



**HAL**  
open science

## Propriétés adhésives entre deux bulles de savon

Sébastien Besson

► **To cite this version:**

Sébastien Besson. Propriétés adhésives entre deux bulles de savon. Dynamique des Fluides [physics.flu-dyn]. Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, 2007. Français. NNT: . tel-00172878v1

**HAL Id: tel-00172878**

**<https://theses.hal.science/tel-00172878v1>**

Submitted on 18 Sep 2007 (v1), last revised 19 Sep 2007 (v2)

**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.

THÈSE DE DOCTORAT DE  
L'UNIVERSITÉ PIERRE ET MARIE CURIE

Spécialité Physique  
présentée par

Sébastien BESSON

pour obtenir le grade de  
DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ PIERRE ET MARIE CURIE

PROPRIÉTÉS ADHÉSIVES  
ENTRE DEUX BULLES DE SAVON

Soutenue le 10 septembre 2007 devant le jury composé de :

Mme.	Anne-Marie Cazabat	Président du jury
Mme.	Isabelle Cantat	Rapporteur
Mme.	Sylvie Cohen-Addad	Rapporteur
M.	Stefan Hutzler	Examineur
M.	Didier Chatenay	Directeur de thèse
M.	Georges Debrégeas	Co-directeur de thèse



# Remerciements

*Je tiens à remercier :*

*Isabelle Cantat, Sylvie Cohen-Addad, Stefan Hutzler qui ont accepté de faire partie de mon jury, Didier Chatenay qui a accepté d'endosser le rôle de directeur de thèse et Anne-Marie Cazabat pour avoir permis la réalisation de cette thèse et avoir présidé ce jury.*

*L'ensemble des personnes au sein des deux structures que sont le Laboratoire des Fluides Organisés et le Laboratoire de Physique Statistique avec qui j'ai eu l'occasion d'interagir. Les personnes qui m'ont accueilli au sein du Laboratoire de Physique des Matériaux Divisés et des Interfaces et m'ont permis l'utilisation des équipements, Sylvie Cohen-Addad et Reinhard Höhler tout particulièrement.*

*Ken Brakke pour son aide sur les simulations Surface Evolver.*

*De manière générale, tout ceux qui ont contribué d'une façon ou d'une autre à l'aboutissement de ce travail.*

*Un grand merci à l'ensemble de l'équipe de la D22 avec qui j'ai passé ces trois dernières années.*

*Mes amis qui n'ont pas besoin d'être nommés ici pour savoir en quelle estime je les porte.*

*Ma famille à qui je dédie cette thèse.*

*Georges, enfin. Nul besoin d'en écrire des pages : réaliser ce travail avec toi fut une chance et un grand plaisir. Merci pour tout.*



# Sommaire

<b>Sommaire</b>	<b>5</b>
<b>Notations</b>	<b>9</b>
<b>Introduction</b>	<b>11</b>
<b>I Films liquides et mousses aqueuses</b>	<b>13</b>
Introduction	14
I.1 Interfaces eau/air et films liquides	14
I.1.a. Tension de surface	14
I.1.b. Approche thermodynamique de Gibbs	16
I.1.c. Isotherme de tension de surface	18
I.1.d. Double interface	19
I.1.e. Courbure et pression	22
I.2 Rhéologie interfaciale	25
I.2.a. Élasticité et viscosité interfaciale	25
I.2.b. Module dilatationnel d'élasticité	26
I.2.c. Modèles rhéologiques de surface	27
I.3 Mousses aqueuses	28
I.3.a. Définition	28
I.3.b. Description géométrique	28
I.3.c. Évolution des mousses	30
I.4 Rhéologie des mousses	31
Conclusion	34
<b>II Partie expérimentale</b>	<b>35</b>
Introduction	36
II.1 Montages expérimentaux	36
II.1.a. Formation d'une bulle	36
II.1.b. Montage de la bulle oscillante	38
II.1.c. Montage de la double bulle	39
II.1.d. Imagerie	40
II.1.e. Interfaçage	41
II.1.f. Solutions étudiées	41
II.1.g. Protocole expérimental	42

II.2	Traitement d'images . . . . .	42
II.2.a.	Extraction de profils d'une bulle . . . . .	42
II.2.b.	Reconstitution des profils . . . . .	44
II.2.c.	Rayon et angle de contact . . . . .	44
II.2.d.	Reconstitution du bord de Plateau . . . . .	45
II.2.e.	Calibration optique . . . . .	45
<b>III</b>	<b>Bulles de savon au contact</b>	<b>47</b>
	Introduction . . . . .	48
III.1	Expérience de mise au contact . . . . .	48
III.1.a.	Évolution du rayon de contact . . . . .	49
III.1.b.	Évolution de l'angle de contact . . . . .	50
III.1.c.	Origine de la déviation de l'angle de contact . . . . .	52
III.2	Simulations de l'expérience de la double bulle . . . . .	54
III.2.a.	Méthode numérique . . . . .	54
III.2.b.	Configuration d'équilibre . . . . .	55
III.2.c.	Effet du rayon de contact et du volume du bord de Plateau . . . . .	57
III.3	Modèle de tension de ligne négative . . . . .	58
III.3.a.	Décoration et excès d'énergie . . . . .	58
III.3.b.	Effet de la courbure de la ligne triple . . . . .	59
III.3.c.	Expression littérale dans le cas de la double bulle . . . . .	59
III.4	Validation de la correction statique . . . . .	61
III.4.a.	Validation numérique . . . . .	61
III.4.b.	Validation expérimentale . . . . .	62
III.4.c.	Limites expérimentales de la correction du bord de Plateau . . . . .	63
	Conclusion . . . . .	64
<b>IV</b>	<b>Dynamique d'adhésion entre bulles de savon</b>	<b>65</b>
	Introduction . . . . .	66
IV.1	Déformation à vitesse imposée . . . . .	66
IV.1.a.	Expérience de séparation . . . . .	66
IV.1.b.	Expérience de relaxation . . . . .	66
IV.1.c.	Effet de la vitesse de séparation . . . . .	68
IV.2	Déformation sinusoïdale . . . . .	69
IV.2.a.	Expérience oscillatoire . . . . .	69
IV.2.b.	Module angulaire . . . . .	71
IV.2.c.	Discussion . . . . .	72
IV.3	Rhéologie dilatationnelle des films de savon . . . . .	74
IV.3.a.	Comportement fréquentiel . . . . .	75
IV.3.b.	Discussion . . . . .	77
IV.4	Lien entre rhéologie de surface et modules angulaires . . . . .	78
IV.4.a.	Relation entre angle de contact et tension de surface . . . . .	78
IV.4.b.	Équation de conservation de la masse . . . . .	79
IV.4.c.	Relation entre tension de surface et déformation de surface . . . . .	80
IV.4.d.	Évolution du module angulaire . . . . .	83

---

IV.4.e. Régimes limites . . . . .	83
IV.4.f. Comparaison avec les données expérimentales . . . . .	84
IV.4.g. Discussion . . . . .	86
Conclusion . . . . .	86
<b>V Modulation des propriétés dynamiques</b>	<b>89</b>
Introduction . . . . .	90
V.1 Fraction liquide . . . . .	90
V.2 Modulation de la fraction de glycérol . . . . .	90
V.3 Ajout de dodécanol . . . . .	93
V.4 Effet de polymères hydrosolubles . . . . .	97
Conclusion . . . . .	100
<b>VI Adhésion et rhéologie des mousses</b>	<b>101</b>
Introduction . . . . .	102
VI.1 Montage expérimental . . . . .	102
VI.1.a. Générateur de mousse . . . . .	102
VI.1.b. Transmission diffuse de la lumière . . . . .	103
VI.1.c. Mousses étudiées . . . . .	103
VI.2 Rhéométrie . . . . .	104
VI.2.a. Détermination du régime linéaire . . . . .	104
VI.2.b. Rhéologie linéaire . . . . .	105
VI.3 Modèle de viscoélasticité . . . . .	106
VI.3.a. Modèle de Princen . . . . .	107
VI.3.b. Correction associée aux modules angulaires . . . . .	112
VI.3.c. Discussion . . . . .	113
Conclusion . . . . .	115
<b>Conclusion</b>	<b>117</b>
<b>A Modèle de Lucassen</b>	<b>121</b>
<b>B Article</b>	<b>125</b>
<b>Bibliographie</b>	<b>135</b>



# Notations

<b>Symboles</b>	<b>Signification</b>
$A^*$	Module angulaire complexe
$A'$	Module angulaire élastique
$A''$	Module angulaire visqueux
$c$	Concentration volumique en tensioactifs
$Ca$	Nombre capillaire
$D$	Coefficient de diffusion volumique
$D_S$	Coefficient de diffusion surfacique
$d$	Distance entre bulles
$\varepsilon$	Énergie
$E^*$	Module dilatationnel complexe
$E'$	Module dilatationnel élastique
$E''$	Module dilatationnel visqueux
$E_0$	Élasticité limite
$G^*$	Module macroscopique
$G'$	Module élastique
$G''$	Module macroscopique visqueux
$h$	Épaisseur des films
$J_V$	Flux d'échange volumique
$J_S$	Flux d'échange surfacique
$P$	Pression de gaz
$P_l$	Pression de liquide
$R$	Rayon de bulle
$r_c$	Rayon de contact
$r_{PB}$	Rayon du bord de Plateau
$S$	Surface
$\varepsilon$	Déformation macroscopique
$\gamma$	Tension de surface
$\Gamma$	Concentration surfacique en tensioactif
$\eta$	Viscosité volumique
$\eta_s$	Viscosité de cisaillement
$\omega$	Pulsation
$\Pi$	Pression de disjonction
$\Phi_l$	Fraction volumique en liquide
$\sigma$	Contrainte macroscopique
$\theta$	Angle de contact



# Introduction

Les mousses liquides sont des dispersions denses de gaz dans une matrice liquide. Ces systèmes impliquent différentes échelles de taille (figure 1) [1]. Les bulles ont des tailles typiques dans la gamme 0,1 - 10 mm. Les films de savon qui séparent les bulles ont une épaisseur de l'ordre de  $1 \mu\text{m}$ . Ils sont stabilisés par la présence de tensioactifs qui forment une couche monomoléculaire en équilibre avec la phase liquide.

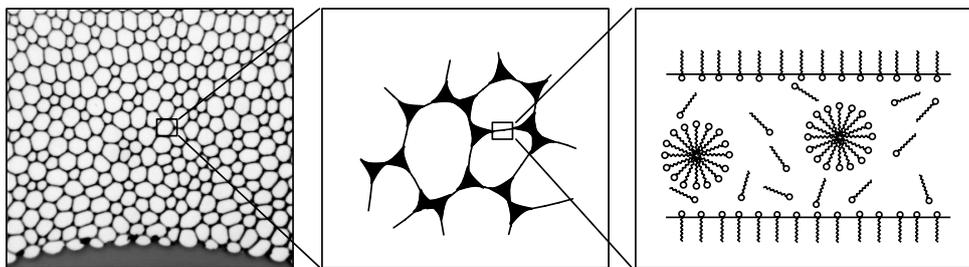


FIG. 1 – Diverses échelles de taille mises en jeu au sein des mousses liquides : des bulles de savon aux tensioactifs.

Les mousses ont des comportements mécaniques intermédiaires entre un fluide et un solide qui ont été récemment l'objet de nombreuses études [2]. Une partie importante de leurs propriétés rhéologiques peut être comprise à partir d'une description purement géométrique et topologique. Ainsi l'existence d'un comportement élastique à faible déformation résulte de l'augmentation de la surface développée et donc de l'énergie de surface du système [3, 4]. Au-delà d'une contrainte seuil, des réarrangements topologiques de la structure permettent une relaxation locale des contraintes élastiques [1, 5]. Néanmoins, de nombreuses propriétés rhéologiques, notamment pour des fréquences de sollicitation élevées, restent à ce jour mal comprises. Celles-ci mettent en jeu des modulations rapides des films de savon. Or ces films possèdent eux mêmes des propriétés rhéologiques bidimensionnelles complexes qui dépendent des propriétés d'échange entre les interfaces et la solution [6].

Malgré plusieurs tentatives pour obtenir une description intégrant les différentes échelles de taille [7, 8, 9], le passage de la physico-chimie des films liquides au comportement macroscopique des mousses est encore mal compris. Dans ce travail, nous nous proposons d'étudier ces liens en nous plaçant à une échelle mésoscopique de la mousse. Nous souhaitons caractériser expérimentalement les propriétés d'adhésion entre deux bulles de composition contrôlée et relier ces propriétés aux réponses individuelles des films liquides d'une part et à la rhéologie macroscopique de mousses d'autre part.

Après avoir introduit les notions essentielles des films liquides et des mousses aqueuses, nous décrirons, dans une deuxième partie, le montage expérimental utilisé pour former deux bulles de composition connue et les mettre au contact. Nous expliciterons le programme d'analyse d'images permettant de traiter le profil d'adhésion et de déterminer les propriétés d'adhésion de la double bulle caractérisées par le rayon de contact et l'angle de contact.

Dans la partie suivante, nous étudierons les propriétés statiques d'adhésion. Pour cela, nous suivrons l'évolution du rayon de contact et de l'angle de contact formés entre deux bulles lors d'une expérience de mise au contact. Nous comparerons les valeurs mesurées d'angle de contact à temps long aux prédictions formulées par Plateau [10] à l'aide de simulations numériques et d'un modèle de tension de ligne négative au niveau de la ligne triple.

Nous nous intéresserons dans une quatrième partie à la réponse de l'angle de contact à une variation de la distance entre bulles. Dans le cas d'une sollicitation sinusoïdale, nous montrerons l'existence d'une composante dynamique de l'angle de contact, linéaire avec la variation relative du rayon de contact. Par analogie avec la rhéologie, nous introduirons des modules angulaires locaux et caractériserons la dépendance de ces modules avec la fréquence d'excitation. Nous proposerons et discuterons un modèle permettant de décrire le lien entre modules dilatationnels de film de savon et modules angulaires.

Nous aborderons ensuite l'effet des propriétés de la phase liquide sur les propriétés dynamiques d'adhésion entre deux bulles. Après avoir analysé l'influence de la fraction liquide, nous modulerons les propriétés rhéologiques volumique et surfacique de la solution par ajout de glycérol et de dodécanol à la solution de référence. Enfin, nous étudierons l'effet de l'ajout de polymères hydrophiles à la solution sur l'évolution temporelle des modules angulaires.

Dans un dernier chapitre, nous tenterons de relier les propriétés adhésives locales entre bulles de savon aux propriétés macroscopiques des mousses. Nous présenterons des mesures rhéologiques préliminaires réalisées sur des mousses, préalablement caractérisées, en collaboration avec Sylvie Cohen-Addad et Reinhard Höhler. Pour expliciter ces liens, nous introduirons les propriétés d'adhésion dans un modèle classique de rhéologie de mousse bidimensionnelle hexagonale [11]. Nous comparerons alors les résultats de ce modèle aux expériences réalisées.

# Chapitre I

## Films liquides et mousses aqueuses

### Contenu du chapitre

---

<b>Introduction</b> . . . . .	<b>14</b>
<b>I.1 Interfaces eau/air et films liquides</b> . . . . .	<b>14</b>
I.1.a. Tension de surface . . . . .	14
I.1.b. Approche thermodynamique de Gibbs . . . . .	16
I.1.c. Isotherme de tension de surface . . . . .	18
I.1.d. Double interface . . . . .	19
I.1.e. Courbure et pression . . . . .	22
<b>I.2 Rhéologie interfaciale</b> . . . . .	<b>25</b>
I.2.a. Élasticité et viscosité interfaciale . . . . .	25
I.2.b. Module dilatationnel d'élasticité . . . . .	26
I.2.c. Modèles rhéologiques de surface . . . . .	27
<b>I.3 Mousses aqueuses</b> . . . . .	<b>28</b>
I.3.a. Définition . . . . .	28
I.3.b. Description géométrique . . . . .	28
I.3.c. Évolution des mousses . . . . .	30
<b>I.4 Rhéologie des mousses</b> . . . . .	<b>31</b>
<b>Conclusion</b> . . . . .	<b>34</b>

---

## Introduction

Dans ce chapitre, nous présentons les notions essentielles des deux échelles limites : les films de savon d'une part et les mousses aqueuses d'autre part.

### I.1 Interfaces eau/air et films liquides

On définit une interface eau/air comme la zone de transition entre une phase liquide et une phase gazeuse. De manière générale, son épaisseur caractéristique est faible devant sa surface, ce qui amène à la traiter comme une phase bidimensionnelle où ont lieu les phénomènes d'échange entre les phases volumiques. Dans le cas de trois phases air/eau/air, on parle de film liquide et le passage d'une phase gazeuse à une autre se fait au travers de deux interfaces [12].

Dans cette section, nous introduirons les notions de tension de surface, de tensioactifs et de pression de disjonction. Nous aborderons enfin le cas des interfaces courbées et la relation entre courbure et différence de pression.

#### I.1.a. Tension de surface

##### Origine

L'existence d'une tension de surface est intrinsèquement liée aux interactions attractives entre molécules [13]. Le principe est illustré sur la figure I.1 où sont représentées deux phases, liquide et gazeuse, séparées par une interface représentée en pointillés. Nous reviendrons sur la définition de l'interface dans la section I.1.b..

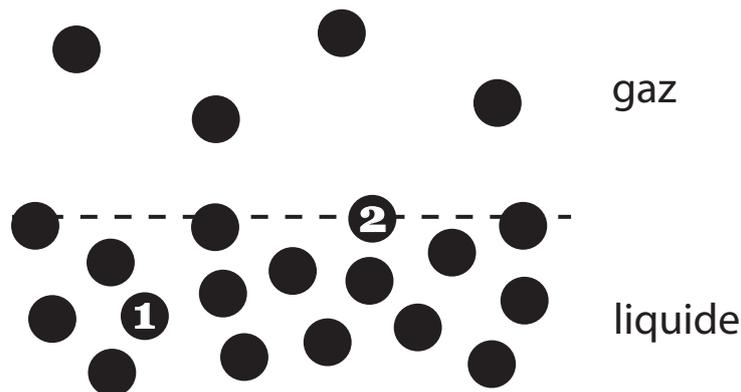


FIG. I.1 – Schéma de deux phases, liquide et gazeuse, séparées par une interface d'après [13]. Les molécules situées au niveau de l'interface (2) entre les deux phases sont en défaut d'interactions attractives par rapport aux molécules situées dans la phase liquide (1).

Chaque molécule est entourée d'un certain nombre de voisines. On note  $U$  l'énergie d'interaction entre deux molécules voisines. Une molécule située dans la phase liquide (1) est entourée d'un nombre moyen de voisines  $n$  et son énergie d'interaction est  $nU$ . Pour les molécules à l'interface (2), le nombre de voisines est divisé par un facteur 2, soit  $n/2$  et leur énergie est  $nU/2$ . La tension de surface, ou tension superficielle, rend directement compte de ce défaut d'énergie

de cohésion entre les molécules en volume et en surface et est définie par unité de surface. Elle s'exprime donc comme  $\gamma \sim nU/a^2$  où  $a$  est la dimension moléculaire. Dans le cas de l'eau pure, la tension de surface est égale à  $72.10^{-3} \text{ J.m}^{-2}$ .

### Définition énergétique

Considérons à présent un film de savon tendu sur un support plan (figure I.2). Le travail à fournir pour augmenter la surface de  $dS$  s'écrit :

$$dW = 2\gamma dS \quad (\text{I.1})$$

où le facteur 2 provient du fait que le film est composé de deux interfaces eau/air.

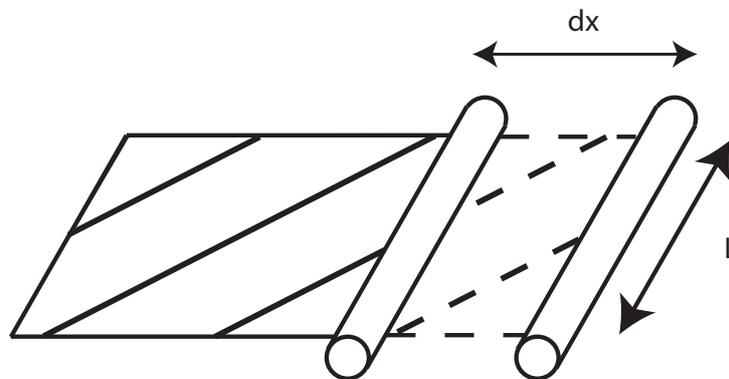


FIG. I.2 – Si l'on étire une interface de longueur  $L$  d'une distance  $dx$ , le travail à fournir pour augmenter la surface est  $dW = 2\gamma dS$ .

Dans le cas simple de la figure I.2, on peut écrire  $dS = Ldx$  soit  $dW = 2\gamma Ldx$ .  $\gamma$  a également la dimension d'une force par unité de ligne et s'exprime de manière équivalente en  $\text{N.m}^{-1}$ .

### Tensioactif

Comme leur nom l'indique, les agents tensioactifs, ou surfactants, sont des molécules ayant des effets sur la tension de surface d'un liquide : pour des tensioactifs en solution aqueuse, leur présence tend à abaisser la valeur de  $\gamma$  de  $72 \text{ mN.m}^{-1}$  à des valeurs typiques de  $30\text{-}40 \text{ mN.m}^{-1}$ . La figure I.3 montre une structure schématique d'un agent tensioactif. Ces molécules sont amphiphiles : elles sont composées d'une partie hydrophile et d'une partie hydrophobe. En raison de ces propriétés, elles ont une affinité plus grande avec les interfaces que les constituants purs en solution et s'adsorbent en surface.

Les caractéristiques amphiphiles des tensioactifs leur confèrent également des propriétés auto-associatives : elles peuvent former spontanément des structures en solution. Les caractéristiques géométriques de ces structures dépendent fortement de la nature de ces tensioactifs et plus particulièrement du rapport d'aspect entre partie hydrophile et hydrophobe. Dans le cadre des expériences que nous allons réaliser, au-delà d'une certaine concentration, appelée concentration micellaire critique (notée  $cmc$ ), les tensioactifs se regroupent sous formes de micelles sphériques (figure I.4).



FIG. I.3 – Structure schématique d’un tensioactif. Un tensioactif est une molécule amphiphile composée d’une partie hydrophobe, généralement une longue chaîne carbonée, et d’une partie hydrophile, polaire ou ionique.

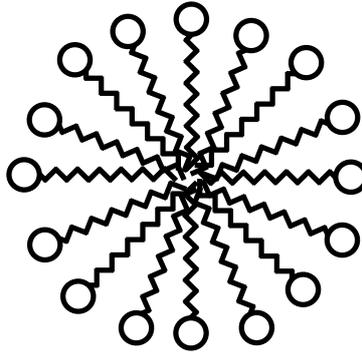


FIG. I.4 – Schéma d’une micelle sphérique. En raison de leurs propriétés amphiphiles, à forte concentration, les tensioactifs s’auto-associent en volume pour former des structures énergétiquement stables.

