 439
- Kotovskiy J [1] J Kotovskiy, MJ Rosen 1998 *J. Rehabil. Res. Dev.* **35** 373
- Krägel J [1] J Krägel, S Siegel, R Miller, M Born, KH Schano 1994 *Colloids Surf. A* **91** 169
- Kruglyakov PM [1] PM Kruglyakov, DR Exerowa, Khr I Khristov 1991 *Langmuir* **7** 1846
- de Kruif CG [1] CG de Kruif, RP May 1991 *Eur. J. Biochem.* **200** 431
- Labiausse V [1] V Labiausse 2004 *Rhéologie non linéaire des mousses aqueuses* 223p. Thèse de doctorat, Physique, Université de Marne-la-Vallée
- Langevin D [1] D Langevin 1999 *J. Chim. Phys.* **96** 968  
 [2] D Langevin 2002 *Viscoelasticity of Monolayers* **In** AT Hubbard (ed.) *Encyclopedia of Surface and Colloid Science* (New York: Marcel Dekker)

- Lemlich R [1] R Lemlich 1978 *J. Colloid Interface Sci.* **64** 107  
 [2] R Lemlich 1985 *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.* **24** 686
- Leonard RA [1] RA Leonard, R Lemlich 1965 *AIChE J.* **11** 18
- Liu AJ [1] AJ Liu, S Ramaswamy, TG Mason, H Gang, DA Weitz 1996  
*Phys. Rev. Lett.* **76** 3017
- Magrabi SA [1] SA Magrabi, BZ Dlugogorski, GJ Jameson 1999 *Chem. Eng. Sci.*  
**54** 4007
- Mackie A [1] A Mackie, P Wilde 2005 *Adv. Colloid Interface Sci.* **117** 3
- Maldonado-Valderrama J [1] J Maldonado-Valderrama, VB Fainerman, MJ Gálvez-Ruiz,  
 A Martin-Rodríguez, MA Cabrerizo-Vílchez, R Miller 2005  
*J. Phys. Chem. B* **109** 17608
- Mase GT [1] GT Mase, GE Mase 1999 *Continuum Mechanics for Engineers*  
 (New York: CRC Press)
- Mason TG [1] TG Mason, J Bibette, DA Weitz 1995 *Phys. Rev. Lett.* **75** 2051  
 [2] TG Mason, J Bibette, DA Weitz 1996 *J. Colloid Interface Sci.*  
**179** 439  
 [3] TG Mason, DA Weitz 1995 *Phys. Rev. Lett.* **74** 1250
- Maxwell JC [1] JC Maxwell 1892 *A Treatise on Electricity and Magnetism*  
 (Oxford: Clarendon)
- Meredith RE [1] RE Meredith, CW Tobias 1961 *J. Electrochem. Soc.* **108** 286
- Miller R [1] R Miller, R Wüstneck, J Krägel, G Kretzschmar 1996  
*Colloids Surf. A* **111** 75
- Miyazaki K [1] K Miyazaki, HM Wyss, DA Weitz, DR Reichman 2006  
*Europhys. Lett.* **75** 915
- Møller PCF [1] PCF Møller, J Mewis, D Bonn 2006 *Soft Matter* **2** 274
- Morse DC [1] DC Morse 1998 *Phys. Rev. E* **58** R1237
- Mujica N [1] N Mujica, S Fauve 2002 *Phys. Rev. E* **66** 021404
- Mullins WW [1] WW Mullins 1986 *J. Appl. Phys.* **59** 1341  
 [2] WW Mullins 1989 *Acta Metall.* **37** 2979
- Mysels KJ [1] KJ Mysels, K Shinoda, S Frankel 1959 *Soap Films : Studies of  
 Their Thinning and a Bibliography* (New York: Pergamon Press)
- van der Net A [1] A van der Net, W Drenckhan, D Weaire, S Hutzler 2006 *Soft Matter*  
**2** 129
- Nguyen AV [1] AV Nguyen 2002 *J. Colloid Interface Sci.* **249** 194