### I.1.b. Approche thermodynamique de Gibbs

#### Isotherme d’adsorption de Gibbs

En thermodynamique, on peut écrire l’énergie libre du système  $\mathcal{F}$  comme :

$$\mathcal{F} = -PV + \sum_i N_i \mu_i \quad (\text{I.2})$$

$P$  est la pression et  $V$  est le volume du système. Pour chaque constituant  $i$  de la phase liquide,  $N_i$  est le nombre de molécules et  $\mu_i$  le potentiel chimique. On peut alors écrire la relation de Gibbs-Duhem pour la phase liquide définie par :

$$-VdP + \sum_i N_i d\mu_i = 0 \quad (\text{I.3})$$

Dans le cas d’une interface, notée  $\Sigma$ , l’énergie libre  $\mathcal{F}^\Sigma$  s’écrit sous la forme :

$$\mathcal{F}^\Sigma = S\gamma + \sum_i N_i^\Sigma \mu_i \quad (\text{I.4})$$

où  $N_i^\Sigma$  est le nombre de constituants de l’espèce  $i$  à l’interface.

L’axe  $z$  étant la normale à l’interface eau/air (figure I.5), on définit  $z_l$  et  $z_g$  comme les coordonnées des plans délimitant respectivement les phases liquide et gazeuse. Le nombre de molécules à l’interface  $N_i^\Sigma$  est défini comme la différence entre le nombre total de molécules

entre les plans  $z = z_l$  et  $z = z_g$  et le nombre d'espèces appartenant aux phases pures dans cet intervalle. En définissant  $\xi$  comme la position de l'interface, cela revient à écrire :

$$N_i^\Sigma = N_i - N_i^g - N_i^l = \int_{z_l}^{z_g} \rho_i dz - \int_{z_l}^{\xi} \rho_i^l dz - \int_{\xi}^{z_g} \rho_i^g dz \quad (I.5)$$

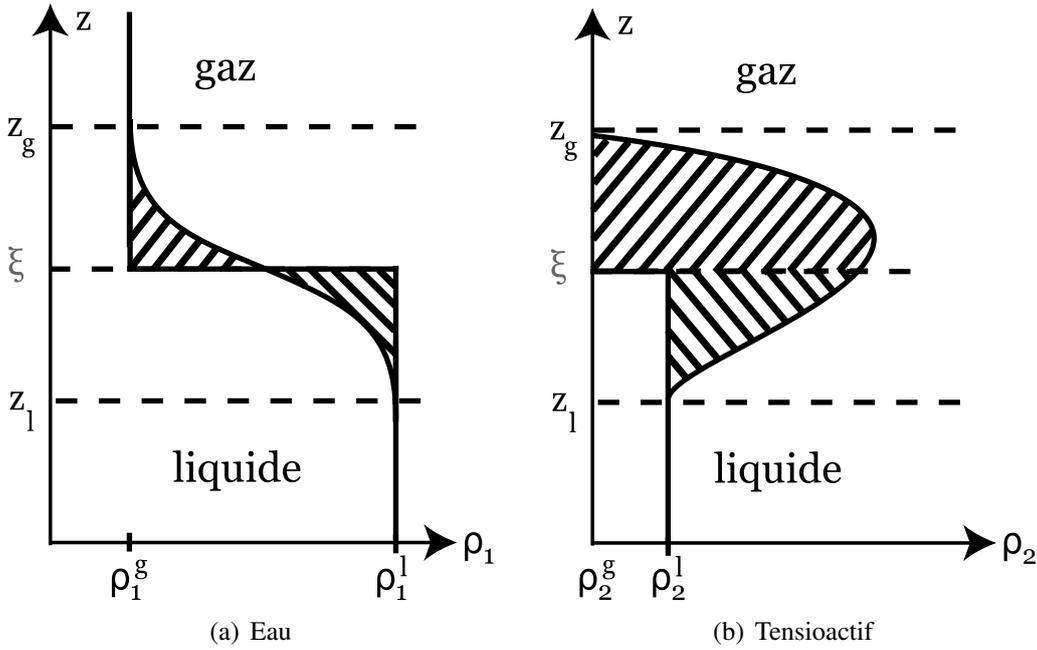


FIG. I.5 – Définition du nombre de constituants à l'interface  $N_i^\Sigma$  selon le formalisme de Gibbs pour une phase liquide contenant deux composés : l'eau (espèce 1) et un tensioactif (espèce 2).

On peut réécrire cette quantité sous la forme<sup>1</sup> :

$$N_i^\Sigma = \int_{z_l}^{\xi} (\rho_i - \rho_i^l) dz + \int_{\xi}^{z_g} (\rho_i - \rho_i^g) dz \quad (I.6)$$

L'équation de Gibbs-Duhem bidimensionnelle s'écrit :

$$S d\gamma + \sum_i N_i^\Sigma d\mu_i = 0 \quad (I.7)$$

On introduit ici la concentration surfacique ou excès interfacial,  $\Gamma_i$ , comme le rapport du nombre de particules à l'interface sur la surface.

$$\Gamma_i = \frac{N_i^\Sigma}{S} \quad (I.8)$$

L'isotherme de Gibbs-Duhem bidimensionnelle s'écrit donc de façon générique sous la forme :

$$d\gamma = - \sum_i \Gamma_i d\mu_i \quad (I.9)$$

<sup>1</sup>Sur la figure I.5,  $N_i^\Sigma$  correspond à la différence des deux intégrales hachurées.

### Cas d'un tensioactif non-ionique pur en solution

Prenons le cas d'un mélange binaire : une solution de tensioactifs non-ioniques (espèce 2) dans l'eau pure (espèce 1). L'isotherme d'adsorption (équation I.9) se réécrit simplement sous la forme :

$$d\gamma = -\Gamma_1 d\mu_1 - \Gamma_2 d\mu_2 \quad (\text{I.10})$$

Il nous faut alors exprimer les quantités d'excès  $N_1^\Sigma$  et  $N_2^\Sigma$ . Si on choisit arbitrairement la position du plan de séparation,  $\xi$ , de telle sorte que la concentration surfacique de l'eau soit nulle (figure I.5(a)), l'isotherme d'adsorption se réduit à l'expression :

$$d\gamma = \Gamma_2 d\mu_2 \quad (\text{I.11})$$

En utilisant l'expression du potentiel chimique de l'espèce 2 en fonction de son activité  $a_2$ ,  $\mu_2 = \mu_2^* + RT \ln(a_2)$ , on obtient la forme finale de l'isotherme d'adsorption de Gibbs dans le cas d'un système eau/tensioactif :

$$d\gamma = -RT\Gamma_2 d\ln(a_2) \quad (\text{I.12})$$

### Cas d'un tensioactif ionique pur en solution

Dans le cas d'un tensioactif ionique, le mélange est ternaire avec l'eau comme solvant (composé 1) et deux solutés : le tensioactif ionique (composé 2) et son contre-ion (composé 3). Dans ce cas, l'expression de l'isotherme d'adsorption est la suivante :

$$d\gamma = -\Gamma_1 d\mu_1 - \Gamma_2 d\mu_2 - \Gamma_3 d\mu_3 \quad (\text{I.13})$$

Comme dans le cas précédent, on positionne l'interface de manière à annuler l'excès interfacial du solvant et l'isotherme s'écrit :

$$d\gamma = -RT\Gamma_2 d\ln(a_2) - RT\Gamma_3 d\ln(a_3) \quad (\text{I.14})$$

Si on fait l'hypothèse que le tensioactif et son contre-ion ont même concentration et même excès de surface, on en déduit l'équation de l'isotherme de Gibbs pour un tensioactif ionique

$$d\gamma = -2RT\Gamma_2 d\ln(a_2) \quad (\text{I.15})$$

### I.1.c. Isotherme de tension de surface

La figure I.6 montre un exemple d'isotherme de tension de surface en fonction de la concentration en tensioactif pour une famille de tensioactifs cationiques : les bromures d'alkylammonium notés  $C_n\text{TAB}$ , d'après les données de Bergeron [14].

On voit une grande similitude entre ces courbes qui diffèrent essentiellement par un décalage en concentration. Trois zones caractéristiques fonction de la concentration en tensioactif sont également remarquables sur cette isotherme. La figure I.7 schématise plus clairement les trois régimes et nous en donnons une interprétation microscopique qualitative :

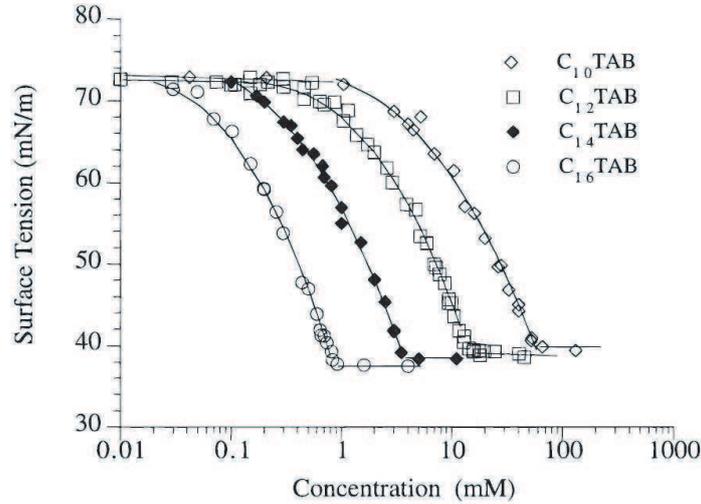


FIG. I.6 – Isotherme de tension de surface en fonction de la concentration en tensioactif pour la famille des  $C_n$ TAB à une température de 23°C d'après Bergeron [14].

- dans le premier régime, aux très faibles concentrations, la tension de surface décroît et la pente  $d\gamma/d\ln(c)$  augmente : les tensioactifs s'adsorbent à la surface et l'excès interfacial  $\Gamma$  augmente.
- dans le second régime, la pente  $d\gamma/d\ln(c)$  sature : cette variation linéaire de la tension de surface correspond à une saturation de l'excès interfacial. Cependant l'ajout de tensioactifs en solution modifie le potentiel chimique et continue à abaisser la tension de surface.
- au-delà de la  $cmc$ , on observe une rupture de pente dans le diagramme correspondant à la formation de micelles en solution. La concentration de tensioactifs libres devient alors insensible à l'ajout de tensioactifs en solution. Cette rupture de pente permet de mesurer la  $cmc$  d'une solution.

#### I.1.d. Double interface

Dans le cas d'une double interface eau/air ou film liquide, il existe des interactions entre les interfaces qui modifient la tension de surface. Considérons un film de surface  $S$  et d'épaisseur  $h$ . On définit thermodynamiquement la pression de disjonction  $\Pi$  comme [15] :

$$\Pi = - \left( \frac{1}{S} \frac{\partial \mathcal{F}}{\partial h} \right)_{T,P,S,N_i} \quad (\text{I.16})$$

où  $\mathcal{F}$  est l'énergie libre de la double interface. En utilisant cette définition thermodynamique, on peut introduire la pression de disjonction dans l'équation de Gibbs-Duhem I.9 d'une double interface :

$$2d\gamma = -2 \sum_i \Gamma_i^\Sigma d\mu_i - \Pi dh \quad (\text{I.17})$$

Cette nouvelle équation modifie l'expression de la tension de surface telle que nous l'avons

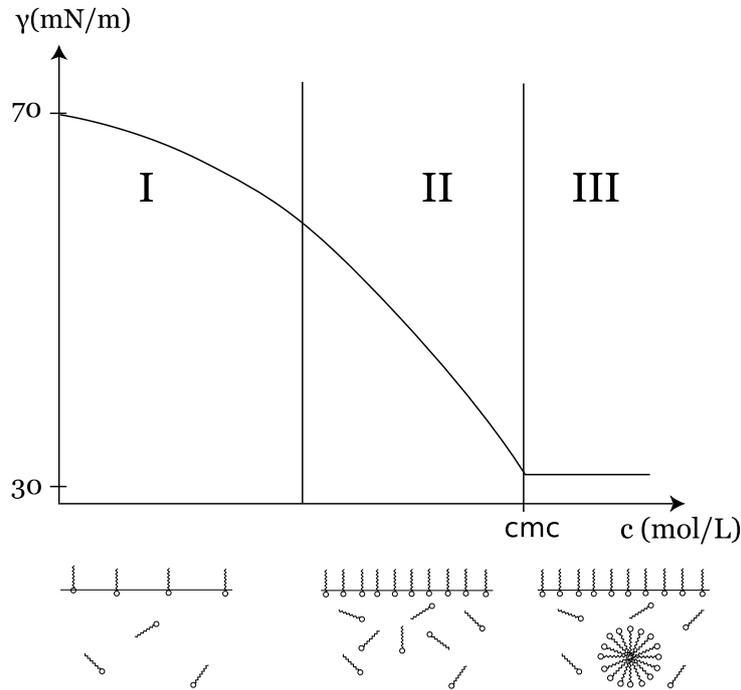


FIG. I.7 – Isotherme de tension de surface. (I) A basse concentration, les tensioactifs sont libres dans le volume et s'adsorbent à la surface. (II) Dans un régime intermédiaire, la pente de  $\gamma = f(\ln(c))$  est constante : l'interface est saturée en tensioactifs. L'augmentation de la concentration en tensioactifs diminue le potentiel chimique des tensioactifs donc la tension de surface. (III) Au dessus de la concentration micellaire critique, les tensioactifs commencent à former des micelles en volume et ne modifient plus le potentiel chimique : la tension de surface atteint une valeur limite.

décrite précédemment. Dans le cas d'un film liquide, l'expression de la tension de surface incluant les termes de pression de disjonction est la suivante [15, 16] :

$$\gamma(h) = 2\gamma_0 + \int_h^\infty \Pi dh + \Pi(h)h \quad (\text{I.18})$$

Dans le cas de films très épais,  $h \rightarrow \infty$ , la pression de disjonction  $\Pi$  tend vers zéro et la tension du film tend vers la somme des tensions de surface des deux interfaces :

$$\gamma(h \rightarrow \infty) \sim 2\gamma_0 \quad (\text{I.19})$$

### Évolution avec l'épaisseur

La pression de disjonction est couramment mesurée à l'aide du dispositif dit de "Thin Film Balance", initialement développé par Mysels *et al.* [17]. Le principe expérimental consiste à former un film de savon plan circulaire suspendu à un anneau poreux placé dans une enceinte fermée et de pression contrôlée et de mesurer les épaisseurs de film à l'aide d'un montage interférométrique.

Dans le cas d'un film de savon composé d'une solution de tensioactifs en-dessous de la *cmc*, une évolution typique de la pression de disjonction en fonction de l'épaisseur est montrée sur la

figure I.8.

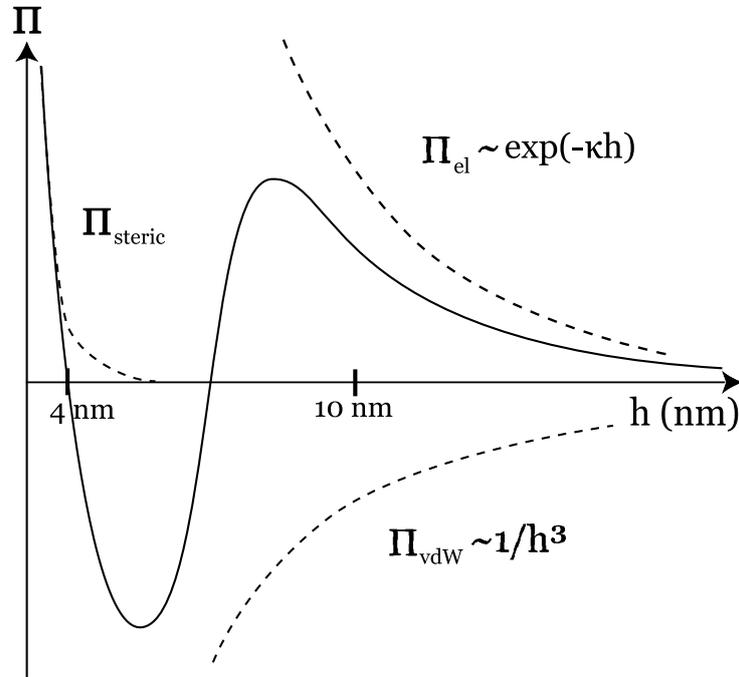


FIG. I.8 – Évolution de la pression de disjonction en fonction de l'épaisseur  $h$  d'un film à faible concentration d'après [15]. On peut écrire la pression de disjonction comme la somme de plusieurs termes  $\Pi = \Pi_{steric} + \Pi_{el} + \Pi_{vdW}$ .

Sur cette figure, la zone de pente positive sépare le diagramme en deux zones stables. La première, aux très faibles épaisseurs ( $\sim 4$  nm), correspond au cas où les deux interfaces sont au contact et uniquement repoussées par les interactions stériques. Les films liquides pour cette gamme d'épaisseur sont communément appelés films noirs de Newton. La seconde correspond à des films plus épais ( $\sim 50$  nm) appelés films noirs communs.

L'évolution de la pression de disjonction de la figure I.8 est interprétée comme la somme de plusieurs contributions [15, 18] :

$$\Pi = \Pi_{steric} + \Pi_{el} + \Pi_{vdW} \quad (I.20)$$

avec

- un terme de répulsion à courte portée des monocouches de tensioactifs,  $\Pi_{steric}$ ,
- un terme répulsif électrostatique,  $\Pi_{el}$ ,
- un terme attractif de type van der Waals entre surfaces,  $\Pi_{vdW}^2$ .

Au-dessus de la *cmc*, des termes supplémentaires liés aux phénomènes de structuration,  $\Pi_{struct}$ , rendent l'évolution typique de la pression de disjonction plus complexe. En particulier, de nouvelles zones de stabilité apparaissent à des épaisseurs plus élevées [19].

<sup>2</sup>Dans le cas de surfaces planes,  $\Pi_{vdW}$  évolue en  $1/h^3$ .

### I.1.e. Courbure et pression

#### Équation de Young-Laplace

Dans le cas d'une interface courbée séparant deux milieux, Young et Laplace ont établi une relation entre la courbure  $C$  de l'interface et la différence de pression de part et d'autre de l'interface  $\Delta P$  [20, 21]. Le rapport entre ces deux grandeurs est simplement la tension de surface :

$$\Delta P = \gamma C \quad (\text{I.21})$$

Dans le cas d'un film de savon, le passage du premier milieu gazeux au second milieu gazeux se fait au travers de deux interfaces eau/air. La relation I.21 s'écrit donc :

$$\Delta P = 2\gamma C \quad (\text{I.22})$$

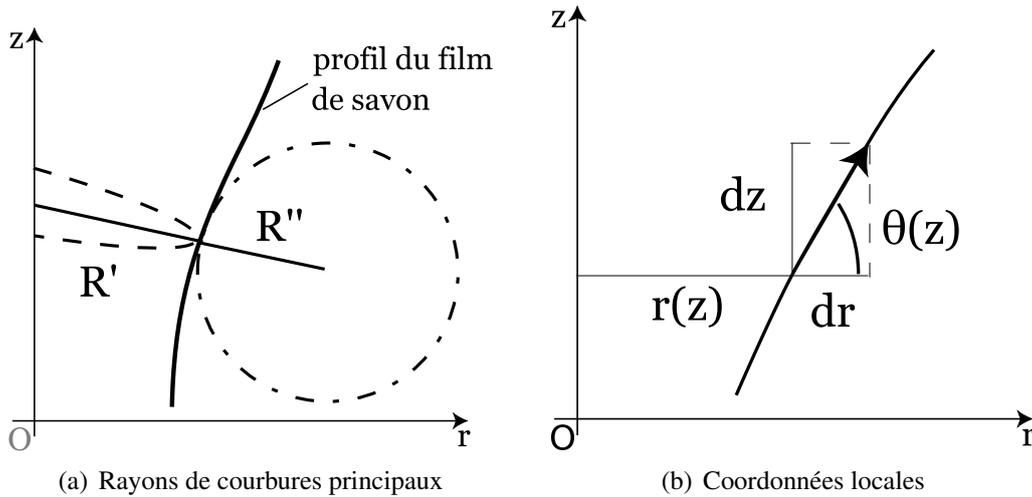


FIG. I.9 – (a) En géométrie cylindrique, les deux rayons de courbure principaux d'une surface,  $R'$  et  $R''$ , s'expriment en fonction des coordonnées  $(r, z)$  et de leurs dérivées. (b) Les rayons de courbure principaux peuvent se réexprimer en fonction des coordonnées locales  $(r(z), \theta(z))$ .

Plaçons nous dans le cas d'une géométrie cylindrique avec un axe de symétrie ( $Oz$ ) ; chaque profil peut être décrit dans un système de coordonnées  $(r, z)$  et on peut exprimer localement les valeurs des rayons de courbure en fonction de  $(r, z)$  et leurs dérivées (figure I.9(a)) [13]. Les deux rayons de courbure principaux d'une surface s'écrivent en coordonnées cylindriques sous la forme :

$$\frac{1}{R'(z)} = \frac{1}{r(z)\sqrt{1+r'^2}} \quad (\text{I.23})$$

$$\frac{1}{R''(z)} = -\frac{r''(z)}{(1+r'(z)^2)^{\frac{3}{2}}} \quad (\text{I.24})$$

En réinjectant ces expressions dans l'équation I.22 avec  $C = 1/R' + 1/R''$ , on obtient :

$$\Delta P = 2\gamma \left( \frac{1}{r(z)\sqrt{1+r'(z)^2}} - \frac{r''(z)}{(1+r'(z)^2)^{\frac{3}{2}}} \right) \quad (\text{I.25})$$

Sous forme intégrale, cette équation peut s'écrire :

$$\Delta P = 2\gamma \frac{1}{r(z)} \frac{d}{dr(z)} \left( \frac{r(z)}{\sqrt{1+r'(z)^2}} \right) \quad (\text{I.26})$$

Si on intègre l'équation I.26 par rapport à la coordonnée  $r(z)$ , on obtient la solution générale de l'équation de Young-Laplace en géométrie cylindrique :

$$\frac{r(z)}{\sqrt{1+r'(z)^2}} = \frac{\Delta P}{4\gamma} r^2(z) + \lambda \quad (\text{I.27})$$

où  $\lambda$  est un paramètre résultant de l'intégration. Cette équation peut être réécrite en faisant intervenir l'angle formé entre un élément de contour  $dr$  et l'axe noté  $\theta(z)$  (figure I.9(b))<sup>3</sup>. Dans ce cas, les relations de passage entre les coordonnées  $(r, z)$  et  $(r, \theta)$  s'écrivent :

$$r(z)\sin(\theta(z)) = \frac{r(z)}{\sqrt{1+r'(z)^2}} \quad (\text{I.28})$$

$$r(z)\cos(\theta(z)) = \frac{r(z)r'(z)}{\sqrt{1+r'(z)^2}} \quad (\text{I.29})$$

L'équation de Laplace I.27 peut donc être réécrite sous la forme :

$$r(z)\sin(\theta(z)) = \frac{\Delta P}{4\gamma} r^2(z) + \lambda \quad (\text{I.30})$$

L'équation I.27 est une équation différentielle non-linéaire du premier ordre. Elle n'est pas intégrable analytiquement excepté dans certains cas particuliers décrits ci-dessous.

### Bulle de savon

La figure I.10 montre une image de bulle de savon s'appuyant sur un support circulaire de rayon  $R$ .

Dans le cas d'une bulle de savon, les rayons de courbure principaux  $R'$  et  $R''$  sont égaux. On a donc une relation directe entre le rayon de la bulle, la différence de pression de part et d'autre de l'interface et la tension de surface donnée par I.31.

$$\Delta P = \frac{4\gamma}{R} \quad (\text{I.31})$$

<sup>3</sup>l'angle  $\theta$  défini dans ce paragraphe n'est pas l'angle des coordonnées cylindriques.

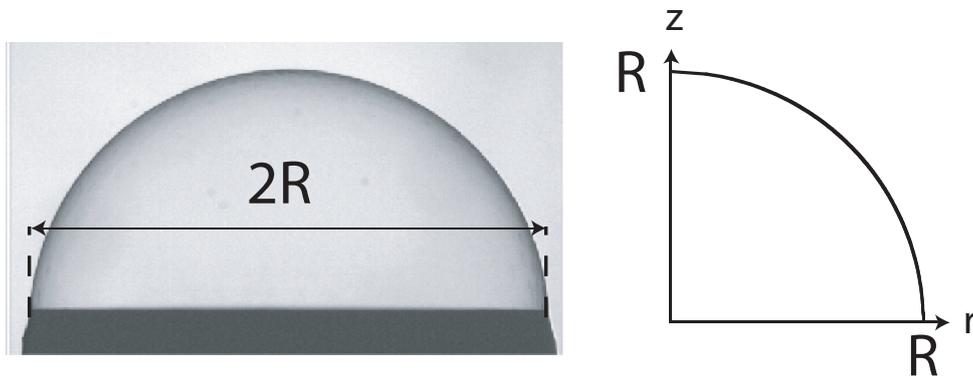


FIG. I.10 – Bulle de savon posée sur un support circulaire. Représentation en coordonnées cylindriques d'une bulle de savon.

### Caténoïde

La caténoïde correspond au cas particulier où la différence de pression de part et d'autre de l'interface  $\Delta P$  est nulle. Une image de caténoïde obtenue entre deux supports de diamètre 7 mm est présentée sur la figure I.11.

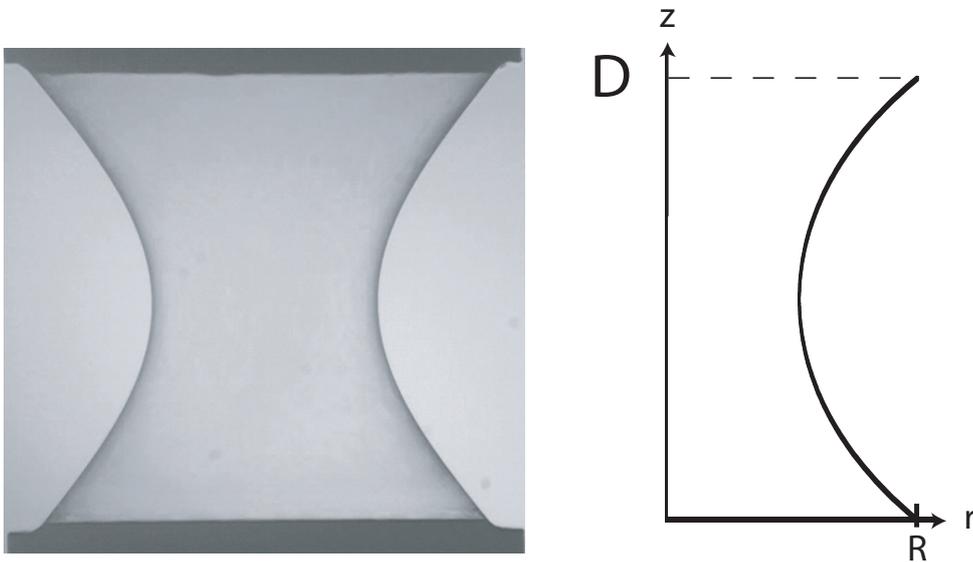


FIG. I.11 – Représentation d'une caténoïde formée entre deux supports circulaires de diamètre 7 mm et en coordonnées cylindriques.

L'équation du profil de l'interface prend alors la forme d'un cosinus hyperbolique :

$$\frac{r}{r_0} = \cosh \frac{z}{z_0} \quad (\text{I.32})$$

où  $(r_0, z_0)$  sont des conditions aux limites du profil.

## I.2 Rhéologie interfaciale

Dans la section précédente, nous avons défini la notion d'interface eau/air et évoqué quelques propriétés thermodynamiques et géométriques. Lorsque l'on applique des déformations à une interface, on constate que sa tension de surface diffère de sa valeur d'équilibre  $\gamma_0$ . La rhéologie interfaciale vise à étudier les variations de tension de surface en fonction de la déformation appliquée.

De même que pour les systèmes tridimensionnels, les interfaces peuvent être soumises à deux types de sollicitation : dilatation et cisaillement. Nous allons nous intéresser aux propriétés dynamiques des interfaces eau/air en réponse à une dilatation de surface (figure I.12).

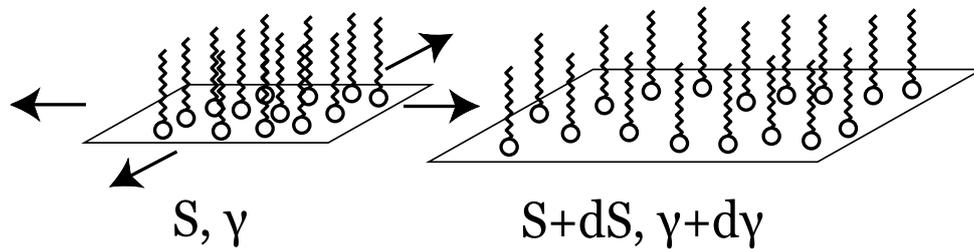


FIG. I.12 – Réponse de la tension superficielle d'une interface eau/air  $\gamma$  en réponse à une dilatation de sa surface  $S$ .

### I.2.a. Élasticité et viscosité interfaciale

Afin de caractériser la modification de tension de surface induite par un changement de l'aire de la surface, Gibbs a introduit un module  $E_G$ <sup>4</sup> défini par la relation [22] :

$$E_G = \frac{d\gamma}{dS} S \quad (\text{I.33})$$

La dynamique de retour vers l'équilibre est caractérisée par une viscosité superficielle définie comme [10, 23, 24] :

$$\Delta\gamma = \eta_s \frac{1}{S} \frac{dS}{dt} \quad (\text{I.34})$$

Dans le cas de tensioactifs solubles, la réponse élastique du film met en jeu plusieurs échelles de temps [25, 26]. Prenons le cas d'une double interface soumise à une extension de son aire (figure I.13) :

- Aux temps très courts, l'augmentation de l'aire de la surface dilue les tensioactifs à l'interface (figure I.13 (b)). On peut définir l'élasticité associée  $E_0$  comme :

$$E_0 = \frac{d\gamma}{d\Gamma} \Gamma \quad (\text{I.35})$$

où  $\Gamma$  est la concentration interfaciale en tensioactifs.

- Aux temps longs, les tensioactifs diffusent du volume et s'adsorbent en surface (figure I.13 (c)). L'élasticité de l'interface est modifiée par ces processus.

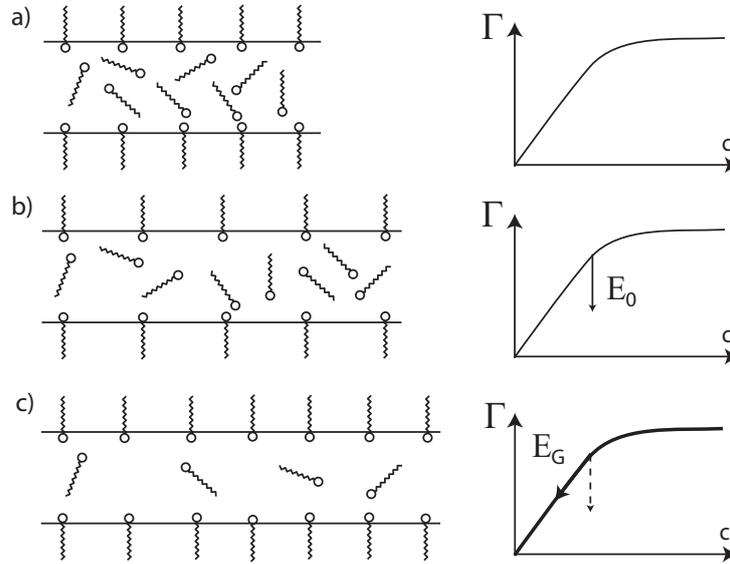


FIG. I.13 – Réponse d'un film de tensioactifs solubles à une extension de son aire d'après Couder *et al.* [25]. Les mécanismes intervenant au niveau moléculaire sont mis en regard de l'isotherme de concentration de surface  $\Gamma = f(c)$ . a) Film de savon à l'équilibre. b) Aux temps très courts, les tensioactifs sont dilués à l'interface et la concentration de surface  $\Gamma$  varie à concentration volumique  $c$  constante. c) Aux temps plus longs, les tensioactifs diffusent à partir du volume et s'adsorbent sur l'interface.

Dans le cas d'un film de savon composé de tensioactifs insolubles, il n'y a aucun phénomène d'échange entre la solution et l'interface. L'élasticité de Gibbs est égale à l'élasticité  $E_0$ .

### I.2.b. Module dilatationnel d'élasticité

Dans le cas d'une variation sinusoïdale de l'aire de l'interface  $S = S_0 + \Delta S \cos(\omega t)$ , la tension de surface peut s'écrire comme la somme de deux termes, respectivement en phase et en quadrature avec la sollicitation :

$$\gamma(t) = \gamma_0 + E' \frac{\Delta S}{S_0} \cos(\omega t) + E'' \frac{\Delta S}{S_0} \sin(\omega t) \quad (\text{I.36})$$

On peut définir le module dilatationnel d'élasticité complexe  $E^*$  [27] comme :

$$E^*(\omega) = E'(\omega) + iE''(\omega) = |E^*| e^{i\phi_E} \quad (\text{I.37})$$

avec  $\phi_E = \text{atan}(E''/E')$ . Ce module peut être déterminé expérimentalement par plusieurs techniques :

- les barrières oscillantes [28, 29] sont des dispositifs permettant de compresser et dilater une monocouche de tensioactifs.
- les méthodes de bulles/gouttes oscillantes [30, 31, 32] dont nous reparlerons ultérieurement permettent de réaliser une dilatation uniforme d'une surface sphérique.

<sup>4</sup> $E_G$  est communément appelé élasticité de Gibbs.

### I.2.c. Modèles rhéologiques de surface

#### Modèles de Maxwell et Voigt

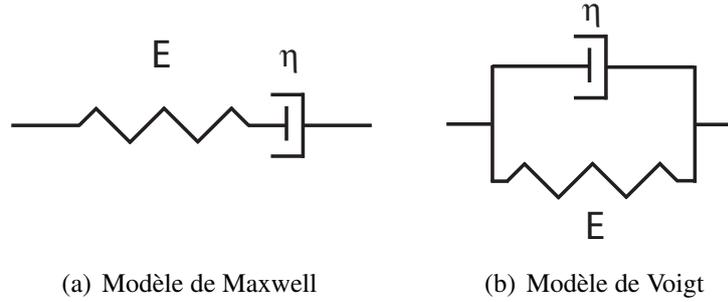


FIG. I.14 – Représentation classique des modèles rhéologiques de (a) Maxwell et de (b) Voigt.

Un liquide de Maxwell est modélisé par l'association en série d'un ressort de module élastique  $E$ , avec un amortisseur de viscosité  $\eta$  (figure I.14(a)). Physiquement, ce modèle correspond à deux processus, élastique et visqueux, soumis à la même contrainte  $\sigma = \sigma_E = \sigma_\eta$ . La déformation du système est égale à la somme des déformations de chaque élément  $\varepsilon = \varepsilon_E + \varepsilon_\eta$ . L'expression des modules élastique et visqueux en régime oscillatoire est :

$$E'_M(\omega) = E \frac{\omega^2 \tau^2}{1 + \omega^2 \tau^2} \quad (\text{I.38})$$

$$E''_M(\omega) = E \frac{\omega \tau}{1 + \omega^2 \tau^2} \quad (\text{I.39})$$

où  $\tau$  est un temps caractéristique du système défini par

$$\tau = \frac{\eta}{E}$$

Les comportements asymptotiques des modules d'un liquide de Maxwell sont :

- une croissance du module élastique  $E'_M$  à basses fréquences, en  $\omega^2$ , et une saturation à hautes fréquences à la valeur  $E$ ,
- une croissance du module visqueux  $E''_M$  à basses fréquences, en  $\omega$ , et une décroissance au-delà de la fréquence caractéristique  $1/\tau$ , en  $\omega^{-1}$ .

Dans le cas du modèle de Voigt (figure I.14(b)), les deux mêmes éléments sont associés en parallèle. La déformation appliquée est identique  $\varepsilon = \varepsilon_E = \varepsilon_\eta$  et la contrainte totale s'écrit comme la somme de chaque contrainte  $\sigma = \sigma_E + \sigma_\eta$ . Les modules élastique et visqueux s'écrivent en régime oscillatoire sous la forme :

$$E'_V(\omega) = E \quad (\text{I.40})$$

$$E''_V(\omega) = \eta \omega \quad (\text{I.41})$$

### Modèle de Lucassen-van den Tempel

Lucassen et van den Tempel [28] ont proposé un modèle pour l'évolution des modules dilatationnels d'une interface mobile en fonction de la fréquence. L'hypothèse principale est de considérer la diffusion des tensioactifs entre le volume et la surface comme processus limitant du repeuplement de l'interface et de négliger les processus d'adsorption/désorption.

Le détail des calculs de ce modèle est donné dans l'annexe A et l'expression finale des modules dilatationnels est la suivante :

$$E'(\omega) = E_0 \frac{1 + \Omega}{1 + 2\Omega + 2\Omega^2} \quad (\text{I.42})$$

$$E''(\omega) = E_0 \frac{\Omega}{1 + 2\Omega + 2\Omega^2} \quad (\text{I.43})$$

$E_0$  est l'élasticité limite définie par l'équation I.35 et  $\Omega$  est un nombre sans dimension qui compare les échanges de matière entre la surface et le volume.

$$\Omega = \frac{dc}{d\Gamma} \sqrt{\frac{D}{2\omega}} \quad (\text{I.44})$$

$D$  est le coefficient de diffusion des tensioactifs en volume et  $d\Gamma/dc$  est la longueur caractéristique de diffusion des tensioactifs entre le volume et l'interface.

## I.3 Mousses aqueuses

### I.3.a. Définition

Les mousses sont des dispersions de gaz dans une matrice solide (mousses solides) ou liquide (mousses liquides) [1]. Dans la suite de notre étude, nous nous intéressons uniquement au cas des mousses liquides où la phase dispersée est un gaz, couramment de l'air, et la phase continue est une phase aqueuse.

Une grandeur caractéristique de ces milieux dispersés est la fraction volumique en liquide (resp. gaz), notée  $\Phi_l$  (resp.  $\Phi_g$ ).

$$\Phi_l = 1 - \Phi_g = \frac{V_l}{V_{tot}} \quad (\text{I.45})$$

où  $V_l$  est le volume de liquide et  $V_{tot}$  est le volume total de la mousse.

### I.3.b. Description géométrique

De nombreuses propriétés géométriques des mousses de savon ont été étudiées par Plateau [10]. Géométriquement, on peut décrire une mousse comme un matériau cellulaire avec une unité de base : la bulle de savon délimitée par des parois liquides. La taille d'une bulle de savon,  $R$ , peut couvrir des échelles allant de quelques dizaines de microns à plusieurs centimètres.

Les structures formées par la phase aqueuse peuvent être classées en différents constituants : les films de savon, les vertex et les noeuds. Les films liquides ont fait l'objet de la section précédente et constituent l'essentiel des interfaces entre les phases liquide et gazeuse alors que les bords de Plateau et les noeuds concentrent l'essentiel du volume de liquide.

Les films de savon se rejoignent toujours par trois et la structure formée à l'intersection entre ces trois films est appelée bord de Plateau de rayon de courbure  $r_{PB}$  (figure I.15(a)). Pour une mousse sèche, la première loi de Plateau stipule que les angles formés au niveau du bord de Plateau par les trois films de savon sont constants et égaux à  $120^\circ$ .

De même que les films de savon se rejoignent par trois, les bords de Plateau se rejoignent par quatre pour former un noeud (figure I.15(b)). Pour une mousse sèche, la deuxième loi de Plateau stipule que les angles formés par ces noeuds sont également fixes et égaux à  $\arccos(1/3) \approx 109,47^\circ$ .

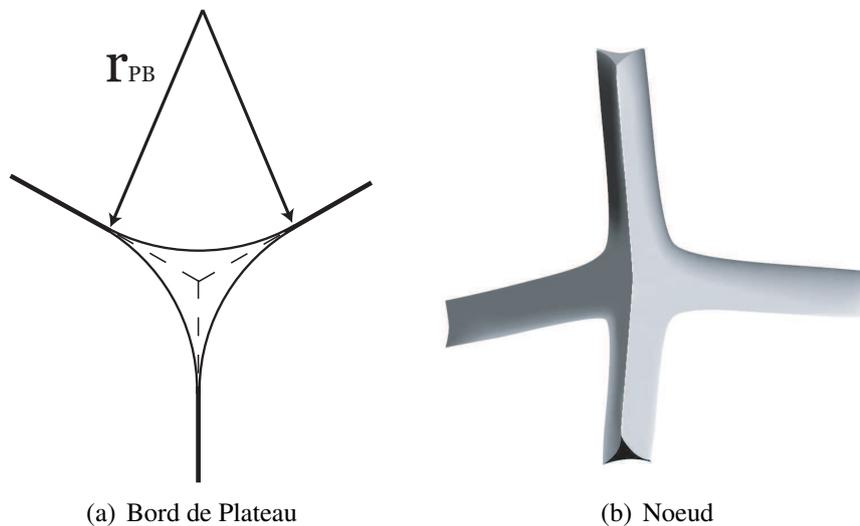


FIG. I.15 – Structures formées à l'intersection des films liquides. (a) Un bord de Plateau est formé à l'intersection de trois films de savon et caractérisé par un rayon de courbure  $r_{PB}$ . (b) Un noeud est formé à l'intersection de quatre bords de Plateau (source : [33]).

Une mousse bidimensionnelle correspond au cas particulier d'une monocouche de bulles comprimée entre deux plans parallèles (géométrie Hele-Shaw)<sup>5</sup>. Une image typique de ce genre de mousse est donnée sur la figure I.16. Les films liquides correspondent aux lignes sombres et les bords de Plateau sont les structures triangulaires formées à l'intersection des films.

La fraction liquide  $\Phi_l$  a un effet évident sur la géométrie des mousses, montré sur la figure I.17. L'augmentation de  $\Phi_l$  fait croître la taille des bords de Plateau et des noeuds. Les bulles, polyédriques pour des mousses très sèches, deviennent progressivement circulaires lorsque l'humidité de la mousse augmente.

Physiquement, la fraction volumique peut être reliée aux constantes géométriques [1] dans

<sup>5</sup>Il existe également des dispersions bidimensionnelles de zones faiblement concentrées en tensioactifs séparées par des zones concentrées en tensioactifs, appelées mousses de Langmuir.

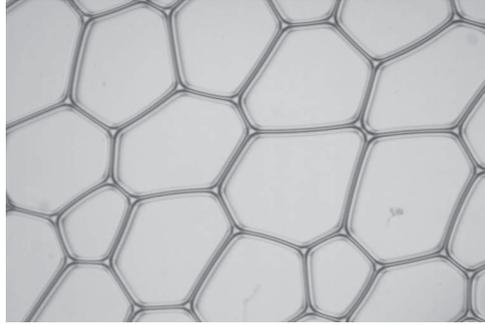


FIG. I.16 – Image d’une mousse bidimensionnelle d’après Kabla *et al.* [34].

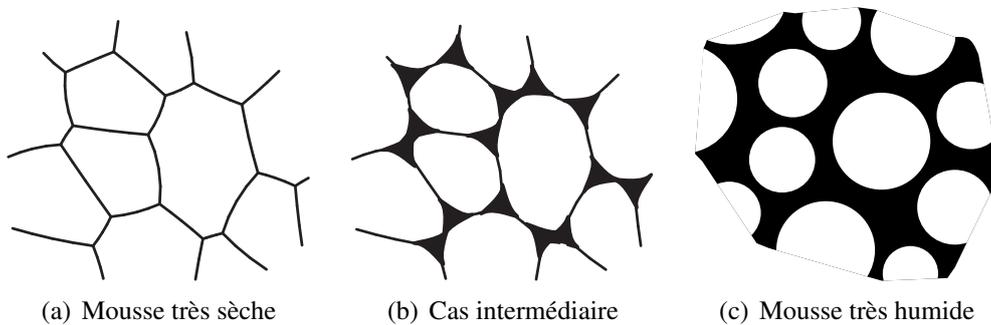


FIG. I.17 – Effet de l’augmentation de la fraction volumique de liquide sur la géométrie d’une mousse 2D. (a) Dans le cas d’une mousse très sèche, les bords de Plateau sont très fins et les bulles sont polyédriques. (b) Lorsque l’on augmente la fraction de liquide  $\Phi_l$ , la phase liquide gonfle les bords de Plateau. (c) Dans le cas d’une mousse humide, les bulles sont circulaires et séparées les unes des autres par des films et bords de Plateau épais.

la limite  $\Phi_l \lesssim 0,1$  par la relation :

$$\Phi_l \simeq \tilde{c} \frac{r_{PB}^2}{R^2} \quad (\text{I.46})$$

où  $r_{PB}$  est le rayon de courbure des bords de Plateau,  $R$  le rayon moyen des bulles et  $\tilde{c}$  un paramètre géométrique de l’ordre de 0,33.

### I.3.c. Évolution des mousses

Une mousse est un matériau intrinsèquement instable. Outre la rupture des films de savon, deux processus sont à l’origine de son évolution : le drainage et le mûrissement.

Le drainage a deux origines : capillaire et gravitationnelle. La première correspond aux mouvements de fluide des films liquides vers les bords de Plateau et les noeuds [35, 36, 37]. Le second conduit à réduire la fraction volumique de la mousse. Il peut être décrit comme l’écoulement d’un liquide dans un poreux déformable [38, 39] et dépend des conditions de glissement aux interfaces [40, 41].

Le mûrissement des mousses est un phénomène induit par la diffusion du gaz entre les bulles de savon. La pression dans les petites bulles étant plus élevée que dans les grosses, les petites

tendent à se vider dans les grosses. Ce phénomène conduit à une augmentation de la taille des bulles avec le temps. Le temps caractéristique de cet effet dépend de la solubilité du gaz dans le liquide et peut être modulé en variant la phase gazeuse utilisée. Un modèle de croissance de joints de grain a été établi par Mullins [42] et vérifié dans le cas du vieillissement de mousses [43, 44].

## I.4 Rhéologie des mousses

Dans la section précédente, nous avons défini la notion de mousse aqueuse et détaillé les propriétés géométriques ainsi que quelques phénomènes temporels. Mécaniquement, ces matériaux présentent des propriétés intermédiaires entre les liquides et les solides [2].