- O'Connell JE [1] JE O'Connell, VY Grinberg, CG de Kruif 2003  
*J. Colloid Interface Sci.* **258** 33
- Okui N [1] N Okui 1990 *Polymer* **31** 92
- Oswald P [1] P Oswald 2005 *Rhéophysique : ou comment coule la matière*  
(Paris: Belin)
- Peters EAJF [1] EAJF Peters 1995 *Mémoire de Master*, Université Technologique de Eindhoven
- Petkov JT [1] JT Petkov, KD Danov, ND Denkov, R Aust, F Durst 1996 *Langmuir* **12** 2650
- Phelan R [1] R Phelan, D Weaire, EAJF Peters, G Verbist 1996 *J. Phys.:*  
*Condens. Matter* **8** L475
- Pitois O [1] O Pitois, C Fritz, M Vignes-Adler 2005 *J. Colloid Interface Sci.* **282** 458
- Plateau JAF [1] JAF Plateau 1873 *Statique expérimentale et théorique des liquides soumis aux seules forces moléculaires* (Paris: Gauthier-Villars)
- Poskanzer AM [1] AM Poskanzer, FC Goodrich 1975 *J. Phys. Chem.* **79** 2122  
[2] A Poskanzer, FC Goodrich 1975 *J. Colloid Interface Sci.* **52** 213
- Pouvreau J [1] J Pouvreau 2002 *Contribution à la modélisation de la contamination par mousse liquide : étude expérimentale et théorique de l'écoulement de la mousse et du film liquide formé en paroi* 315p. Thèse de doctorat, Physique, Institut National Polytechnique de Grenoble
- Princen HM [1] HM Princen 2001 *The Structure, Mechanics, and Rheology of Concentrated Emulsions and Fluid Foams* In J Sjöblom (ed.)  
*Encyclopedia of Emulsion Technology* (New York: Marcel Dekker)  
Chapitre **11** p243-278  
[2] HM Princen, AD Kiss 1986 *J. Colloid Interface Sci.* **112** 427  
[3] HM Princen, AD Kiss 1989 *J. Colloid Interface Sci.* **128** 176
- Pusey PN [1] PN Pusey, W van Megen 1987 *Phys. Rev. Lett.* **59** 2083
- Rao A [1] A Rao, J Kim, RR Thomas 2005 *Langmuir* **21** 617
- Raufaste C [1] C Raufaste, B Dollet, S Cox, Y Jiang, F Graner 2006  
arXiv:cond-mat/0608719 v2
- Reinelt DA [1] DA Reinelt, AM Kraynik 1996 *J. Fluid Mech.* **311** 327  
[2] DA Reinelt, AM Kraynik 1989 *J. Colloid Interface Sci.* **132** 491

- Reynolds O [1] O Reynolds 1885 *Phil. Mag.* **20** 469  
 [2] O Reynolds 1886 *Proc. R. Instn. GB*, présenté le 12 Février,  
 transcrit dans *Various Transactions and Journals II*  
 (Cambridge: University Press)
- Ridout MJ [1] MJ Ridout, AR Mackie, PJ Wilde 2004 *J. Agric. Food Chem.* **52**  
 3930
- Rodts S [1] S Rodts, JC Baudez, P Coussot 2005 *Europhys. Lett.* **69** 636
- Rouyer F [1] F Rouyer, S Cohen-Addad, R Höhler 2005 *Colloids Surf. A* **263** 111  
 [2] F Rouyer, S Cohen-Addad, M Vignes-Adler, R Höhler 2003  
*Phys. Rev. E* **67** 021405
- Rowe PW [1] PW Rowe 1962 *Proc. R. Soc. A* **269** 500
- Saugey A [1] A Saugey, W Drenckhan, D Weaire 2006 *Phys. Fluids* **18** 053101
- Safouane M [1] M Safouane 2003 *Drainage des mousses aqueuses : rôle de la  
 rhéologie du fluide moussant* 182p. Thèse de doctorat, Sciences,  
 Université Paris 11
- Saint-Jalmes A [1] A Saint-Jalmes, Y Zhang, D Langevin 2004 *Eur. Phys. J. E* **15** 53  
 [2] A Saint-Jalmes, S Marze, M Safouane, D Langevin 2006  
*Microgravity sci. technol.* **18** 22  
 [3] A Saint-Jalmes, SJ Cox, S Marze, M Safouane, D Langevin,  
 D Weaire 2006 *Microgravity sci. technol.* **18** 108  
 [4] A Saint-Jalmes, H Ferraz, M Peugeot, D Langevin 2005  
*Colloids Surf. A* **263** 219  
 [5] A Saint-Jalmes, MU Vera, DJ Durian 1999 *Eur. Phys. J. B* **12** 67  
 [6] A Saint-Jalmes, DJ Durian 1999 *J. Rheol.* **43** 1411
- Schwartz LW [1] LW Schwartz, HM Princen 1987 *J. Colloid Interface Sci.* **118** 201
- Sollich P [1] P Sollich, F Lequeux, P Hébraud, ME Cates 1997 *Phys. Rev. Lett.*  
**78** 2020  
 [2] P Sollich 1998 *Phys. Rev. E* **58** 738
- Stamenović D [1] D Stamenović, TA Wilson 1984 *J. Appl. Mech.* **51** 229  
 [2] D Stamenović 1991 *J. Colloid Interface Sci.* **145** 255
- Stevenson P [1] P Stevenson 2006 *Chem. Eng. Sci.* **61** 4503
- Terriac E [1] E Terriac, J Etrillard, I Cantat 2006 *Europhys. Lett.* **74** 909
- Thomas GL [1] GL Thomas, RMC de Almeida, F Graner 2006 *Phys. Rev. E*  
**74** 021407