En première approximation, les mousses peuvent être décrites comme des fluides à seuil. Leur réponse rhéologique est de type Herschel-Buckley. La contrainte de cisaillement  $\sigma$  peut s'écrire en fonction du taux de cisaillement  $\dot{\varepsilon}$  sous la forme :

$$\sigma = \sigma_S + \eta_p \dot{\varepsilon}^\alpha \quad (\text{I.47})$$

où  $\sigma_S$  est une contrainte seuil,  $\eta_p$  une viscosité plastique et  $\alpha$  un exposant inférieur à 1. Cette équation fait apparaître un seuil, caractérisé par  $\sigma_S$ , au-delà duquel la mousse s'écoule. On peut alors définir une viscosité effective  $\eta_{eff}$  s'écrivant comme :

$$\eta_{eff} = \frac{\sigma}{\dot{\varepsilon}} = \frac{\sigma_S}{\dot{\varepsilon}} + \eta_p \dot{\varepsilon}^{\alpha-1} \quad (\text{I.48})$$

Le comportement élasto-plastique peut être compris à partir de considérations géométriques.

On peut écrire l'énergie du système comme  $\mathcal{E} = \gamma S$ . Aux faibles déformations de la mousse, la variation d'énergie mécanique  $dE = \gamma dS$  est réversible et est stockée dans les variations de surfaces des films. Au premier ordre, la mousse se comporte de manière élastique avec un module  $G_0$ . Ce module s'exprime en fonction de la tension de surface  $\gamma$  et du rayon moyen des bulles  $R$  comme [11, 4] :

$$G_0 = \frac{\sigma}{\varepsilon} \approx 0,5 \frac{\gamma}{R} \quad (\text{I.49})$$

La plasticité dans les mousses est associée à des processus de réarrangements locaux par échanges de voisins : les événements T1 (figure I.18). Ces processus se déroulent sur des temps  $\tau_{T1}$  très courts, de l'ordre de 100 ms [45].

Lorsqu'une mousse est soumise à un cisaillement continu à un taux de cisaillement très inférieur au temps de relaxation de la structure  $\dot{\varepsilon} \ll 1/\tau_{T1}$ , un régime quasi-statique est atteint. La relation entre contrainte et déformation évolue comme illustré sur la figure I.19 [46, 47]. Après une charge initiale quasi-élastique, le signal de contrainte présente une succession de phases de charges et de relaxations rapides associées aux réarrangements de la structure.

Pour des contraintes  $\sigma$  très inférieures à la contrainte seuil  $\sigma_S$ , la relation contrainte-déformation est linéaire. On peut définir un module rhéologique complexe  $G^* = G' + iG''$  et l'équation

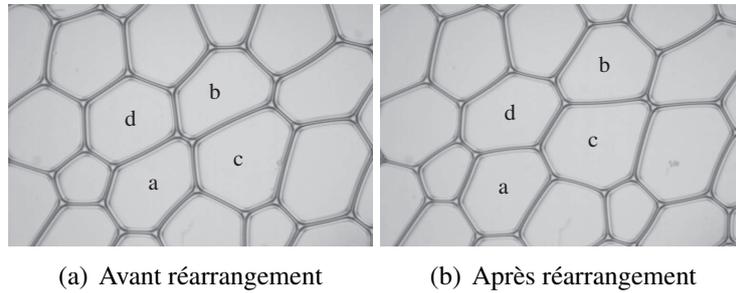


FIG. I.18 – Exemple de réarrangement T1. (a) Avant réarrangement, les bulles a et b sont au contact et les bulles c et d sont séparées. (b) Après réarrangement, les bulles a et b sont séparées et les bulles c et d sont au contact.

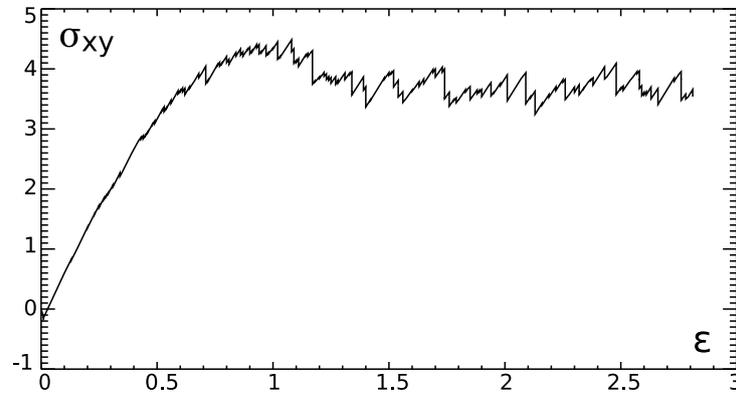


FIG. I.19 – Évolution de la contrainte d'une mousse bidimensionnelle soumise à un cisaillement continu d'après les simulations de Kabla *et al.* [47]. Pour  $\epsilon < 1$ , le système se charge quasi-élastiquement. Au-delà de  $\epsilon = 1$ , on observe une succession de charges et de relaxations rapides.

constitutive reliant la contrainte  $\sigma(t)$  à une déformation sinusoïdale  $\epsilon(t) = \Re \epsilon_0 [e^{i\omega t}]$  s'écrit sous la forme :

$$\sigma(t) = \Re [G^* \epsilon_0 e^{i\omega t}] \quad (\text{I.50})$$

L'évolution des modules  $G'$  et  $G''$  est montrée sur la figure I.20 à partir des données de Gopal *et al.* [48]. On peut souligner deux régimes temporels caractéristiques sur cette figure :

- aux basses fréquences, les modules  $G'$  et  $G''$  croissent avec la fréquence.  $G'$  atteint alors un plateau, correspondant à l'élasticité  $G_0$ , tandis que  $G''$  passe par un maximum puis décroît.
- aux hautes fréquences, on observe la superposition d'un terme en  $(i\omega)^{\frac{1}{2}}$  au module élastique  $G_0$ .

Le comportement viscoélastique aux basses fréquences est attribué aux réarrangements induits par le mûrissement des mousses [49, 48, 50, 51]. Ces réarrangements peuvent être modélisés dans le cadre d'un modèle de Maxwell associant une partie élastique  $G_0$  et un élément de viscosité  $\eta_0$ . Les modules  $G'$  et  $G''$  s'écrivent alors comme :

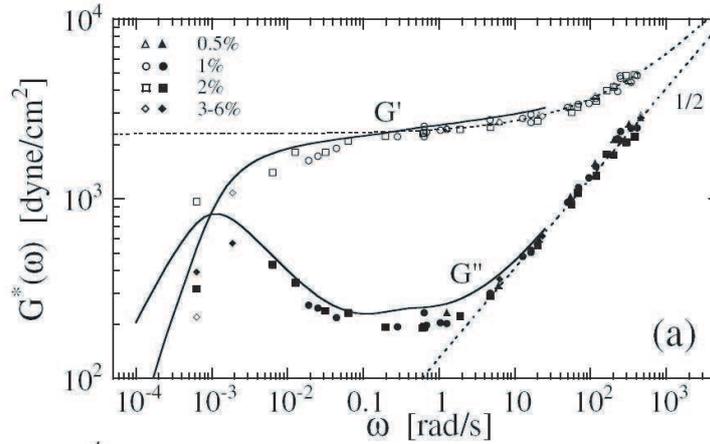


FIG. I.20 – Évolution des modules  $G'$  et  $G''$  d'une mousse Gillette en fonction de la pulsation d'excitation lors d'une expérience de balayage en fréquence d'après les données de Gopal *et al.* [48].

$$G' = G_0 \frac{\eta_0^2 \omega^2}{G_0^2 + \eta_0^2 \omega^2} \quad (\text{I.51})$$

$$G'' = G_0 \frac{G_0 \eta_0 \omega}{G_0^2 + \eta_0^2 \omega^2} \quad (\text{I.52})$$

$$(\text{I.53})$$

Pour expliquer l'origine de la dissipation observée ainsi que l'augmentation aux fortes valeurs de  $\omega$ , différentes explications sont apportées.

Liu *et al.* ont proposé un modèle de matrice élastique dans laquelle sont réparties aléatoirement des zones faibles [52]. La dépendance en  $\omega^{\frac{1}{2}}$  est liée à la distribution des temps de relaxation sur l'ensemble du matériau.

Le comportement viscoélastique des films de savon motive une autre hypothèse mettant en jeu les interfaces eau/air. Ces processus ont été approchés théoriquement par les travaux de Buzza *et al.* [8].

La contribution des bords de Plateau est également avancée. Le problème de la dissipation d'un bord de Plateau sur un substrat solide a été posé par Bretherton I.21 puis repris expérimentalement et théoriquement dans des études récentes [53, 54, 55, 56] (figure I.21). Un train de bulles est poussé le long d'un tube cylindrique en verre. La perte de pression observée entre l'entrée et la sortie du tube est attribuée à la force de friction s'exerçant au niveau des bords de Plateau sur le tube. Dans le cas d'interfaces liquide/gaz rigides, cette force s'exprime en fonction de la vitesse sous la forme :

$$f_v \sim \gamma Ca^{\frac{2}{3}} \quad (\text{I.54})$$

où  $Ca$  est le nombre capillaire défini en fonction de la vitesse  $v$ , de la viscosité  $\eta$  et de la tension

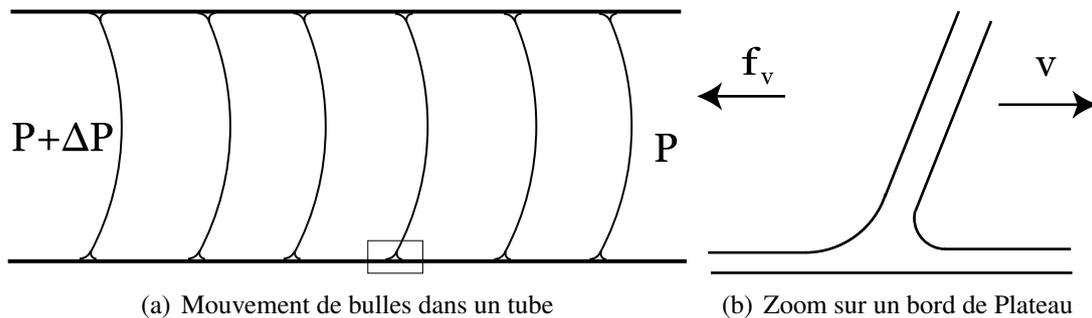


FIG. I.21 – Déplacement d'un train de bulles dans un tube cylindrique selon l'expérience proposée par Bretherton [57]. La figure (a) montre le principe général de l'expérience : après formation d'une mousse bambou composée de films dans un tube, une différence de pression est appliquée pour générer un mouvement des interfaces. Au niveau d'un bord de Plateau (figure b), la dissipation est localisée dans les coins de liquide avançant et reculant.

de surface  $\gamma$  par la relation :

$$Ca = \frac{\eta v}{\gamma} \quad (\text{I.55})$$

Il n'existe pas de mesure des forces induites sur un bord de Plateau au sein d'une mousse, sans contact avec la paroi. Mais il est possible d'envisager que, dans cette configuration également, la contrainte visqueuse localisée soit responsable d'une dissipation dépendant de  $\omega$  [55].

## Conclusion

Les mousses comme les films de savon présentent pour des fréquences de l'ordre du Hz des comportements rhéologiques complexes, de nature viscoélastique. Les comportements à bas taux de cisaillement sont relativement bien compris à partir d'arguments faisant intervenir la déformation du réseau de film : les phénomènes dissipatifs sont essentiellement liés aux réarrangements de structure et l'élasticité est conférée par la déformation réversible du réseau. En rhéologie linéaire, le régime observé à basses fréquences est bien identifié et correspond au couplage entre le cisaillement et les réarrangements induits par le mûrissement de la mousse.

Cependant, à plus hautes fréquences, l'évolution des modules  $G'$  et  $G''$  est encore mal comprise et difficile à appréhender expérimentalement, les expériences sur des bulles uniques faisant généralement intervenir des conditions d'ancrage fortes aux parois. Pour coupler les différentes échelles mises en jeu dans ces processus à hautes fréquences, nous proposons de réaliser une expérience entre deux bulles de savon et de suivre l'évolution des propriétés d'adhésion à la sollicitation individuelle des films.

# Chapitre II

## Partie expérimentale

### Contenu du chapitre

---

<b>Introduction</b> . . . . .	<b>36</b>
<b>II.1 Montages expérimentaux</b> . . . . .	<b>36</b>
II.1.a. Formation d'une bulle . . . . .	36
II.1.b. Montage de la bulle oscillante . . . . .	38
II.1.c. Montage de la double bulle . . . . .	39
II.1.d. Imagerie . . . . .	40
II.1.e. Interfaçage . . . . .	41
II.1.f. Solutions étudiées . . . . .	41
II.1.g. Protocole expérimental . . . . .	42
<b>II.2 Traitement d'images</b> . . . . .	<b>42</b>
II.2.a. Extraction de profils d'une bulle . . . . .	42
II.2.b. Reconstitution des profils . . . . .	44
II.2.c. Rayon et angle de contact . . . . .	44
II.2.d. Reconstitution du bord de Plateau . . . . .	45
II.2.e. Calibration optique . . . . .	45

---

## Introduction

Nous décrivons dans ce chapitre un montage expérimental permettant de caractériser les profils d'adhésion entre deux bulles de savon mises au contact. Une part importante de ce travail de thèse a été consacrée à l'élaboration puis à l'amélioration de ce montage tant sur la partie mécanique<sup>1</sup> que sur le programme d'analyse d'images. Les résultats issus des expériences préliminaires nous ont conduit à effectuer un certain nombre de choix expérimentaux que nous justifions dans la description qui suit.

## II.1 Montages expérimentaux

### II.1.a. Formation d'une bulle

Une bulle de savon est formée à l'extrémité d'un tube cylindrique par injection successive de liquide puis d'air (montage de la figure II.1).

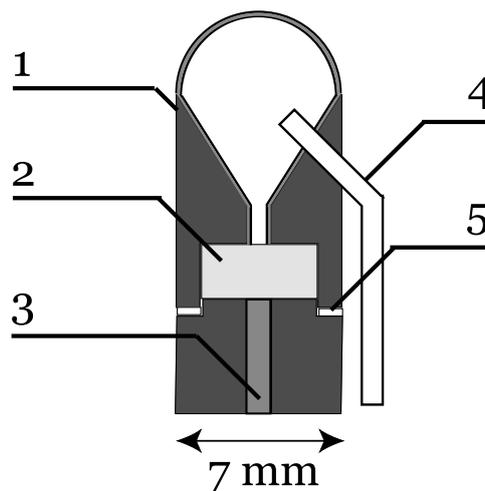


FIG. II.1 – Formation d'une bulle de savon à partir de deux réservoirs : liquide et gazeux. (1) Buse en acier inoxydable. (2) Disque poreux (porosité 4) de diamètre 5 mm. (3) Phase liquide. (4) Aiguille inoxydable de diamètre 1,2 mm. (5) Joint Viton.

L'élément central de ce montage est une buse en acier inoxydable de diamètre extérieur 7 mm percée en son centre par un trou de diamètre 3 mm. Le choix de l'acier inoxydable est motivé par l'utilisation régulière de solutions aqueuses et de tensioactifs tels que le SDS qui peuvent corroder le métal de la buse. L'extrémité supérieure de cette buse a été usinée selon un cône d'angle au sommet  $60^\circ$ . Ce cône est rempli à l'aide de la solution liquide par le trou central. Un deuxième orifice (aiguille en acier inoxydable) permet d'injecter de l'air dans la solution aqueuse. En modulant le volume d'air injecté, on contrôle la taille de la bulle formée.

<sup>1</sup>Les éléments mécaniques du montage ont été réalisés à l'atelier du Laboratoire de Physique Statistique par Olivier Hombert et José Da Silva.

### Hypothèse d'incompressibilité du gaz

Intéressons nous aux variations de pression à l'intérieur de la bulle. Dans notre géométrie, la courbure est maximale dans le cas de la bulle hémisphérique. La pression du volume de gaz est donc inférieure ou égale à la pression interne d'une bulle hémisphérique de rayon  $R$ . En utilisant l'équation I.31 et en prenant  $\gamma \sim 40 \text{ mN.m}^{-1}$  et  $R = 3,5 \text{ mm}$ , on obtient une valeur  $\Delta P_{max}$  de l'ordre de 45 Pa. Les fluctuations de pression sont donc très faibles devant la pression atmosphérique  $P_0$  :

$$\Delta P \leq \Delta P_{max} \ll P_0 \quad (\text{II.1})$$

L'hypothèse d'incompressibilité du gaz contenu dans la bulle de savon est justifiée dans ce cadre expérimental et permet de négliger les variations de volume de la phase gazeuse.

### Phase liquide

La phase liquide est en contact avec un disque poreux qui permet de contrôler la pression de liquide [58] en imposant une dépression par exemple, tout en conservant un volume d'air constant. Lorsque l'on applique une différence de pression hydrostatique donnée,  $\Delta P_{liq}$ , le liquide est entraîné à travers le poreux. En revanche, le passage de l'air impose une condition sur la taille moyenne des pores. Cette condition est illustrée sur la figure II.2.

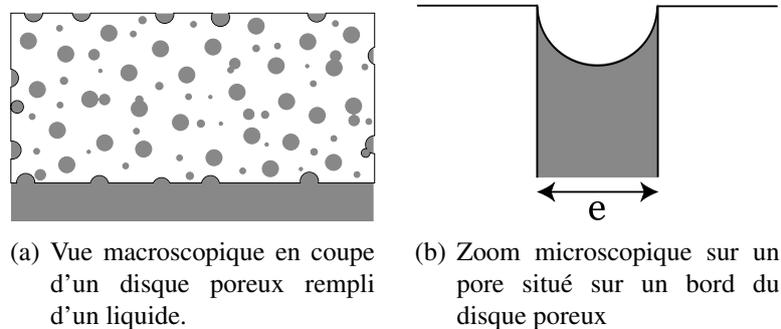


FIG. II.2 – Influence de la porosité sur le passage d'air.

La pression minimale à appliquer pour permettre le passage de l'air à travers les pores est la pression capillaire  $P_{cap}$  en situation de mouillage total définie par la relation II.2.

$$P_{cap} = \frac{2\gamma}{e} \quad (\text{II.2})$$

Lors du contrôle de la pression de liquide, on impose des variations de hauteur de l'ordre de quelques centimètres soit  $\Delta P_{liq} = \rho g \Delta h \approx 10^2 - 10^3 \text{ Pa}$ . Pour une tension de surface de  $40 \cdot 10^{-3} \text{ N.m}^{-1}$ , la taille maximale des pores pour pouvoir contenir le volume d'air suite à une dépression est donc de quelques dizaines de microns. Nous avons opté pour des différents disques de porosité égale à  $4^2$  correspondant à des tailles de pores de l'ordre de 10-16  $\mu\text{m}$ .

<sup>2</sup>En fonction de la grandeur de leurs pores, les filtres en verre sont classifiés en catégories de porosité allant de 0 à 5. La classification internationale est la norme ISO 4793.

### Autres composants

Les entrées d'eau et d'air sont toutes deux alimentées par des seringues en verre borosilicaté. Les fluides sont transportés dans des tubes Tygon-R3603<sup>3</sup> et les raccords entre tuyaux et avec les seringues sont assurés par des terminaisons Luer Lock en polypropylène. Les liaisons métal-métal (entrées de seringues dans les buses métalliques) sont étanchéifiées à l'aide de bande Téflon.

Finalement, l'ensemble du montage est contenu dans une cellule en verre<sup>4</sup> de taille 40 × 40 × 40 cm. Les dimensions de la cellule ont été choisies les plus petites possibles pour prévenir des mouvements d'air dans la cellule et favoriser une saturation de l'atmosphère.

### II.1.b. Montage de la bulle oscillante

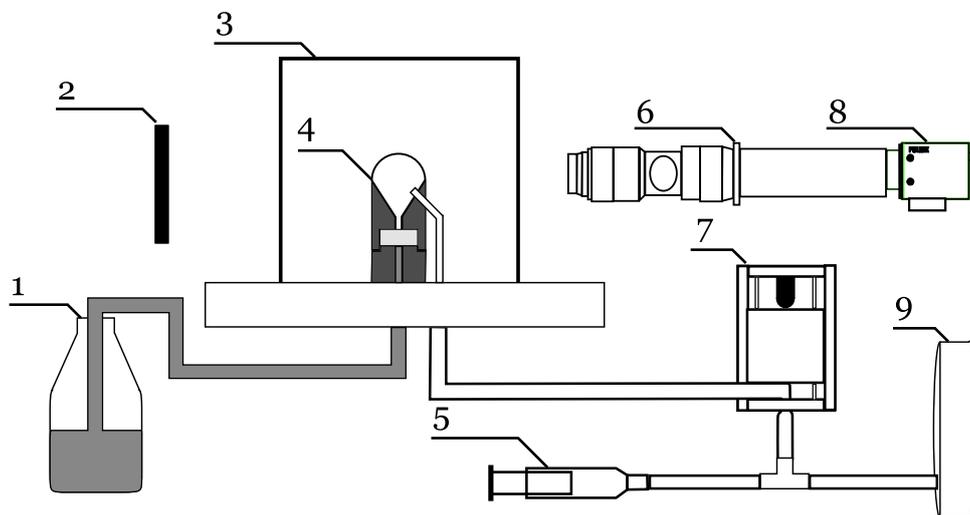


FIG. II.3 – Schéma de principe du montage expérimental de la bulle oscillante. A l'intérieur d'une cellule en verre (3), un dispositif de bulle (4) est alimenté par un réservoir de liquide (1) dont la hauteur peut être contrôlée. Une seringue en verre (5) permet d'ajuster le volume d'air de la bulle. Le tube d'air peut être comprimé par une platine (7) contrôlée par un moteur. Dans le même temps, l'image du profil de la bulle éclairée par une source diffusante (2) est recueillie sur une caméra CCD (8) à l'aide d'un objectif télécentrique (6). Les images enregistrées par la caméra sont envoyées à un ordinateur qui pilote aussi le moteur.

Le montage de la bulle oscillante que nous avons utilisé est présenté sur la figure II.3. Afin de moduler le volume de la bulle, le tuyau d'arrivée d'air est placé entre les mors d'une platine<sup>5</sup> déplacée par un moteur linéaire à courant continu<sup>6</sup>. Le tube est mis sous contrainte de sorte qu'un déplacement du moteur puisse modifier le volume d'air et, par conséquent, comprimer ou dilater la surface de la bulle.

<sup>3</sup>Les tubes sont de diamètres interne 1,6 mm et externe 4,8 mm afin de limiter la diffusion du gaz à travers le tube.

<sup>4</sup>Hellma.

<sup>5</sup>Newport, UMR-8.25.

<sup>6</sup>Newport, LTA-HS.

D'après l'équation I.31, la détermination de la tension de surface  $\gamma(t)$  à tout instant nécessite la connaissance de deux paramètres : la courbure de l'interface  $C$  d'une part et la différence de pression de part et d'autre de l'interface  $\Delta P$  d'autre part. La courbure peut être mesurée à partir du profil de la bulle. La procédure sera détaillée plus amplement dans la section II.2.