- Tian Y [1] Y Tian, RG Holt, RE Apfel 1997 *J. Colloid Interface Sci.* **187** 1
- Tschoegl NW [1] NW Tschoegl 1961 *Kolloid-Z.* **181** 19
- Turner JCR [1] JCR Turner 1976 *Chem. Eng. Sci.* **31** 487
- Vera MU [1] MU Vera, A Saint-Jalmes, DJ Durian 2001 *Appl. Opt.* **40** 4210  
[2] MU Vera, A Saint-Jalmes, DJ Durian 2000 *Phys. Rev. Lett.* **84** 3001
- Verbist G [1] G Verbist, D Weaire, AM Kraynik 1996 *J. Phys.: Condens. Matter* **8** 3715
- Viasnoff V [1] V Viasnoff, F Lequeux 2002 *Phys. Rev. Lett.* **89** 065701
- Vincent-Bonnieu S [1] S Vincent-Bonnieu, R Höhler, S Cohen-Addad 2006 *Europhys. Lett.* **74** 533
- Wachtman Jr. JB [1] JB Wachtman Jr., WE Tefft, DG Lam Jr., CS Apstein 1961 *Phys. Rev.* **122** 1754
- Weaire D [1] D Weaire, R Phelan 1994 *Phil. Mag. Lett.* **69** 107  
[2] D Weaire, S Hutzler 1999 *The Physics of Foams* (Oxford: Clarendon Press)  
[3] D Weaire, S Hutzler 2003 *Phil. Mag. Lett.* **83** 2747
- Weitz DA [1] DA Weitz, DJ Pine 1993 *Diffusing-wave spectroscopy* In W Brown (ed.) *Dynamic Light Scattering : the method and some applications* (Oxford: Clarendon Press) Chapitre **16** p652-720
- Wu XL [1] XL Wu, DJ Pine, PM Chaikin, JS Huang, DA Weitz 1990 *J. Opt. Soc. Am. B* **7** 15
- Wurlitzer S [1] S Wurlitzer, H Schmiedel, TM Fischer 2002 *Langmuir* **18** 4393
- Wüstneck R [1] R Wüstneck, J Krägel, R Miller, PJ Wilde, DC Clark 1996 *Colloids Surf. A* **114** 255
- Yoshimura AS [1] AS Yoshimura, RK Prud'homme, HM Princen, AD Kiss 1987 *J. Rheol.* **31** 699
- Zakri C [1] C Zakri, A Renault, B Berge 1998 *Physica B* **248** 208

# Mes publications

A Saint-Jalmes, S Marze, D Langevin 2004 *Coarsening and Rheology of Protein and Surfactant Foams* **In** E Dickinson (ed.) *Food Colloids 2004 : Interactions, Microstructure and Processing* (Cambridge: Royal Society of Chemistry) **ISBN 0-85404-638-0** 273