Pour déterminer la différence de pression, nous avons utilisé un capteur de pression différentielle adapté à notre gamme de mesure. Pour un rayon de bulle de 3,5 mm et une tension de surface de  $30 \cdot 10^{-3} \text{ N.m}^{-1}$ , on trouve une valeur de  $\Delta P \approx 30\text{-}40 \text{ Pa}$ . Afin de pouvoir mesurer des faibles variations de la pression à l'intérieur de la bulle, notre choix s'est porté sur un capteur fonctionnant dans une gamme de 0 à 35 Pa<sup>7</sup>. Une entrée du capteur est raccordée au tuyau d'air tandis que la deuxième entrée est laissée à la pression atmosphérique. La sortie du capteur est reliée à un conditionneur transformant la donnée de pression en un voltage dans une gamme  $\pm 15\text{V}$ .

### II.1.c. Montage de la double bulle

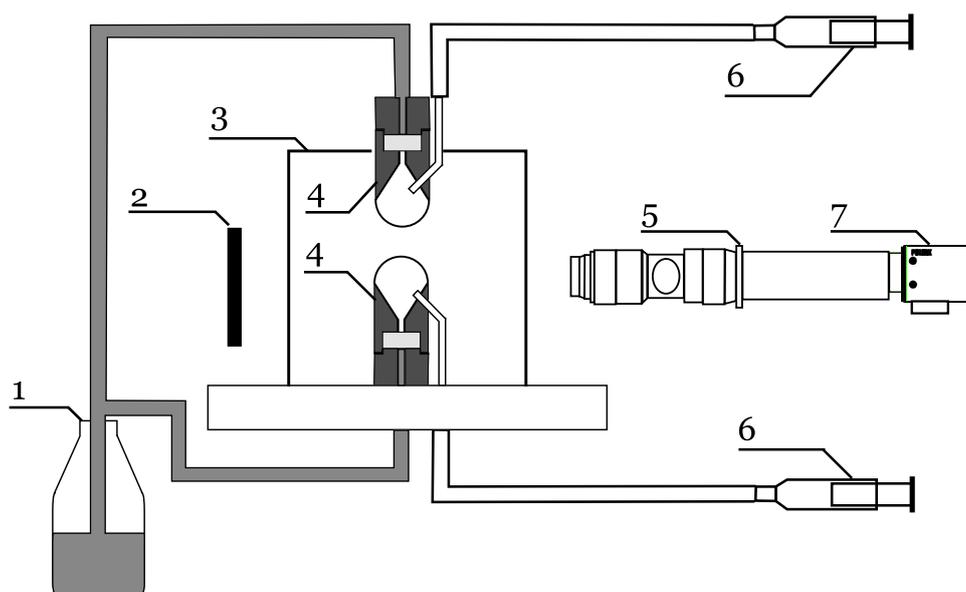
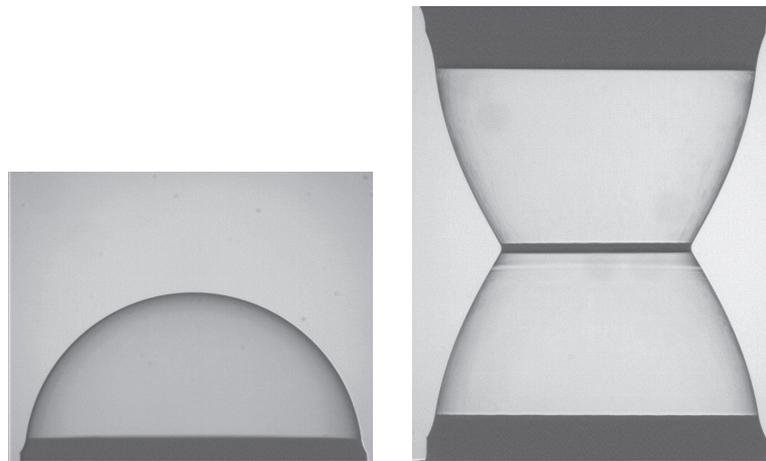


FIG. II.4 – Schéma de principe du montage expérimental de la double bulle. A l'intérieur d'une cellule en verre (3), deux dispositifs de bulle (4) sont placés en regard l'un de l'autre. Les deux dispositifs sont alimentés par un même réservoir de liquide (1) dont la hauteur peut être contrôlée. Deux seringues en verre indépendantes (6) permettent d'ajuster les volumes d'air des deux bulles. Le dispositif supérieur est couplé à un système mécanique et à un moteur permettant son déplacement selon l'axe vertical. Perpendiculairement à cet axe de déplacement, l'image du profil d'adhésion de la double bulle éclairée par une source diffusante (2) est recueillie sur une caméra CCD (7) à l'aide d'un objectif télécentrique (5). Les images enregistrées par la caméra sont envoyées à un ordinateur qui pilote également le moteur.

Le montage utilisé est présenté sur la figure II.4. Pour réaliser un système à deux bulles, on place un deuxième dispositif identique à celui de la figure II.1 en regard du premier. La cellule

<sup>7</sup>Validyne, DP-103.



(a) Expérience de la bulle oscillante. (b) Expérience de la double bulle.

FIG. II.5 – Exemples d’images obtenues grâce au dispositif optique pour les deux types d’expérience. (a) Image d’une bulle de savon. (b) Image de deux bulles de savon mises au contact.

en verre a préalablement été percée sur sa face supérieure pour permettre le passage de la buse et de l’aiguille. Alors que la buse inférieure reste fixe, la buse supérieure est fixée à une platine de déplacement linéaire<sup>8</sup>. Cette platine peut être mise en mouvement avec un moteur linéaire<sup>9</sup> afin de moduler la distance entre les supports des deux bulles. Les deux dispositifs à bulle sont reliés au même réservoir de liquide mais sont alimentés par deux réservoirs d’air distincts.

### II.1.d. Imagerie

Les images des profils de bulle simple ou de double bulle sont obtenues au moyen d’un dispositif optique composé d’une source lumineuse, d’un objectif et d’une caméra CCD reliée à l’ordinateur. Deux exemples d’images capturées pour la bulle oscillante et pour la double bulle sont montrés sur la figure II.5.

La source lumineuse est un éclairage diffusant Schott Backlight composé d’un réseau carré de diodes lumineuses devant lequel est fixé un écran diffusant. On obtient ainsi un éclairage relativement homogène<sup>10</sup>. L’image est recueillie sur la caméra à l’aide d’un objectif télécentrique de type Navitar 6X<sup>11</sup> qui permet une mesure précise de longueur et d’angle et améliore nettement le contraste des images.

Nous avons utilisé deux caméras de résolution  $1024 \times 1280$  pixels<sup>2</sup> : une caméra Pulnix 1320-CL pouvant acquérir jusqu’à 15 images par seconde et une caméra Mikrotron MC-1310 pouvant acquérir 300 images par secondes<sup>12</sup>. La taille d’un pixel est de  $6,7 \mu\text{m}$  pour la caméra

<sup>8</sup>Newport, UMR-8.25.

<sup>9</sup>Newport, LTA-HS.

<sup>10</sup>Un éclairage composé d’une source de lumière blanche standard et d’un diffuseur a été testée sur le même montage et l’image obtenue est moins satisfaisante que ce dispositif.

<sup>11</sup>Le principe de la télécentricité consiste à filtrer les angles des rayons incidents pour ne laisser passer que les rayons lumineux parallèles à l’axe optique.

<sup>12</sup>Au-delà de cette fréquence, l’image devient trop sombre et trop peu contrasté et n’est plus traitable par analyse d’images.

Pulnix et de 12  $\mu\text{m}$  pour la caméra Mikrotron.

### II.1.e. Interfaçage

Le moteur utilisé pour les déplacements de la double bulle et les oscillations de la bulle est commandé par un contrôleur<sup>13</sup> permettant de programmer des courses de déplacement linéaire ou oscillatoire. Cet appareil peut lui-même être interfacé par le protocole IEEE-488<sup>14</sup>. La sortie de la caméra Pulnix est directement envoyée sur une carte d'acquisition vidéo<sup>15</sup> et la sortie analogique du capteur est envoyée sur une carte d'acquisition analogique-numérique<sup>16</sup>.

Un programme de commande a été développé sous Labview pour pouvoir simultanément contrôler les mouvements du moteur et les acquisitions de la caméra et du capteur de pression. Après entrée de la séquence d'instructions en mémoire du contrôleur et initialisation des cartes d'acquisition, le temps de l'expérience, la position du moteur, l'image capturée par la caméra et la tension sortant du capteur de pression sont enregistrés à une fréquence limitée par la fréquence d'acquisition vidéo.

### II.1.f. Solutions étudiées

Les tensioactifs utilisés dans cette étude ont été achetés chez Sigma-Aldrich. Nous avons concentré notre travail sur l'étude d'un tensioactif cationique, le trimethyltétradécylammonium bromide (TTAB) (figure II.6(a)) de masse molaire 336,41  $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ . Ce tensioactif est couramment utilisé et a fait l'objet de nombreuses études aussi bien à l'échelle des films de savon [14, 59, 60, 61, 62, 63, 64] que des mousses aqueuses [65, 66, 67, 68, 69]. Sa concentration micellaire critique dans l'eau pure est égale à  $3,5\cdot 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  soit 1,03  $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ . Dans la suite, nous nous plaçons à une concentration de 3  $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ , bien au-dessus de la *cmc*.

Afin de diminuer le drainage des solutions de tensioactif utilisées, la viscosité volumique du solvant est augmentée en utilisant du glycérol (figure II.6(b)), de densité 1,262 et de viscosité 1410 mPa.s. Les fractions indiquées pour les mélanges eau/glycérol sont exprimées en pourcentage du volume total.

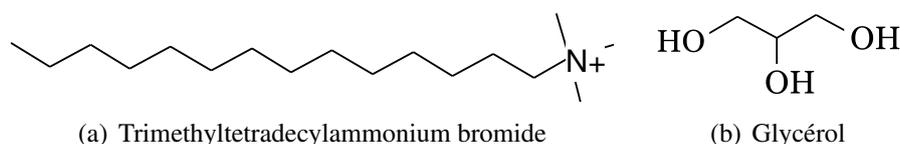


FIG. II.6 – Formules semi-développées des composés chimiques utilisés.

Toutes les solutions de tensioactifs sont préparées selon le même protocole. La poudre de tensioactif est pesée à l'aide d'une balance puis diluée dans un volume d'eau distillée et filtrée à une résistivité finale de  $18,2 \text{ M}\Omega\cdot\text{m}^{-1}$ , déterminé à l'aide de fioles jaugées. Le glycérol est pesé, ajouté à la solution puis l'ensemble est placé sous agitation magnétique pendant une durée allant de quelques minutes à plusieurs heures selon la viscosité du mélange.

<sup>13</sup>Newport, ESP300.

<sup>14</sup>Le contrôleur est relié à une carte d'acquisition PCI-GPIB par l'intermédiaire d'un câble IEEE.

<sup>15</sup>Carte d'acquisition PCI-1428.

<sup>16</sup>National Instruments, PCI-5012E par l'intermédiaire d'un boîtier National Instruments, SCB-48.

### II.1.g. Protocole expérimental

Le protocole expérimental pour former une bulle de savon est le suivant :

#### 1. Formation d'une bulle

Le réservoir liquide est tout d'abord élevé au-dessus du dispositif de façon à remplir l'embout conique de la buse et noyer l'aiguille. Puis de l'air est injecté à l'aide de la seringue en verre jusqu'à former une bulle hémisphérique. Lors de cette formation, on s'assure qu'il n'y a pas de petites bulles d'air supplémentaires présentes à la base de la bulle hémisphérique. La surface libre du réservoir liquide est alors abaissée de quelques centimètres en dessous de la base de la bulle. La pression du liquide s'ajuste après quelques secondes faisant décroître le volume de la bulle. Une fois que la pression liquide est équilibrée, on peut réajuster plus finement le volume de la bulle de savon.

#### 2. Expérience de la bulle oscillante

Dans le cas d'une expérience de bulle oscillante, on ouvre la vanne connectant le tuyau d'air au capteur de pression. Au bout de quelques secondes, après équilibre de la pression, on réajuste le volume de la bulle.

#### 3. Expérience de la double bulle

Dans le cas d'une expérience de double bulle, une deuxième bulle est formée en regard de la première selon le même protocole que celui décrit précédemment. Par gravité, une goutte de liquide se forme au bas de la bulle supérieure. La taille de cette goutte détermine la quantité de liquide présente au niveau du bord de Plateau. Dans le cas de notre géométrie, le bord de Plateau, horizontal, n'est relié à la base des bulles que par des films de savon et l'équilibre hydrostatique ne peut être atteint. Pour diminuer la quantité d'eau contenue dans le bord de Plateau, les deux bulles doivent être mises au contact puis séparées à plusieurs reprises. En effet, après chaque séparation, une partie du liquide contenue dans le bord de Plateau s'écoule dans la bulle inférieure.

## II.2 Traitement d'images

Un programme d'analyse d'images a été développé sous IDL pour extraire les principales grandeurs des profils des bulles. Les grandes étapes de ce traitement sont les suivantes :

- partant de l'image brute, les contours sont extraits et convertis en coordonnées cylindriques  $(r, z)$ ,
- les profils sont ajustés numériquement par l'équation de Young-Laplace et reconstitués,
- l'intersection entre ces profils est calculée et l'angle de contact est mesuré,
- le profil du bord de Plateau est reconstitué.

### II.2.a. Extraction de profils d'une bulle

#### Pré-requis

La présence d'un contour se traduit par un profil d'intensité du type de celui montré sur la figure II.7 (a). La position du contour peut être obtenue en déterminant l'extrémum de sa dérivée première (figure II.7(b)) ou le zéro de sa dérivée seconde (figure II.7 (c)). Dans le cadre

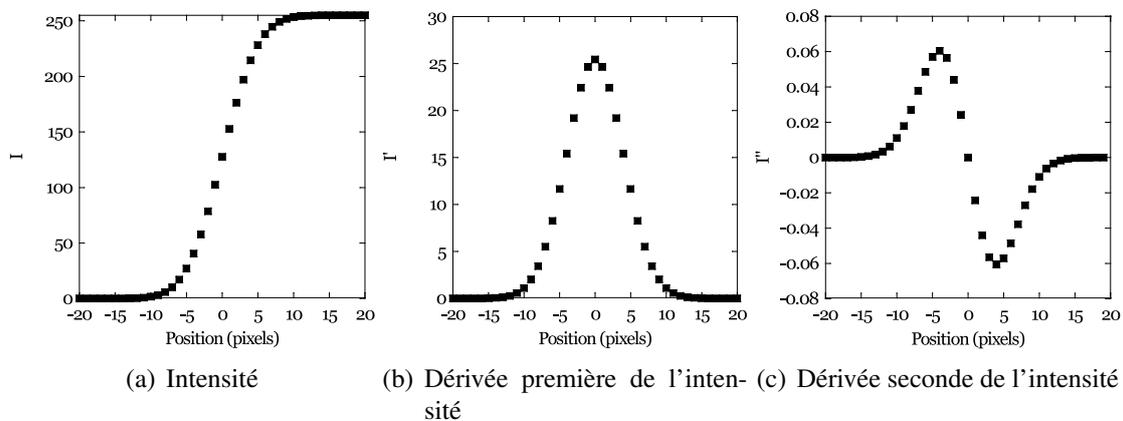


FIG. II.7 – (a) Variation d'intensité le long d'une ligne perpendiculaire à un contour. (b) Dérivée première de l'intensité. (c) Dérivée seconde de l'intensité. La position du contour peut être déterminée par estimation du maximum de la dérivée première ou du zéro de la dérivée seconde.

de nos images, la détermination du maximum de dérivée est suffisante pour obtenir une très bonne résolution sur la position du contour : c'est donc la méthode que nous avons employée.

### Algorithme de Canny

En 1986, Canny [70] a proposé un algorithme systématique permettant la détection de contour sur une image en niveaux de gris. Cet algorithme est aujourd'hui un des standards de la détection d'image. Il se décompose en plusieurs étapes résumées ci-dessous :

1. réduction du bruit : un filtre gaussien est appliqué uniformément sur l'ensemble de l'image,
2. application d'un gradient d'intensité : un masque de gradients est appliqué à l'image filtrée. Le module sommant ces deux opérateurs donne l'information sur l'intensité du gradient en un point donné. Leur rapport donne l'information concernant l'orientation des contours,
3. suppression des non maxima,
4. seuillage des contours.

Les principes de l'algorithme de Canny constituent les bases de l'algorithme que nous avons mis au point. Cependant, dans notre cas, plusieurs éléments permettent de simplifier les étapes de détection. D'une part, le contraste des images capturées est suffisamment bon pour que l'on puisse s'affranchir du filtre gaussien. De plus, on recherche un profil continu allant d'une ordonnée à une autre.

### Algorithme de détection

La détection s'effectue dans l'intervalle délimité par les ménisques raccordant les bulles de savon à leurs supports respectifs. Pour chaque ligne horizontale, on repère le minimum (respectivement maximum) de la dérivée de l'intensité selon l'axe horizontal. La position des interfaces est, au premier ordre, égale à la position de ces extrêmes et peut être affinée en ajustant localement la dérivée par une fonction parabolique.

Dans le cas de la double bulle, on cherche à déterminer l'axe de symétrie du système à l'aide d'un algorithme de minimisation<sup>17</sup>. La connaissance de l'axe de symétrie donne accès à la matrice de passage des coordonnées cartésiennes aux coordonnées cylindriques. Une fois cette matrice déterminée, les coordonnées de l'un des deux profils sont converties en coordonnées cylindriques  $(r, z)$ .

### II.2.b. Reconstitution des profils

Les profils latéraux de la double bulle comme de la bulle oscillante résultent d'un équilibre de pression et suivent donc la loi de Young-Laplace (voir équation I.27). Les paramètres  $\left(\frac{\Delta P}{\gamma}, \lambda\right)$  ainsi que les écarts-types correspondants  $(\sigma_{\Delta P}, \sigma_{\lambda})$  sont obtenus par ajustement linéaire de la fonction  $y(x)$  où  $y = \frac{r(z)}{\sqrt{1+r'(z)^2}}$  et  $x = r^2(z)$ , par une méthode standard de minimisation des moindres carrés.

Si on intègre l'équation de Laplace en coordonnées cylindriques (équation I.27), on obtient la relation II.3 où le signe de l'intégrale dépend de l'orientation de la bulle :

$$z_0 = z(r) - \pm \int_{r_0}^r \left( \left( \frac{r}{\frac{\Delta P}{4\gamma} r^2 + \lambda} \right)^2 - 1 \right)^{\frac{1}{2}} dr \quad (\text{II.3})$$

La reconstitution complète du profil nécessite la connaissance du couple de valeurs  $(r_0, z_0)$ . Une valeur de  $r_0$  est donc choisie dans l'intervalle  $[r_{min}, r_{max}]$ <sup>18</sup>. Le membre de droite de l'équation II.3 est évalué sur l'ensemble des coordonnées  $(r_i, z_i)$  du profil. La valeur de  $z_0$  est donnée par la moyenne de la série,  $\langle \Delta z \rangle$ , et  $\sigma_{z_0}$  par l'écart-type  $\sqrt{\langle \Delta z^2 \rangle - \langle \Delta z \rangle^2}$ . On peut alors entièrement reconstituer les profils de bulle comme le montre la figure II.8(b).

### II.2.c. Rayon et angle de contact

Outre les données  $\left(\frac{\Delta P}{\gamma}, \lambda\right)$ ,  $(r_0, z_0)$  et leurs écarts types correspondant à chaque profil, on peut déterminer avec précision l'intersection  $(r_c, z_c)$  entre les prolongations des profils supérieur et inférieur. Dans la suite, la longueur  $r_c$  sera désignée comme le rayon de contact de la double bulle. De la même façon, on définit l'angle de contact  $\theta$  comme l'angle formé par l'intersection des profils des bulles supérieure et inférieure au niveau du point de contact (voir figure II.8(b)). On peut alors utiliser l'équation I.30 appliquée au point de contact pour chacun des deux profils pour obtenir l'expression littérale de  $\theta$  :

$$\theta = \text{asin} \left( \Delta P_1 r_c + \frac{\lambda_1}{r_c} \right) + \text{asin} \left( \Delta P_2 r_c + \frac{\lambda_2}{r_c} \right) \quad (\text{II.4})$$

On peut également estimer les écarts typiques sur ces rayons et angles de contact. Pour cela, on reconstitue les profils correspondant aux paramètres  $\left(\frac{\Delta P}{\gamma} \pm \sigma_{\Delta P}, \lambda \pm \sigma_{\lambda}, z_0 \pm \sigma_{z_0}\right)$ . Les inter-

<sup>17</sup>Le principe de cet algorithme est de convertir les profils expérimentaux en coordonnées cylindriques, de calculer l'écart typique entre les deux séries de points et de trouver les paramètres de l'axe de symétrie minimisant cet écart.

<sup>18</sup> $r_{min}$  et  $r_{max}$  correspondent aux valeurs de  $r$  pour lesquelles  $r'(z) = 0$ .

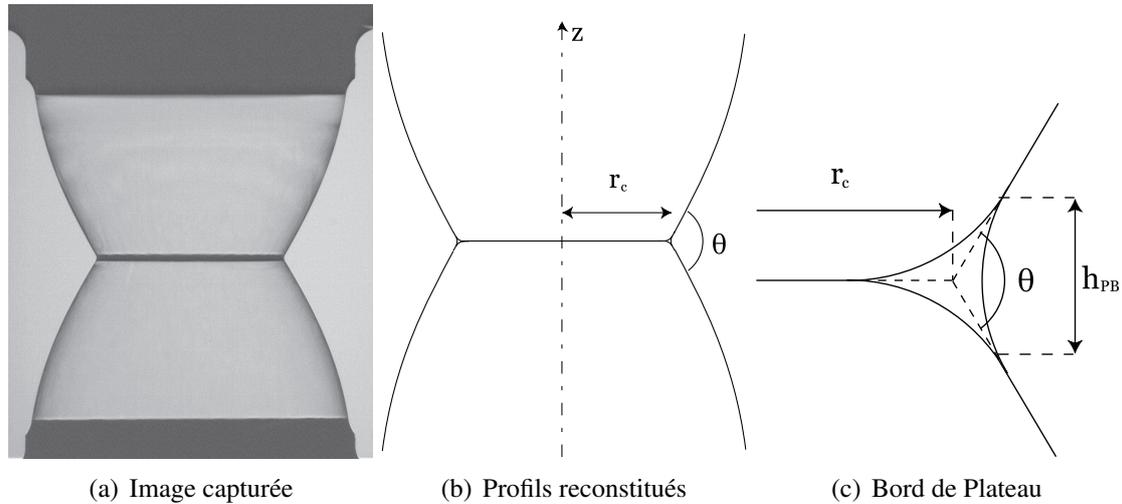


FIG. II.8 – Images obtenues lors d’une séquence d’analyse d’images. Après traitement d’une image (a), les profils externes des bulles sont ajustés par l’équation de Young-Laplace et reconstitués (b). Les profils du bord de Plateau peuvent être reconstitués à partir de la connaissance des profils des films (c).

sections de ces profils limites sont déterminées et le rayon et l’angle de contact sont mesurés. Les valeurs obtenues encadrent les données de rayon et d’angle de contact obtenues précédemment et les incertitudes  $\Delta r_c$  et  $\Delta \theta$  sont déterminées par les bornes de ces intervalles et sont de l’ordre de  $7 \mu\text{m}$  et  $0,2^\circ$  respectivement.

#### II.2.d. Reconstitution du bord de Plateau

Comme pour les profils des films de savon, les interfaces constituant le bord de Plateau sont soumis à la loi de Young-Laplace. Dans ce cas, il s’agit d’une interface simple eau/air et le terme de pression  $\frac{\Delta P}{4\gamma}$  est remplacé par  $\frac{\Delta P_{liq}}{2\gamma}$  où  $\Delta P_{liq}$  est la différence de pression entre le liquide contenu dans le bord de Plateau et le milieu gazeux.

Pour reconstituer le bord de Plateau, on utilise tout d’abord la partie du profil correspondant à l’interface formée entre le bord de Plateau et l’extérieur. Ce profil est ajusté comme précédemment pour déterminer le couple de paramètres  $\left(\frac{\Delta P_{liq}}{2\gamma}, \lambda\right)$ .

La figure II.8(c) montre le résultat de cette reconstitution de bord de Plateau. On peut définir l’épaisseur du bord de Plateau comme la différence entre les hauteurs des points d’intersection du bord de Plateau avec les profils des bulles supérieure et inférieure.

#### II.2.e. Calibration optique

La première étape pour calibrer le montage optique consiste à aligner les deux buses du montage bulle/bulle. Pour cela, on utilise deux caméras perpendiculaires à l’axe de déplacement et le dispositif supérieur est déplacé de façon à aligner les bases des deux supports.

Le dispositif optique est alors placé le long d’un axe optique perpendiculaire à l’axe de déplacement entre bulles de savon. Nous avons testé l’influence des divers éléments du montage optique sur la sortie de l’analyse d’images.

### Effet de la rotation de la caméra

L'alignement de la caméra possède trois degrés de liberté. La rotation selon l'axe de déplacement bulle/bulle ne modifie rien en raison de la géométrie du problème. La rotation selon l'axe perpendiculaire au plan d'une image bulle/bulle est corrigée par la recherche de l'axe de symétrie lors de l'analyse d'images. Il reste donc un degré de liberté : la rotation selon l'axe dans le plan de l'image et perpendiculaire à l'axe de déplacement. Pour tester l'influence de cet effet, la caméra est montée sur un élément de rotation<sup>19</sup>. Une double bulle est formée et des images sont enregistrées pour un angle de tilt variant de  $\pm 2^\circ$  autour de sa position initiale. Après traitement, la figure II.9 montre la variation de l'angle de contact mesuré en fonction de l'angle de tilt de la caméra.

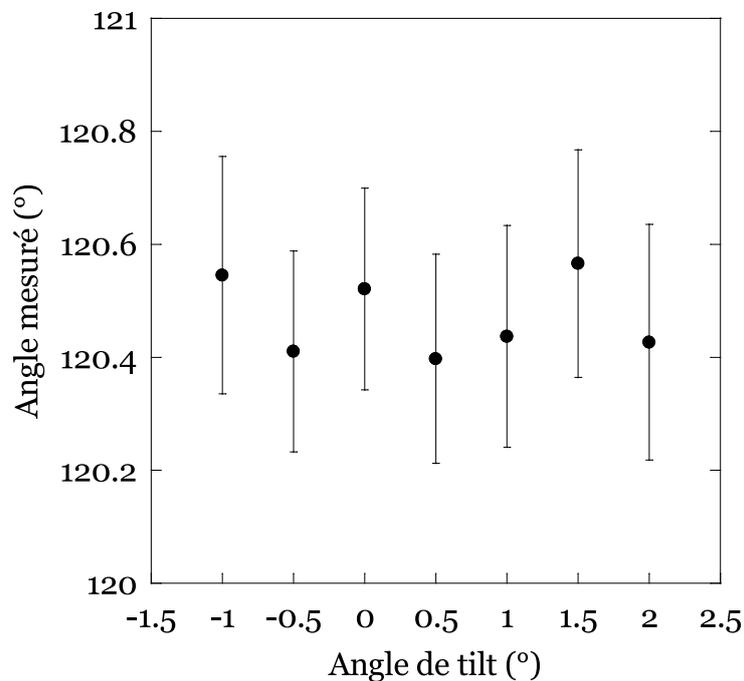


FIG. II.9 – Évolution de l'angle de contact mesuré en fonction de l'angle de rotation de la caméra.

On voit sur cette figure que la variation de l'angle de contact avec l'angle de tilt est faible et inférieure à l'incertitude sur l'angle de contact<sup>20</sup>. L'angle de contact peut être estimé comme non biaisé par une rotation de la caméra.

<sup>19</sup>Goniomètre inférieur Newport M-GON65-L permettant une rotation de l'angle de tilt.

<sup>20</sup>La valeur moyenne de l'angle de contact sera discutée dans le chapitre III.

# Chapitre III

## Bulles de savon au contact

### Contenu du chapitre

---

<b>Introduction</b> . . . . .	<b>48</b>
<b>III.1 Expérience de mise au contact</b> . . . . .	<b>48</b>
III.1.a. Évolution du rayon de contact . . . . .	49
III.1.b. Évolution de l'angle de contact . . . . .	50
III.1.c. Origine de la déviation de l'angle de contact . . . . .	52
<b>III.2 Simulations de l'expérience de la double bulle</b> . . . . .	<b>54</b>
III.2.a. Méthode numérique . . . . .	54
III.2.b. Configuration d'équilibre . . . . .	55
III.2.c. Effet du rayon de contact et du volume du bord de Plateau . . . . .	57
<b>III.3 Modèle de tension de ligne négative</b> . . . . .	<b>58</b>
III.3.a. Décoration et excès d'énergie . . . . .	58
III.3.b. Effet de la courbure de la ligne triple . . . . .	59
III.3.c. Expression littérale dans le cas de la double bulle . . . . .	59
<b>III.4 Validation de la correction statique</b> . . . . .	<b>61</b>
III.4.a. Validation numérique . . . . .	61
III.4.b. Validation expérimentale . . . . .	62
III.4.c. Limites expérimentales de la correction du bord de Plateau . . . . .	63
<b>Conclusion</b> . . . . .	<b>64</b>

---

## Introduction

Dans le chapitre II, nous avons décrit le montage expérimental permettant de réaliser une expérience de double bulle ainsi que le protocole d'analyse d'images permettant d'analyser les résultats de ces expériences. Avant de pouvoir traiter des problèmes de dynamique d'adhésion entre bulles de savon, nous avons besoin de deux choses : d'une part, il nous faut valider l'ensemble du montage et du protocole d'analyse pour s'assurer de la reproductibilité des expériences et estimer la précision des résultats. D'autre part, il nous faut caractériser le comportement statique de deux bulles de savon afin de pouvoir évaluer ultérieurement les effets dynamiques par soustraction de la composante statique.

Dans ce chapitre, nous présentons les résultats obtenus lors d'une expérience de mise au contact de deux bulles formées à partir de tensioactifs purs en solution.

### III.1 Expérience de mise au contact

Deux bulles sont formées en regard l'une de l'autre puis mises au contact. Les images sont enregistrées à intervalles de temps réguliers jusqu'à l'éclatement de l'une des deux bulles, qui intervient généralement au bout de quelques minutes. Une séquence typique d'images est montrée sur la figure III.1.

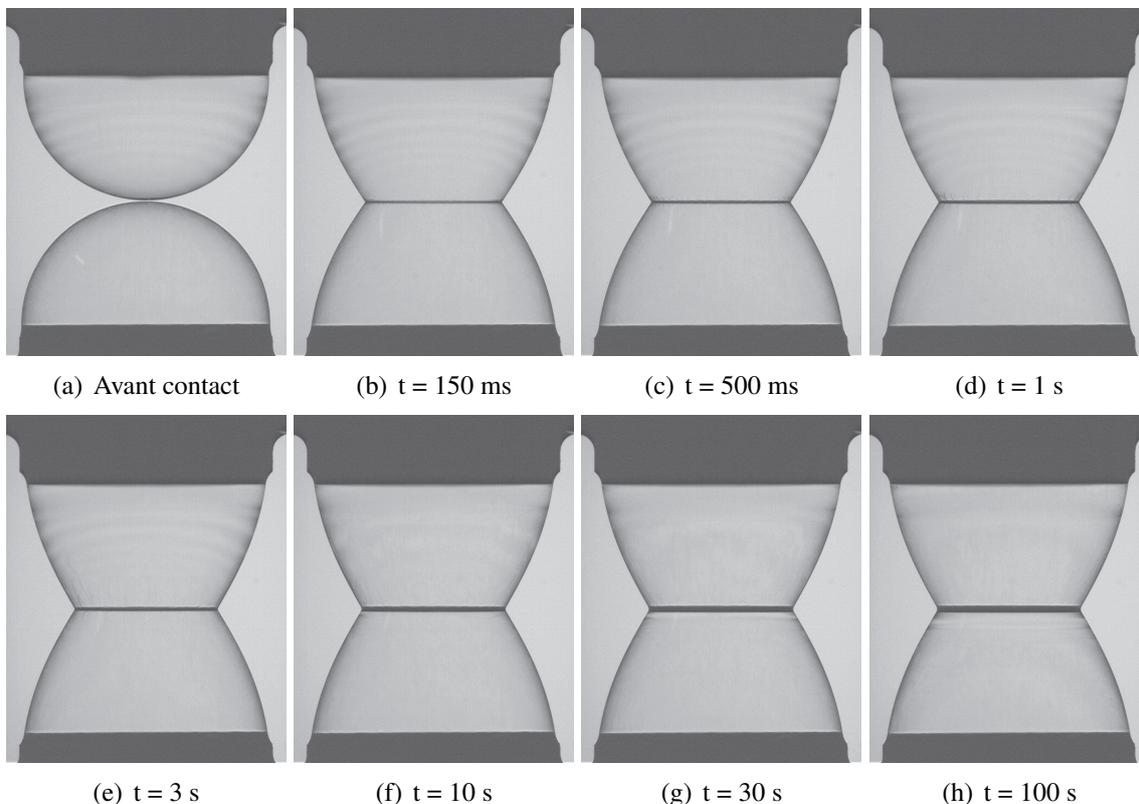


FIG. III.1 – Images enregistrées à différents instants au cours d'une expérience de mise au contact.

### III.1.a. Évolution du rayon de contact

#### Évolution aux temps longs

Une expérience de mise au contact est réalisée sur une durée de 500s avec un intervalle d'acquisition  $\Delta t$  de 500ms. On définit l'instant initial de mise au contact  $t_0$  comme l'instant intermédiaire entre la dernière image de bulles séparées et la première image de mise au contact. L'incertitude sur ce temps de mise au contact est donc égal à  $\frac{\Delta t}{2}$ . Après traitement des images, on trace l'évolution du rayon de contact en fonction du temps de mise au contact,  $t - t_0$ , en coordonnées linéaires et semi-logarithmiques, sur la figure III.2.

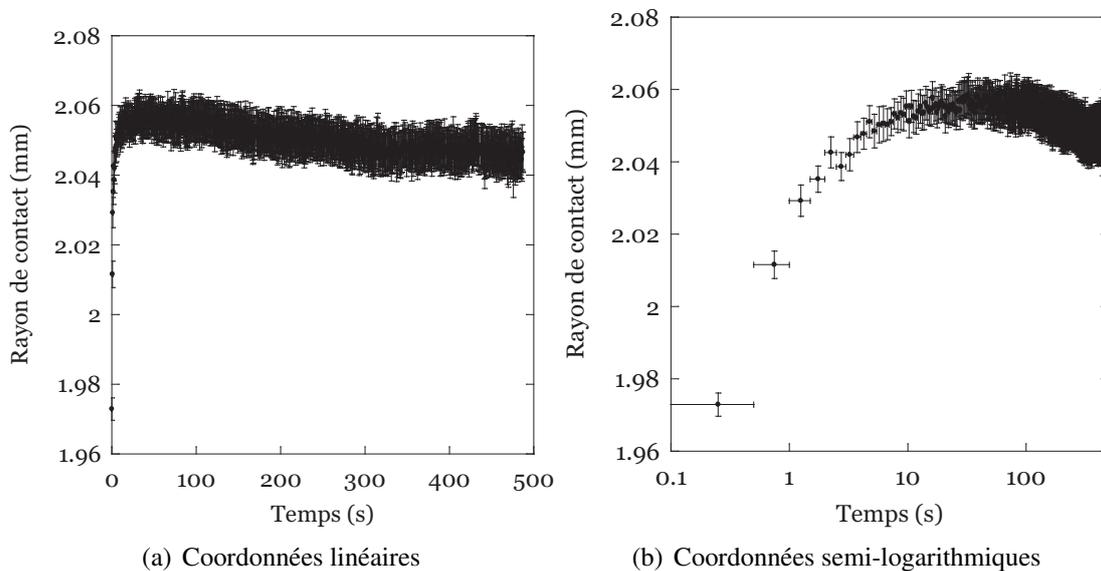


FIG. III.2 – Évolution du rayon de contact lors d'une expérience de mise au contact avec un intervalle d'acquisition de 500 ms en coordonnées (a) linéaires et (b) semi-logarithmiques.

Partant d'une valeur initiale de l'ordre du millimètre, le rayon de contact  $r_c$  croît pour atteindre une valeur d'équilibre maximale  $r_{c_{eq}}$  de l'ordre de 2 mm après 10 s. On observe alors une décroissance lente de ce rayon, attribuée à la diffusion de gaz de l'intérieur des bulles vers l'extérieur qui réduit progressivement leur volume.

#### Évolution aux temps courts

Une deuxième expérience de mise au contact est réalisée sur une durée de 1,5 s avec un intervalle d'acquisition de 7 ms. La figure III.3 montre l'évolution du rayon de contact (cercles) en fonction du temps lors de cette expérience : celui-ci croît avec le temps et deux régimes sont clairement identifiables. Pour  $t < 0,2$  s,  $r_c$  croît rapidement et au-delà de cette valeur, la vitesse de croissance devient nettement plus faible.

On peut comprendre cette dépendance en invoquant deux mécanismes associés à deux temps caractéristiques  $\tau_1$  et  $\tau_2$ . Le premier temps correspond à la formation rapide du film central à partir du point de contact. Le temps caractéristique associé,  $\tau_1$ , est compatible avec les temps de réarrangements T1 mesurés par Durand *et al.* [45].

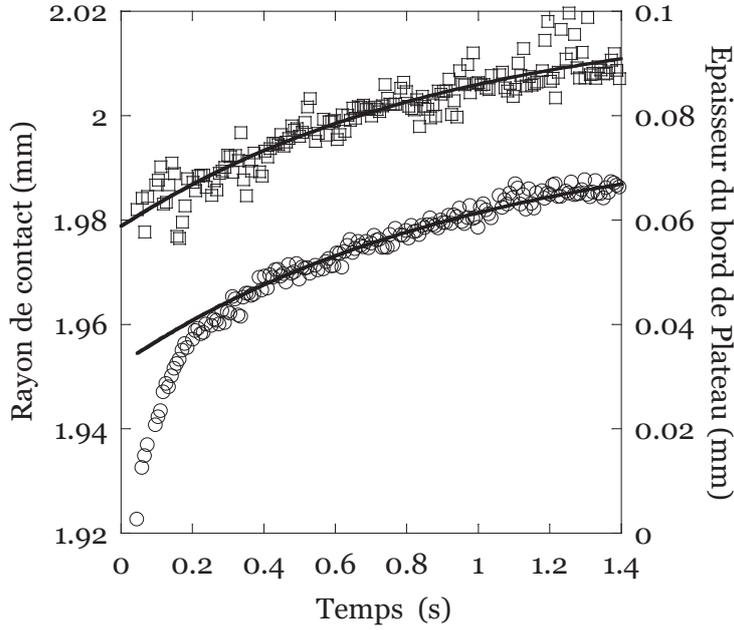


FIG. III.3 – Évolution du rayon de contact (○) et de l'épaisseur du bord de Plateau (□) aux temps courts lors d'une expérience de mise au contact avec un intervalle d'acquisition de 7 ms. En traits pleins sont superposés les ajustements par des fonctions croissantes de type  $f(t) = f_0 + \Delta f(1 - e^{-t/\tau})$ . Les paramètres des ajustements sont  $r_{c0} = 1,95$  mm,  $\Delta r_c = 0,045$  mm et  $\tau_2 = 1,0$  s pour le rayon de contact et  $h_{PB0} = 0,059$  mm,  $\Delta h_{PB} = 0,041$  mm et  $\tau'_2 = 1,1$  s pour l'épaisseur du bord de Plateau.

Le second processus correspond au drainage du film central vers le bord de Plateau [35, 36] comme en témoigne l'évolution de l'épaisseur du bord de Plateau  $h_{PB}$ , similaire à celle de  $r_c$  (voir figure III.3). Afin d'évaluer le second temps caractéristique, les deux séries de données sont ajustées par des lois du type :

$$r_c(t) = r_{c0} + \Delta r_c \left( 1 - e^{-\frac{t-t_0}{\tau_2}} \right) \quad (\text{III.1})$$

$$h_{PB}(t) = h_{PB0} + \Delta h_{PB} \left( 1 - e^{-\frac{t-t_0}{\tau'_2}} \right) \quad (\text{III.2})$$

Les résultats des ajustements sont superposés aux données expérimentales sur la figure III.3. Ils font apparaître deux temps caractéristiques  $\tau_2$  et  $\tau'_2$  de l'ordre de 1 s.

### III.1.b. Évolution de l'angle de contact

L'évolution de l'angle de contact en fonction du temps lors d'une expérience de mise au contact est montrée sur la figure III.4, en coordonnées linéaires et semi-logarithmiques.

Comme observé précédemment, l'angle de contact part d'une valeur initiale inférieure à  $120^\circ$ , augmente avec le temps avec une dynamique comparable à celle du rayon de contact puis sature vers une valeur  $\theta_\infty$  supérieure à  $120^\circ$ .

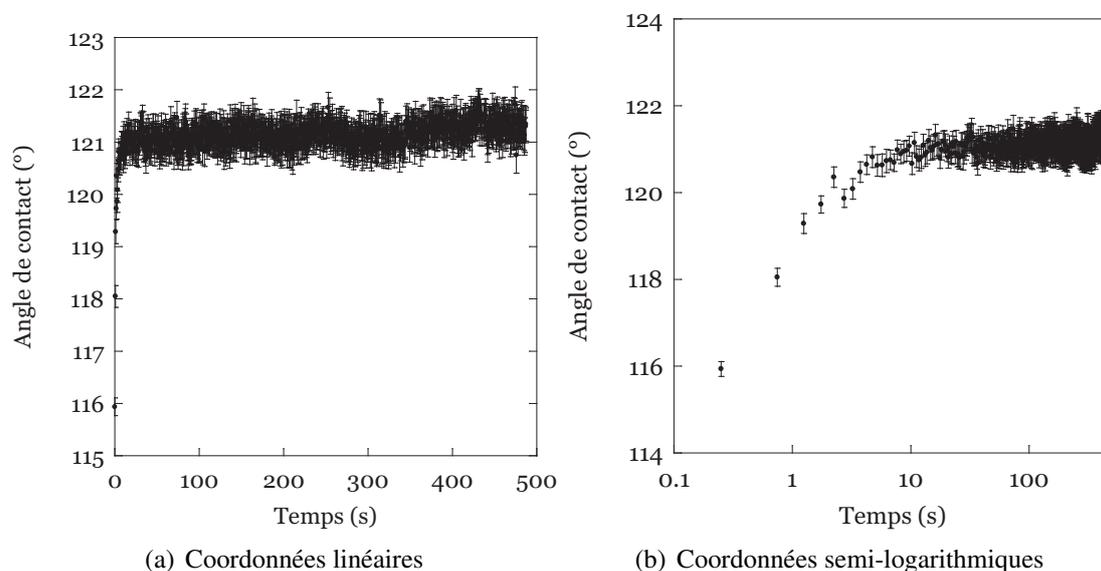


FIG. III.4 – Évolution de l'angle de contact lors d'une expérience de mise au contact avec un intervalle d'acquisition de 500 ms en coordonnées (a) linéaires et (b) semi-logarithmiques.

Cette expérience de mise au contact de bulles a été réitérée en changeant un grand nombre de paramètres pour déterminer les paramètres qui contrôlent cet écart systématique à l'angle prédit par la loi de Plateau :

1. plusieurs types de tensioactifs ont été testés : outre le TTAB et le SDS, nous avons utilisé une solution de produit vaisselle dilué,
2. la concentration de la solution de tensioactifs a été modifiée, de valeurs bien inférieures à la *cmc* à des concentrations très élevées en tensioactifs,
3. les conditions de mise au contact des bulles (vitesse d'approche, volume initial des bulles, distance entre bulles) ont été variées pour une solution donnée,
4. les conditions d'éclairage et les méthodes de traitement numérique ont été modifiées.

Dans tous les cas, le comportement observé lors des expériences de mise au contact entre bulles est toujours le même : après une augmentation initiale, l'angle de contact converge vers une valeur finale toujours supérieure à  $120^\circ$ , comprise dans une gamme entre  $120,3^\circ$  et  $123^\circ$  selon les expériences.

Plusieurs séries d'expériences de mise au contact de bulles ont été réalisées sur deux types de solutions tensioactives : une solution de détergent commercial (Mir) ainsi qu'une solution de TTAB à 3g/L dans un mélange eau/glycérol (50/50). La distance entre supports a été ajustée pour faire varier le rayon de contact entre 1 et 2,5 mm et la taille des bords de Plateau entre 0,1 et 1 mm. La valeur finale de l'angle de contact  $\theta_\infty$  et son écart-type  $\sigma_{\theta_\infty}$  sont déterminés par des moyennes temporelles au-delà de 10s.

Lorsque l'on modifie le volume du bord de Plateau à rayon de contact imposé, on obtient l'évolution de l'angle de contact aux temps longs,  $\theta_\infty$ , en fonction de l'épaisseur du bord de Plateau montrée sur la figure III.5. On voit sur cette figure que la déviation de l'angle de contact

augmente avec la quantité de liquide dans le bord de Plateau. Cette augmentation est vérifiée pour différentes valeurs du rayon de contact.

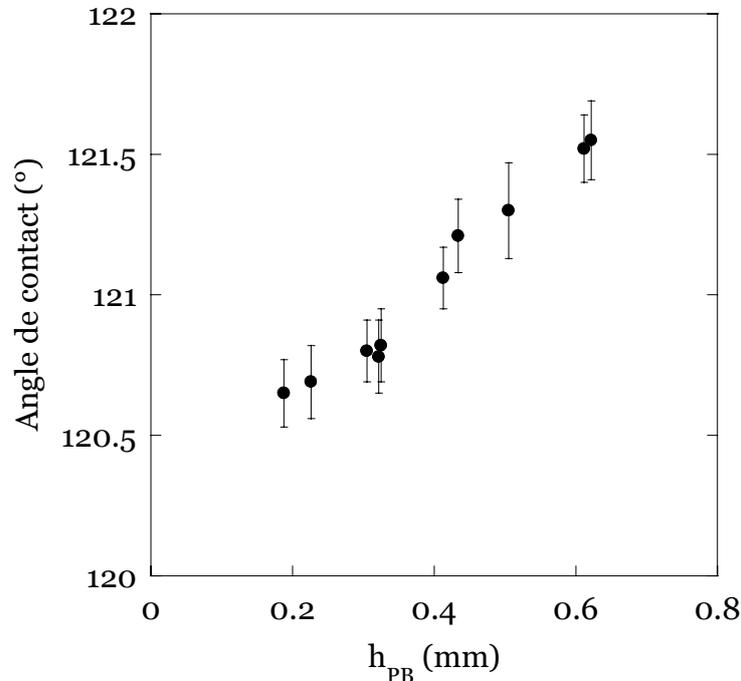


FIG. III.5 – Évolution de l'angle de contact à temps longs  $\theta_\infty$  en fonction de l'épaisseur du bord de Plateau  $h_{PB}$ , à rayon de contact fixé  $r_c \approx 2$  mm, lors d'une expérience de mise au contact de bulles.