A Saint-Jalmes, S Marze, D Langevin 2004 *Surfactant and Protein Foams : differences in Drainage and Rheology* **In** W Gutkowski, TA Kowalewski (eds.) *Mechanics of the 21 st Century, Proceedings of the 21 st International Congress of Theoretical and Applied Mechanics* (Springer-Verlag) **ISBN 1-4020-3456-3**

SPL Marze, A Saint-Jalmes, D Langevin 2005 *Comparing Surfactant and Protein Foams : Linear Rheology and Dilatancy effects* **In** *Colloids Surf. A* **263** 121

Y Houltz, C Lockowandt, P Andersson, O Janson, D Langevin, A Saint-Jalmes, S Marze, M Adler, O Pitois, B Kronberg, M Andersson 2005 *The Physics of Foams : the Module FOAM-2 and its Flight on MAXUS 6* **In** *17<sup>th</sup> ESA Symposium on European Rocket and Balloon Programmes and Related Research* **ISBN 92-9092-901-4** 565

S Marze, A Saint-Jalmes, D Langevin, SJ Cox, D Weaire 2005 *Aqueous Foam Experiment in the MAXUS 6 Rocket : towards the Development of an ISS Module* **In** *17<sup>th</sup> ESA Symposium on European Rocket and Balloon Programmes and Related Research* **ISBN 92-9092-901-4** 573

K Feitosa, S Marze, A Saint-Jalmes, DJ Durian 2005 *Electrical conductivity of dispersions : from dry foams to dilute suspensions* **In** *J. Phys.: Condens. Matter* **17** 6301

A Saint-Jalmes, S Marze, M Safouane, D Langevin 2006 *Foam Experiments in Parabolic Flights : Development of an ISS Facility and Capillary Drainage Experiments* **In** *Microgravity sci. and technol.* **18** 22

A Saint-Jalmes, SJ Cox, S Marze, M Safouane, D Langevin, D Weaire 2006 *Experiments and Simulations of Liquid Imbibition in Aqueous Foam under Microgravity* **In** *Microgravity sci. and technol.* **18** 108

# Mes participations à des colloques

A Saint-Jalmes, S Marze, D Langevin 2004 *Coarsening and Rheology of Protein and Surfactant Foams* **In** *Food Colloids 2004 : interactions, microstructure and processing* 18-21 avril, Harrogate, Royaume-Uni, **Oral** assuré par A Saint-Jalmes

S Marze, A Saint-Jalmes, D Langevin 2004 *Comparing Surfactant and Protein Foams : Linear Rheology and Dilatancy effects* **In** *5<sup>th</sup> European Conference on Foams, Emulsions and Applications* 5-8 juillet, Champs-sur-Marne, France, **Oral** et **Poster** *Foam experiments in Parabolic Flights : preparing the FOAM Experimental Container for the ISS* (Prix : Outstanding Research Award Poster)

S Marze, A Saint-Jalmes, D Langevin, SJ Cox, D Weaire 2005 *Aqueous Foam Experiment in the MAXUS 6 Rocket : towards the Development of an ISS Module* **In** *17<sup>th</sup> ESA Symposium on European Rocket and Balloon Programmes and Related Research* 30 mai-2 juin, Sandefjord, Norvège, **Oral**

S Marze, A Saint-Jalmes, D Langevin 2005 *Aqueous Foam Rheology : physicochemical and non linear effects in the small strain and steady shear regimes* **In** *6<sup>th</sup> liquid matter conference* 2-6 juillet, Utrecht, Pays-Bas, **Poster**

S Marze 2005 *Rhéologie et stabilité des mousses aqueuses* **In** *Journées CNES Jeunes Chercheurs* 28-29 septembre, Toulouse, France, **Oral** et **Poster**

S Marze, A Saint-Jalmes, H Ritacco, D Langevin 2005 *Transport diffusif de liquide dans une mousse aqueuse en micropesanteur* **In** *GDR Micropesanteur Fondamentale et Appliquée* 17-19 octobre, Carry-le-Rouet, France, **Oral**