Pour comprendre cet effet, nous pouvons confronter ces résultats expérimentaux aux déviations de l'angle de contact observées précédemment dans la littérature.

### III.1.c. Origine de la déviation de l'angle de contact

#### Mûrissement

Dans un article récent, Rutenberg *et al.* [71] a prédit théoriquement une modification de la valeur de l'angle de contact avec le mûrissement des bulles. Selon leur modèle, la diffusion du gaz génère un mouvement des noeuds et des bords de Plateau. Cependant, cette hypothèse ne correspond pas à notre situation pour deux raisons :

- tout d'abord, la déviation de l'angle de contact est atteinte à des temps courts, bien inférieurs au temps caractéristique de variation du rayon de contact de la double bulle,
- ensuite cette hypothèse n'explique pas la large gamme d'angle de contacts obtenus sachant que la variation du rayon de contact aux temps longs est à peu près identique selon les expériences.

#### Effet des films noirs

Une autre effet révélant un écart à  $120^\circ$  a été mesurée expérimentalement par Han *et al.* [72] et discuté par Neimark *et al.* [16]. La déviation est ici imputée à la présence de films noirs qui

modifient la tension de surface des films (figure III.6).

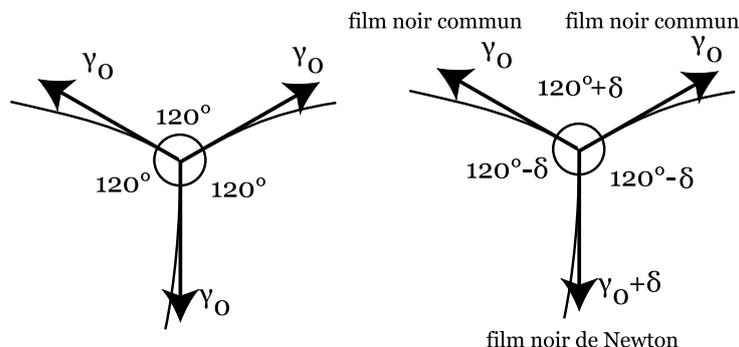


FIG. III.6 – Déviation de l'angle de contact due aux écarts de tension de surface dans le cas de films noirs (communs ou de Newton) d'après Neimark *et al.* [16].

Dans notre cas, nous travaillons avec des films diffusant la lumière ; leur épaisseur est donc supérieure au micron, bien plus épais que les films noirs ( $h \approx 40$  nm) et on peut considérer que la contribution de la pression de disjonction est négligeable devant la valeur moyenne de la tension de surface ( $\gamma_0 \approx 40$  mN.m<sup>-1</sup>). Cette hypothèse n'est donc pas envisageable pour expliquer nos résultats.

### Décoration pour une mousse 2D

En 1989, Stavans et Glazier ont fait état d'une déviation de l'angle de contact dans le cas de mousses polydisperses bidimensionnelles [73] pour lesquelles différentes interprétations ont été avancées. Weaire *et al.* ont souligné l'importance de la décoration des films liquides par les bords de Plateau dans la manière de mesurer les angles de contact [74]. Le lemme énoncé par Weaire *et al.* a été confirmé par des simulations [75] et stipule que :

- les films attendant le bord de Plateau peuvent être prolongés avec la même courbure et se coupent en un unique point. L'angle formé par les tangentes en ce point définit l'angle de contact entre bulles.
- l'angle de contact au sein d'une mousse bidimensionnelle est constant et égal à  $120^\circ$ .

### Décoration par un bord de Plateau

En 2001, Rodrigues *et al.* [76] ont observé expérimentalement une déviation de l'angle de contact formé entre une bulle de savon et une lame de verre. Plus récemment, Géminard *et al.* [77] ont constaté une déviation dans le cadre d'une expérience similaire : une caténoïde est formée entre deux anneaux et est coupée par un film central comme montré sur la figure III.7. Cette déviation a été expliquée par la décoration de la ligne de contact par un bord de Plateau de taille finie. Cette modélisation a été généralisée par Fortes et Teixeira [78, 79, 80].

Afin de mieux appréhender ce comportement, nous allons approcher le problème en utilisant des simulations de surfaces minimales.

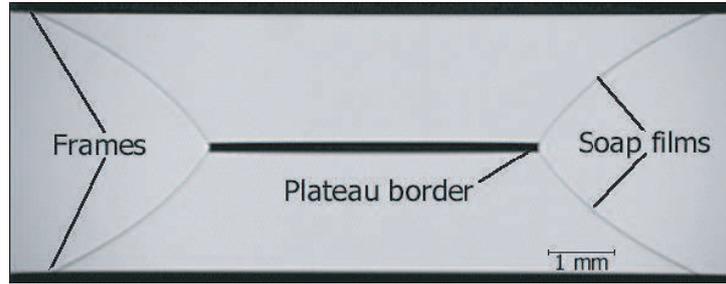


FIG. III.7 – Exemple de caténoïde avec un film d’après l’expérience de Gémard *et al.* [77]. Un film de savon est tendu entre deux anneaux de rayon 10cm. La caténoïde obtenue est coupée en son milieu par un troisième film de savon de façon à former un bord de Plateau.

## III.2 Simulations de l’expérience de la double bulle

### III.2.a. Méthode numérique

#### Surface Evolver

**Surface Evolver**<sup>1</sup> est un logiciel de minimisation de surfaces, capable de prendre en compte un grand nombre de contraintes, notamment de volumes [81, 82]. Il est aujourd’hui largement utilisé dans la communauté scientifique des mousses pour prédire des géométries [83, 84] ou des dynamiques globales de mousses [85, 86].

Le principe de Surface Evolver est d’entrer une configuration géométrique initiale via un certain nombre de paramètres (noeuds, arêtes, faces). Le logiciel minimise alors l’énergie de surface  $\mathcal{E}$  selon un algorithme de gradient conjugué. Si aucune contrainte n’est définie, une force  $F_i$  est associée à chaque degré de liberté  $x_i$  :

$$F_i = \frac{\partial \mathcal{E}}{\partial x_i} \quad (\text{III.3})$$

Les positions de l’ensemble des points,  $x_i$ , sont alors corrigées d’une distance  $\delta x_i$  proportionnelle à la force  $F_i$ .

$$\delta x_i = \alpha F_i \quad (\text{III.4})$$

Ces étapes sont répétées jusqu’à obtenir sur chaque degré de liberté une force inférieure à un seuil. Si l’on ajoute une contrainte (volume imposé, pression imposée...), celle-ci définit un espace des contraintes sur lequel les coordonnées sont projetées à chaque étape de la minimisation.

#### Code utilisé

Dans le cas de la double bulle nous tirons partie de la symétrie cylindrique du problème. Les configurations de départ pour une double bulle non décorée et décorée par un bord de Plateau

<sup>1</sup>Surface Evolver est un logiciel libre développé par Kenneth Brakke.

sont représentées sur la figure III.8<sup>2</sup>. Dans le cas de la double bulle, on assigne aux films de savon le double de la tension de surface assignée aux interfaces du bord de Plateau. Le volume du bord de Plateau est fixé à une valeur  $V_{PB}$  constante au cours d'une expérience.

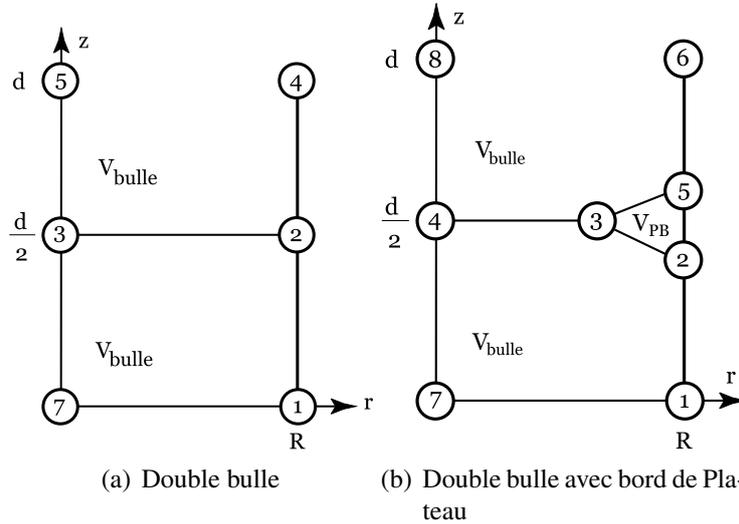


FIG. III.8 – Configurations initiales des points utilisés pour la simulation sous Surface Evolver de (a) double bulle et (b) de double bulle décorée par un bord de Plateau.

Après minimisations successives, on obtient un tableau de points en coordonnées cylindriques  $(r, z)$  représentant les interfaces de la double bulle comme montré sur la figure III.9.

### Traitement

Afin de permettre une comparaison directe avec les expériences, les résultats des simulations sont analysés par le même algorithme de traitement d'images. Les données issues de la simulation sont exprimées en coordonnées cylindriques et peuvent être ajustées par les profils de Young-Laplace comme décrit dans la section II.2. Les paramètres d'ajustement, rayon et angle de contact, sont déterminés comme précédemment avec leurs incertitudes relatives.

### III.2.b. Configuration d'équilibre

Nous allons dans cette partie utiliser les simulations réalisées sous Evolver pour déterminer les configurations d'équilibre d'une double bulle, après mise au contact. Les bulles sont considérées comme initialement hémisphériques, de volume  $V = \frac{2}{3}\pi R^3$ , et la distance entre bulles est fixée, égale à  $2R$ . Par convention, nous fixons  $R = 1$  et  $\gamma = 1$ . L'énergie de deux bulles séparées est  $\mathcal{E}_{2bulles} = 8\gamma\pi R^2$ , soit 25,133.

#### Double bulle sans bord de Plateau

Une série de simulations est effectuée sur une double bulle sans bord de Plateau avec rayon de contact imposé : le point 3 de la figure III.8(a) est fixé à une position  $(r_c, \frac{d}{2})$ . La surface est

<sup>2</sup>L'élaboration de ces configurations a été réalisée grâce au concours de Kenneth Brakke, en particulier pour la prise en compte du volume du bord de Plateau.

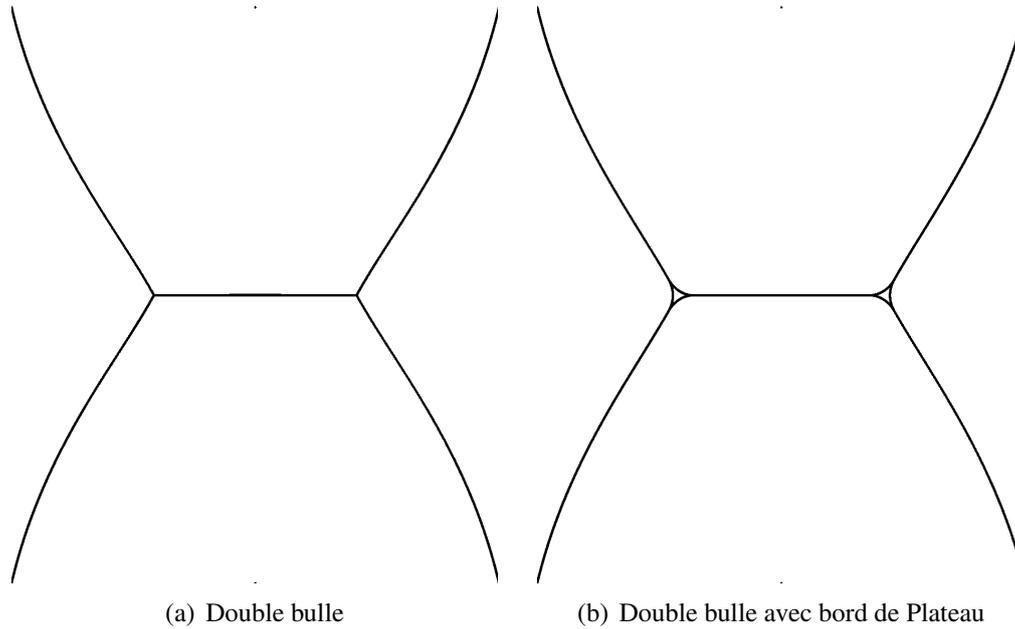


FIG. III.9 – Points obtenus à l'issue d'une simulation sous Surface Evolver. a) Double bulle. b) de double bulle décorée par un bord de Plateau.

minimisée et les images sont traitées pour déduire la valeur de l'angle de contact pour chaque simulation. La figure III.10 montre l'évolution de l'énergie en fonction des paramètres géométriques du problème : le rayon de contact et l'angle de contact.

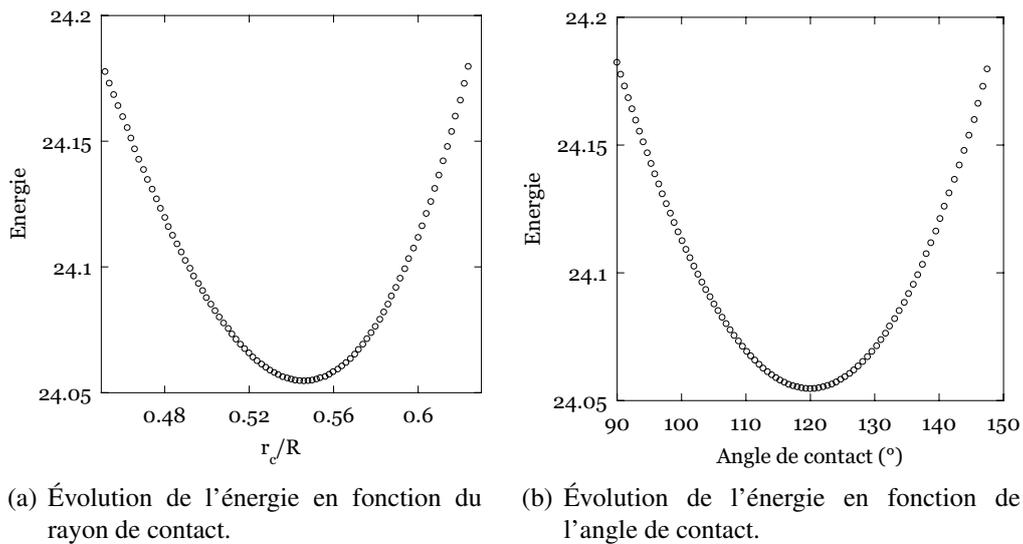


FIG. III.10 – Évolution de l'énergie d'une double bulle sans bord de Plateau en fonction (a) du rayon de contact et (b) de l'angle de contact.

On voit sur ces figures que l'énergie de la double bulle passe par un minimum. La valeur du

rayon de contact correspondant dépend des conditions limites (distance entre bulles) ainsi que du volume imposé à chaque bulle. La figure III.10 b) met en évidence le fait que ce minimum d'énergie correspond à un angle d'équilibre de  $120^\circ$  comme le prédit la deuxième loi de Plateau. Ce minimum angulaire est indépendant de la distance  $d$  et du volume des bulles.

### Double bulle décorée par un bord de Plateau

On utilise maintenant le code de la figure III.8(b) en introduisant la décoration de la ligne triple par un bord de Plateau de volume constant, égal à 0.01. Comme précédemment, le point 3 est fixé et la coordonnée radiale de ce point est variée sur un intervalle  $[0.50, 0.60]^3$ . L'énergie du système est tracée en fonction du rayon de contact et de l'angle de contact sur la figure III.11.

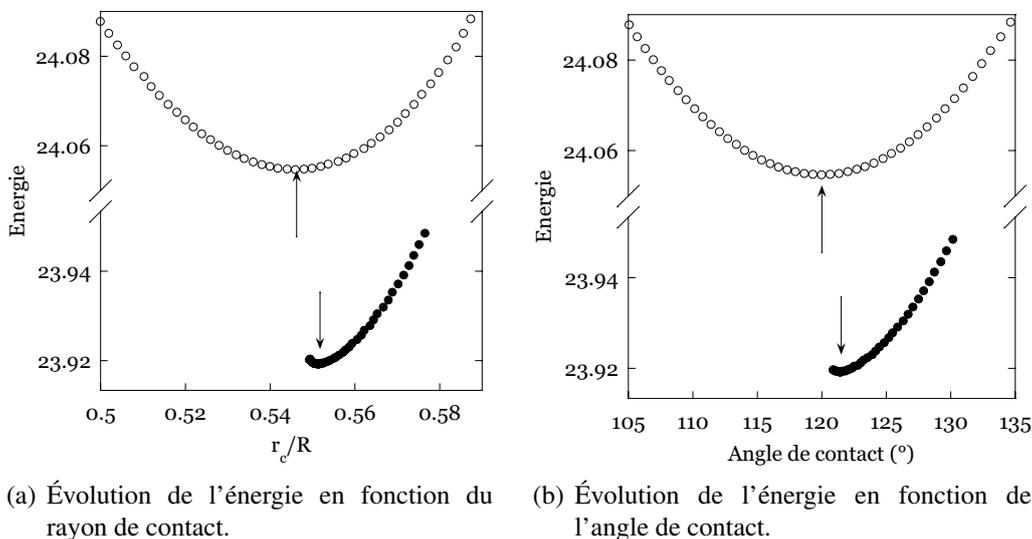


FIG. III.11 – Évolution de l'énergie d'une double bulle avec et sans bord de Plateau en fonction (a) du rayon de contact et (b) de l'angle de contact.  $\circ$  : double bulle sans bord de Plateau.  $\bullet$  : double bulle avec un bord de Plateau de volume 0.01. Les flèches indiquent les positions des deux minimas d'énergie.

Notons tout d'abord la présence d'une seule branche de la courbe d'énergie dans le cas de la double bulle décorée sur la figure III.11. Pour les faibles valeurs de la coordonnée radiale du point de raccord 3, les simulations convergent vers un état proche du minimum d'énergie.

Sur les deux figures, on constate que la décoration de la double bulle entraîne un décalage du minimum d'énergie vers des valeurs de rayon et d'angle de contact plus élevées que celles de la double bulle non décorée, en accord avec nos résultats expérimentaux.

### III.2.c. Effet du rayon de contact et du volume du bord de Plateau

Plusieurs séries de simulations sont réalisées sous Surface Evolver sur des systèmes bulle-bulle avec un volume de bord de Plateau variant entre 0,0005 et 0,008 et des distances entre

<sup>3</sup>En raison de problèmes de croisement d'interface non gérés par Surface Evolver, deux contraintes supplémentaires sont ajoutées pour les segments 2-3 et 3-5 de la figure III.8(b) afin que ceux-ci restent respectivement en dessous et au dessus de la ligne  $z = b/2$ .

supports de bulles variant entre 2,00 et 2,38.

La figure III.12 montre l'évolution de l'angle de contact en fonction de  $r_c$  pour les différentes valeurs du volume du bord de Plateau  $V_{PB}$ .

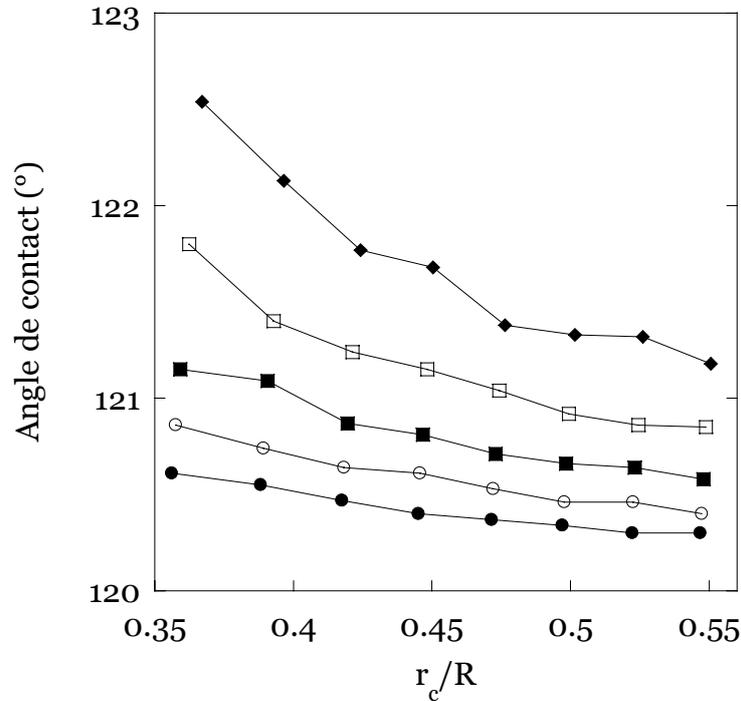


FIG. III.12 – Évolution de l'angle de contact en fonction du rayon de contact dans le cas de simulations de double bulle décorée réalisées sous Surface Evolver pour différents volumes de bord de Plateau. (●)  $V_{PB} = 0,0005$ . (○)  $V_{PB} = 0,001$ . (■)  $V_{PB} = 0,002$ . (□)  $V_{PB} = 0,004$ . (◆)  $V_{PB} = 0,008$ .

On voit sur ces courbes que l'angle de contact à rayon de contact imposé augmente avec le volume du bord de Plateau. Les évolutions ainsi que les ordres de grandeur obtenus sont en bon accord avec les résultats expérimentaux de la figure III.5.

### III.3 Modèle de tension de ligne négative

Dans cette section, nous confrontons les mesures expérimentales et numériques au modèle de tension de ligne négative proposé par Géminard *et al.* et Fortes *et al.* .

#### III.3.a. Décoration et excès d'énergie

Prenons une situation idéale, représentée sur la figure III.13(a), de trois films infiniment secs, de surface totale  $S_{films}$ , se coupant en une ligne triple de longueur  $L$ . L'énergie totale du système,  $\mathcal{E}_0$ , s'écrit alors :

$$\mathcal{E}_0 = 2\gamma S_{films} \quad (\text{III.5})$$

La ligne triple étant soumise à trois tensions de surface égales, l'équilibre du système est atteint pour trois angles égaux à  $120^\circ$ .