S Marze, A Saint-Jalmes, H Ritacco, D Langevin 2006 *Liquid transport in aqueous foams under microgravity followed by "Like sleeping foam..."* **In** *École de Physique Les Houches : Mousses liquides : un système complexe modèle* 9-20 janvier, Les Houches, France, **Oral**

S Marze, A Saint-Jalmes, D Langevin 2006 *Physicochemical effects on linear viscoelastic and continuous slip regimes of 3D aqueous foams* **In** *6<sup>th</sup> European Conference on Foams, Emulsions and Applications* 2-6 juillet, Potsdam, Allemagne, **Oral** et **Poster** (en collaboration avec F Elias et JC Bacri, Université Paris VII) *Sound Propagation in Aqueous Foams*

# Résumé

Ce mémoire de thèse rapporte des résultats sur deux problèmes de la physique des mousses aqueuses tridimensionnelles : le transport de fluide par imbibition capillaire et la rhéologie. Ils sont tous deux traités par une approche physico-chimique et multi-échelles, les mesures en volume étant reliées à des mesures aux interfaces gaz / liquide. Lors de ce travail, les types de tensioactif et de gaz ont été variés de façon à contrôler les propriétés interfaciales. En plus de ces paramètres, l'effet de la fraction volumique de liquide a été étudié.

Les caractéristiques de l'imbibition capillaire ont été mesurées par des techniques optiques et électriques au cours de vols paraboliques, permettant de supprimer la composante gravitationnelle du drainage. Les équations théoriques décrivent correctement les résultats expérimentaux en dessous d'une fraction volumique de liquide de 0,12. Au delà, j'ai calculé une nouvelle équation pour tenir compte d'une autre répartition du liquide dans la mousse. Des résultats d'essais techniques liés à l'avancement de programmes ESA / CNES sont également exposés.

La rhéologie a été mesurée en modes oscillatoire et continu. Le premier mode permet d'attribuer l'origine de la viscoélasticité des mousses aqueuses à la pression de Laplace, avec une possible correction par l'épaisseur des films. En outre, j'ai développé un modèle basé sur l'analogie de la fraction volumique de liquide à une température. Le second mode, assisté par la DWS (Diffusing-Wave Spectroscopy), permet de relier l'écoulement macroscopique à des réarrangements microscopiques, tout en tenant compte du glissement en paroi. Des phénomènes de dilatance ont été mis en évidence pour la première fois dans les mousses. Ils conduisent à des écoulements de la phase liquide, qui semblent être contrôlés, à première vue, par les mêmes paramètres que les écoulements de drainage.

# Mots clés

Mousse aqueuse - micropesanteur - drainage - imbibition - interface - rhéologie - traction - cisaillement - glissement - DWS - diffusion multiple de la lumière - dilatance - conductance

# *Abstract*

This thesis sheds light on two problems in 3D aqueous foams physics : fluid transport by capillary imbibition and rheology. A multiscale physicochemical approach is chosen, bulk measurements being linked to measurements at the gas / liquids interfaces. To do so, different surfactants and gas have been used, in order to control interfacial properties. On top of these parameters, the effect of the liquid volume fraction has been studied.

Some capillary imbibition characteristics have been measured by optical and electrical techniques during parabolic flights, allowing the suppression of gravitational drainage. Theoretical equations correctly describe the experimental results below a liquid volume fraction of 0,12. Above this limit, I have derived a new equation taking into account another distribution of liquid within the foam. Technical results from ESA / CNES programmes phases are also reported.

Rheology has been measured in both oscillatory and continuous modes. The first mode allows to originate the aqueous foams viscoelasticity from the Laplace pressure, with a possible correction by the film thickness. Moreover, I have developed a model based on the analogy between the liquid volume fraction and a temperature. The second mode, together with DWS (Diffusing-Wave Spectroscopy), allows to link macroscopic flow to microscopic rearrangements, while taking wall slip into account. Dilatancy phenomena have been evidenced for the first time in foams. Those lead to liquid phase flows which seem to be controlled, at first glance, by the same parameters than drainage flows.

# *Keywords*

Aqueous foam - microgravity - drainage - imbibition - interface - rheology - traction - shear - slip - DWS - diffusing-wave spectroscopy - dilatancy - electrical conductivity