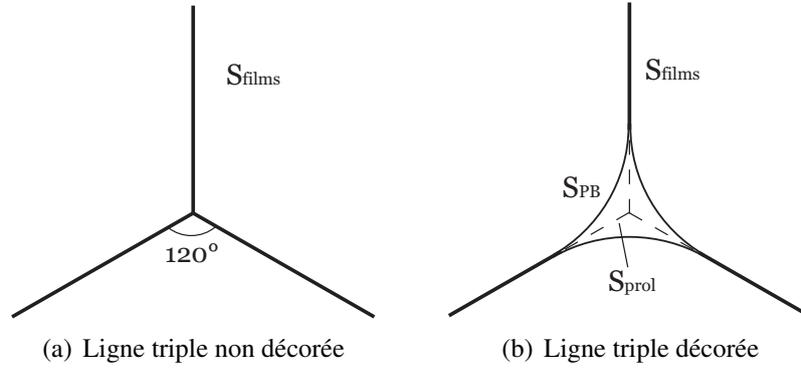


FIG. III.13 – Gain d'énergie liée à la décoration d'une ligne triple par un bord de Plateau. Les traits en pointillés représentent la prolongation des films à l'intérieur du bord de Plateau avec la même courbure. (a) Ligne triple non décorée. (b) Ligne triple décorée par un bord de Plateau.

Considérons maintenant une situation réelle où la fraction liquide est finie et décore la ligne triple avec un bord de Plateau (figure III.13(b)). L'énergie de surface du système est alors égale à :

$$\mathcal{E}_{PB} = 2\gamma S_{films} + \gamma S_{PB} \quad (\text{III.6})$$

En introduisant la surface de prolongation,  $S_{prol}$ , représentée sur la figure III.13(b), on peut exprimer l'excès d'énergie entre le système sec et le système décoré comme :

$$\Delta\mathcal{E} = \gamma(S_{PB} - 2S_{prol}) \quad (\text{III.7})$$

Géométriquement, on peut montrer que  $\Delta\mathcal{E}$  est négatif et correspond donc à un abaissement de l'énergie du système décoré par rapport au système sec comme on le voit sur la figure III.11.

### III.3.b. Effet de la courbure de la ligne triple

Pour un rayon de courbure infini de la ligne triple (figure III.14(a))<sup>4</sup>, l'excès d'énergie dû à la décoration par le bord de Plateau,  $\Delta\mathcal{E}$ , est indépendant de la position de la ligne et ne modifie pas l'angle d'équilibre. Dans le cas d'une ligne triple de courbure finie (figure III.14(b)), la surface du bord de Plateau varie avec la longueur de la ligne triple à volume total  $V_{PB}$  constant. Le terme d'excès d'énergie  $\Delta\mathcal{E}$  dépend de la longueur de la ligne triple  $2\pi r_c$ . Le minimum d'énergie est décalé pour une valeur de l'angle différente de  $120^\circ$ .

### III.3.c. Expression littérale dans le cas de la double bulle

Considérons une double bulle de rayon de contact  $r_c$  et de surface totale de films  $S$  décorée par un bord de Plateau. On peut assigner une tension de ligne  $\tau$  à la ligne triple de longueur

<sup>4</sup>Le cas des mousses bidimensionnelles correspond à cette situation.

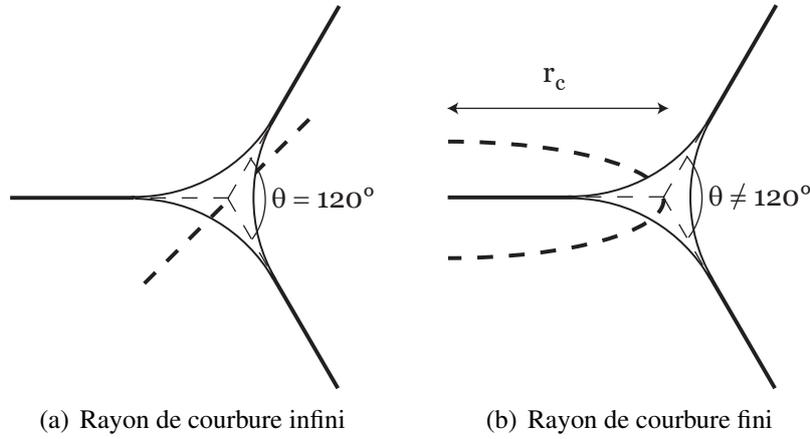


FIG. III.14 – Effet de la courbure d'une ligne triple décorée par un bord de Plateau sur la déviation de l'angle de contact aux  $120^\circ$ . La ligne en pointillés gras représente la courbure de la ligne triple. (a) Si le rayon de courbure de la ligne triple est infini (cas de la mousse bidimensionnelle), le théorème de décoration prédit  $\theta = 120^\circ$ . (b) Dans le cas d'un rayon de courbure fini  $r_c$  (cas de la double bulle), le minimum d'énergie est atteint pour un angle  $\theta > 120^\circ$ .

$2\pi r_c$ . Cette tension est définie par rapport au gain d'énergie dû à la décoration de la ligne triple par le bord de Plateau comme :

$$\tau = \left. \frac{d\Delta\mathcal{E}}{d(2\pi r_c)} \right)_{S, V_{PB}} \quad (\text{III.8})$$

où  $\Delta\mathcal{E}$  est le terme défini dans l'équation III.7.

L'énergie totale du système décoré s'écrit alors comme la somme de deux termes : la contribution des films secs s'intersectant dans le bord de Plateau  $2\gamma S$  et le terme d'énergie correspondant à cette tension de ligne  $2\pi r_c \tau$ .

$$\mathcal{E} = 2\gamma S + 2\pi r_c \tau \quad (\text{III.9})$$

La minimisation de l'énergie totale du système, à volume de bord de Plateau constant nous donne la relation suivante entre  $\theta$ ,  $\tau$  et  $r_c$  :

$$\gamma \left( 2\cos\left(\frac{\theta}{2}\right) - 1 \right) = \frac{\tau}{2\pi r_c} \quad (\text{III.10})$$

Fortes *et al.* ont montré numériquement que l'excès d'énergie  $\Delta\mathcal{E}$  est proportionnel au produit  $2\pi r_c \sqrt{A_{PB}}$  où  $A_{PB}$  est l'aire d'une section du bord de Plateau [78]. Le volume du bord de Plateau  $V_{PB} = 2\pi r_c A_{PB}$  étant constant, on en déduit que  $\Delta\mathcal{E}$  est proportionnel à  $\sqrt{r_c}$  dans le cadre des faibles fractions volumiques [87]. En utilisant cette relation dans la définition de la tension de ligne, on peut réexprimer  $\tau$  comme :

$$\tau = \frac{d\Delta\mathcal{E}}{d(2\pi r_c)} = \frac{1}{2} \frac{\Delta\mathcal{E}}{2\pi r_c} \quad (\text{III.11})$$

où le facteur  $\frac{1}{2}$  vient de la dépendance de  $\Delta\mathcal{E}$  en  $\sqrt{r_c}$ .

Finalement, en utilisant les relations III.7, III.10 et III.11 dans le cas des petites déviations de l'angle de contact  $\Delta\theta \ll 1$ , on en déduit l'expression exacte de l'angle de contact pour un système de double bulle décorée par un bord de Plateau :

$$\theta_{stat} = \frac{2\pi}{3} + \frac{1}{4\pi^2 r_c^2 \sqrt{3}} (2S_{prol} - S_{PB}) \quad (\text{III.12})$$

On voit, dans cette expression, la dépendance de l'angle de contact avec deux paramètres physiques : la fraction volumique de liquide  $\Phi_l$  qui intervient dans la différence  $2S_{prol} - S_{PB}$  et la courbure du bord de Plateau  $r_c$ .

### III.4 Validation de la correction statique

Le programme d'analyse d'images est modifié de manière à calculer par intégration les surfaces des films et du bord de Plateau. L'angle de contact décoré,  $\theta_{stat}$  est déterminé numériquement pour chaque image à partir des constantes géométriques de l'expérience.

#### III.4.a. Validation numérique

Afin de confirmer l'expression de la tension de ligne, nous reprenons les séries de simulations réalisées dans la section III.2.c.. Après traitement, l'angle de contact numérique  $\theta_{num}$  est tracé en fonction de l'angle  $\theta_{stat}$  prédit par l'équation III.12 (figure III.15).

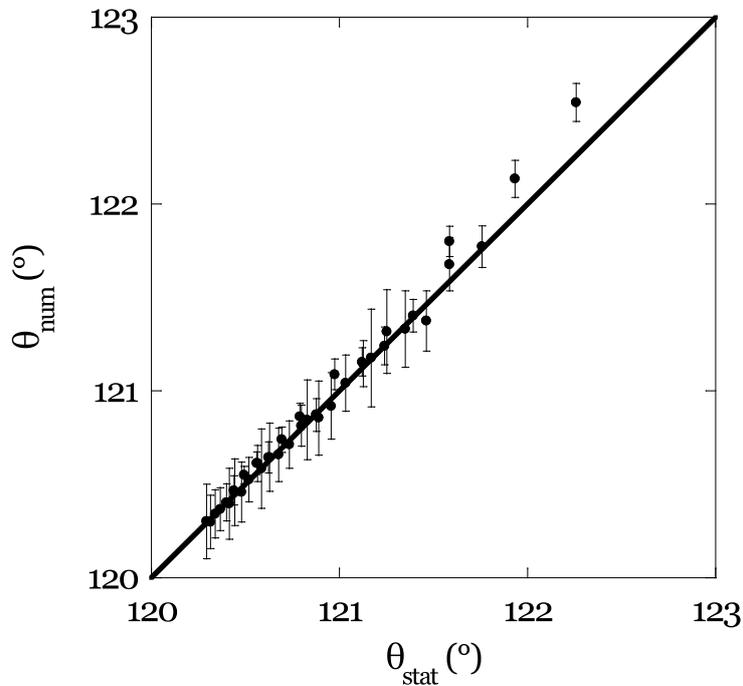


FIG. III.15 – Évolution de l'angle de contact numérique  $\theta_{num}$  en fonction de l'angle  $\theta_{stat}$  prédit par l'équation III.12 pour les différentes séries de simulations de double bulle. La droite en trait plein correspond à la situation  $\theta_{num} = \theta_{stat}$ .

L'accord entre les données numériques et la prédiction par la formule de Fortes et Teixeira est très bon. On note que l'incertitude sur l'angle statique  $\theta_{stat}$  est bien inférieure à l'incertitude sur la valeur de l'angle de contact  $\theta_{num}$ . On peut également remarquer une déviation des données avec la droite d'équation  $\theta_{num} = \theta_{stat}$  pour les grandes valeurs de l'angle de contact,  $\theta > 122^\circ$ . Les situations de faible rayon de contact ou de grande fraction liquide posent des problèmes de convergence sous Surface Evolver, ce qui explique également le faible nombre de simulations effectuées dans ces conditions.

### III.4.b. Validation expérimentale

Nous reprenons les séries expérimentales réalisés dans ce chapitre à différents rayons de contact et des bords de Plateau. Après traitement, l'angle de contact  $\theta_\infty$  est tracé en fonction de l'angle décoré  $\theta_{stat}$  sur la figure III.16. Sur cette figure, nous avons également tracé la droite correspondant à l'équation  $\theta_\infty = \theta_{stat}$ . L'accord entre les angles mesurés à l'équilibre et les prédictions de tension de ligne est une fois encore très bon. Ce résultat valide également la méthode d'analyse de l'angle de contact  $\theta$ .

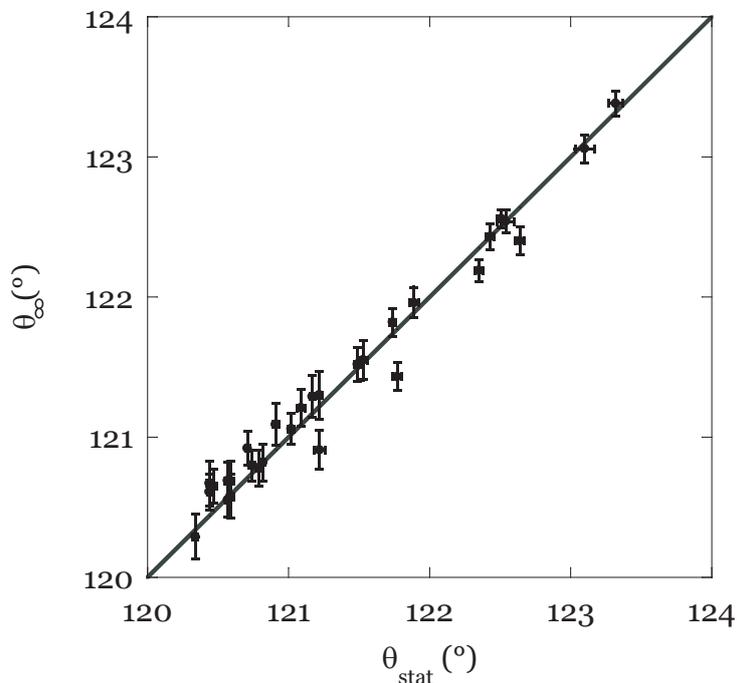


FIG. III.16 – Évolution de l'angle de contact à l'équilibre  $\theta_\infty$  en fonction de l'angle  $\theta_{stat}$  prédit par l'équation III.12 pour différentes expériences de mise au contact réalisées sur deux types de solutions tensioactives. La droite en trait plein correspond à la situation  $\theta_\infty = \theta_{stat}$ .

### III.4.c. Limites expérimentales de la correction du bord de Plateau

#### Effet de la gravité

L'effet de la gravité est négligé à la fois dans les simulations numériques et dans les modèles de tension de ligne. L'augmentation de la fraction volumique de liquide conduit à une dissymétrisation du bord de Plateau (figure III.17).

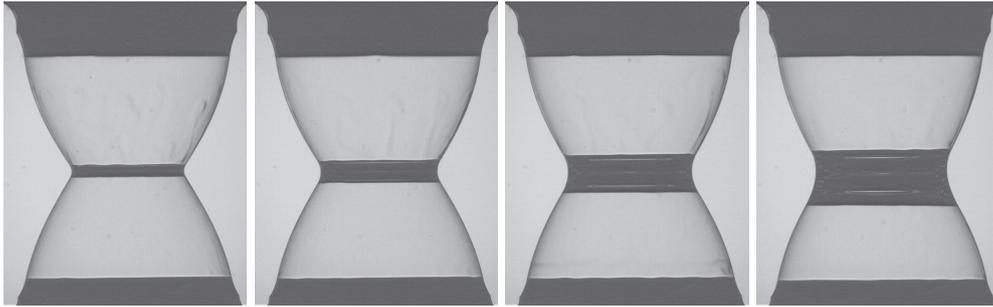


FIG. III.17 – Images capturées dans le cas d'une double bulle pour des tailles croissantes du bord de Plateau.

Pour des fractions liquides élevées, l'hypothèse selon laquelle la pression au sein du bord de Plateau est constante n'est plus vérifiée. Dans ce cas, pour traiter numériquement l'interface du bord de Plateau, il faudrait prendre en compte la composante hydrostatique de la pression  $P_{PB}(z) = P_{PB_0} - \rho g z$  où  $\rho$  est la masse volumique du liquide,  $g$  la constante de gravité et  $z$  la hauteur.

Une conséquence est que l'équation de Young-Laplace n'est plus intégrable analytiquement<sup>5</sup>. Pour traiter ce problème numériquement, il faudrait dériver une deuxième fois le profil en coordonnées cylindriques pour en déduire la courbure et ajuster directement l'équation de Young-Laplace et non son intégrale première.

Théoriquement, l'effet de la gravité a été abordé par Géminard *et al.* [77]. Cependant, la relation entre  $\Delta\mathcal{E}$  et  $r_c$  calculée par Fortes *et al.* est valable dans le cas  $r_{PB} \ll r_c$ . Dans le cas général, il faut corriger la loi de décoration de Fortes en prenant en compte la forme réelle du bord de Plateau.

Pour ces raisons, nous avons décidé de nous placer dans le cas où le bord de Plateau est suffisamment fin pour que la différence de pression entre ses deux extrémités soit négligeable devant la différence de pression due à la courbure. En d'autres termes, nous travaillons sur des bords de Plateau de taille caractéristique inférieure à la longueur capillaire, définie par l'équation III.13.

$$l_c = \sqrt{\frac{\gamma}{\rho g}} \quad (\text{III.13})$$

Dans le cas de nos expériences, la tension de surface est de l'ordre de  $30 \cdot 10^{-3} \text{ N.m}^{-1}$  et cette longueur est de l'ordre de 2 mm. Pour des bords de Plateau de taille typiquement infé-

<sup>5</sup>L'équation de Young-Laplace deviendrait alors  $\Delta P(z) = 2\gamma \frac{1}{r(z)} \frac{d}{dz} \left( \frac{r(z)}{\sqrt{1+r'(z)^2}} \right) - \rho g z$ .

rieurs au millimètre, on pourra donc considérer que l'angle statique est correctement estimé par l'équation III.12.

### Effet du drainage

Dans le cas d'expériences de mise au contact sur des solutions très peu concentrées à temps longs, nous avons observé une dérive de l'angle de contact compatible avec les effets décrits dans les références [16, 72]. Cependant, l'apparition de films noirs entraîne une perte de résolution et rend ces expériences non traitables par notre méthode d'analyse d'image.

Les solutions eau/glycérol sur lesquelles nous travaillons dans la suite de ce travail permettent de ralentir les problèmes de drainage et de négliger leur effet sur la valeur statique de l'angle de contact

## Conclusion

Lors d'une expérience de mise au contact entre deux bulles de savon, on observe une mise à l'équilibre du rayon de contact selon deux temps caractéristiques : le premier, inférieur à 100 ms correspond à la formation du film central ; le second, de l'ordre de 1 s, correspond au drainage du liquide des films vers le bord de Plateau. Aux temps longs, on observe une décroissance lente du rayon de contact en raison de la diffusion du gaz de l'intérieur vers l'extérieur de la bulle.

A l'équilibre, l'angle de contact d'une double bulle présente une déviation systématique à la loi de Plateau qui prédit une valeur de 120°. A rayon de contact fixé, cette déviation augmente avec l'épaisseur du bord de Plateau. Après comparaison avec les diverses corrections discutées dans la littérature, cet effet peut être imputé à la décoration de la ligne triple par un bord de Plateau de taille et de courbure finies. Des simulations numériques de double bulle menées sous le logiciel Surface Evolver confirment le décalage du minimum d'énergie et la déviation de l'angle de contact associée.

Les travaux réalisés par Géminard *et al.* [77] et Fortes *et al.* [78] proposent un modèle de décoration en considérant une tension de ligne négative au niveau de la ligne triple. La déviation d'angle de contact peut être exprimée en fonction des paramètres géométriques de l'expérience. Le programme d'analyse d'images a été adapté pour déterminer l'angle de contact statique à partir du profil d'adhésion. La comparaison de cet angle théorique avec les résultats numériques et expérimentaux est satisfaisante sur toute la gamme angulaire testée.

Nous nous intéresserons dans la suite aux déviations dynamiques de l'angle de contact. On peut définir l'angle de contact dynamique  $\Delta\theta_d$  comme la différence entre l'angle de contact  $\theta$  et l'angle  $\theta_{stat}$  prédit par l'équation III.12 :

$$\theta(t) = \theta_{stat}(t) + \Delta\theta_d(t) \quad (\text{III.14})$$

# Chapitre IV

## Dynamique d'adhésion entre bulles de savon

### Contenu du chapitre

---

<b>Introduction</b> . . . . .	<b>66</b>
<b>IV.1 Déformation à vitesse imposée</b> . . . . .	<b>66</b>
IV.1.a. Expérience de séparation . . . . .	66
IV.1.b. Expérience de relaxation . . . . .	66
IV.1.c. Effet de la vitesse de séparation . . . . .	68
<b>IV.2 Déformation sinusoïdale</b> . . . . .	<b>69</b>
IV.2.a. Expérience oscillatoire . . . . .	69
IV.2.b. Module angulaire . . . . .	71
IV.2.c. Discussion . . . . .	72
<b>IV.3 Rhéologie dilatationnelle des films de savon</b> . . . . .	<b>74</b>
IV.3.a. Comportement fréquentiel . . . . .	75
IV.3.b. Discussion . . . . .	77
<b>IV.4 Lien entre rhéologie de surface et modules angulaires</b> . . . . .	<b>78</b>
IV.4.a. Relation entre angle de contact et tension de surface . . . . .	78
IV.4.b. Équation de conservation de la masse . . . . .	79
IV.4.c. Relation entre tension de surface et déformation de surface . . . . .	80
IV.4.d. Évolution du module angulaire . . . . .	83
IV.4.e. Régimes limites . . . . .	83
IV.4.f. Comparaison avec les données expérimentales . . . . .	84
IV.4.g. Discussion . . . . .	86
<b>Conclusion</b> . . . . .	<b>86</b>

---

## Introduction

Dans le chapitre précédent, nous avons montré que l'angle de contact mesuré à l'intersection des profils de deux bulles de savon en contact est systématiquement supérieur à  $120^\circ$ . Nous avons vérifié expérimentalement la validité de la loi de décoration permettant de prédire l'angle de contact statique en fonction des paramètres géométriques du profil. Cette correction a été intégrée à l'analyse d'images pour pouvoir connaître à chaque instant la valeur d'équilibre de l'angle de contact. Nous cherchons maintenant à sonder les effets dynamiques qui peuvent conduire à des écarts à cet angle statique.

Pour l'ensemble de ce chapitre, nous travaillerons avec une solution unique de TTAB à 3g/L dans un mélange eau/glycérol (75/25), notée TTAB+gly0,25. L'ensemble des expériences est réalisée pour des bords de Plateau de hauteur typique de l'ordre de 0,2 mm très inférieure au rayon de contact initial de l'ordre de 2 mm.

Dans ce chapitre, nous présentons tout d'abord des expériences à vitesse de séparation imposée. Puis nous étudions la réponse fréquentielle d'une double bulle soumise à une modulation sinusoïdale de la distance entre les supports. Enfin nous comparons les résultats obtenus aux hypothèses de dissipation formulées dans le chapitre I.4.

## IV.1 Déformation à vitesse imposée

### IV.1.a. Expérience de séparation

Après mise au contact et attente de quelques minutes, le support de la bulle du haut est éloigné du support de la bulle du bas à vitesse constante à l'aide du moteur. La figure IV.1 montre quelques images obtenues lors d'une expérience de séparation pour une vitesse du moteur égale à  $0,05 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$ .

La figure IV.2(b) montre l'évolution du rayon de contact en fonction du déplacement du moteur. Sur cette figure, on distingue deux régimes de vitesse :

- dans la première partie, pour des distances de séparation inférieures à 1,5 mm, le rayon décroît quasi-linéairement avec la distance de séparation. La vitesse du bord de Plateau est alors de  $0,88 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$ .
- en fin de séparation, on observe un décrochage du rayon de contact qui correspond à une augmentation de la vitesse du bord de Plateau.

La figure IV.2(a) montre l'évolution de l'angle de contact en fonction du déplacement des deux supports lors d'une expérience de séparation. Partant d'une valeur initiale égale à la valeur statique, l'angle de contact augmente de façon monotone avec la déformation jusqu'à atteindre un maximum de l'ordre de  $130^\circ$  juste avant la séparation.

### IV.1.b. Expérience de relaxation

Par analogie avec les expériences de relaxation de contrainte menées en rhéologie, nous appliquons une sollicitation de type rampe de déformation. Deux bulles de savon, initialement au contact, sont éloignées à vitesse constante sur une distance de 1 mm. Pour un déplacement de l'ordre de 1 mm, d'après la figure IV.2(b), on peut considérer que la vitesse du bord de Plateau

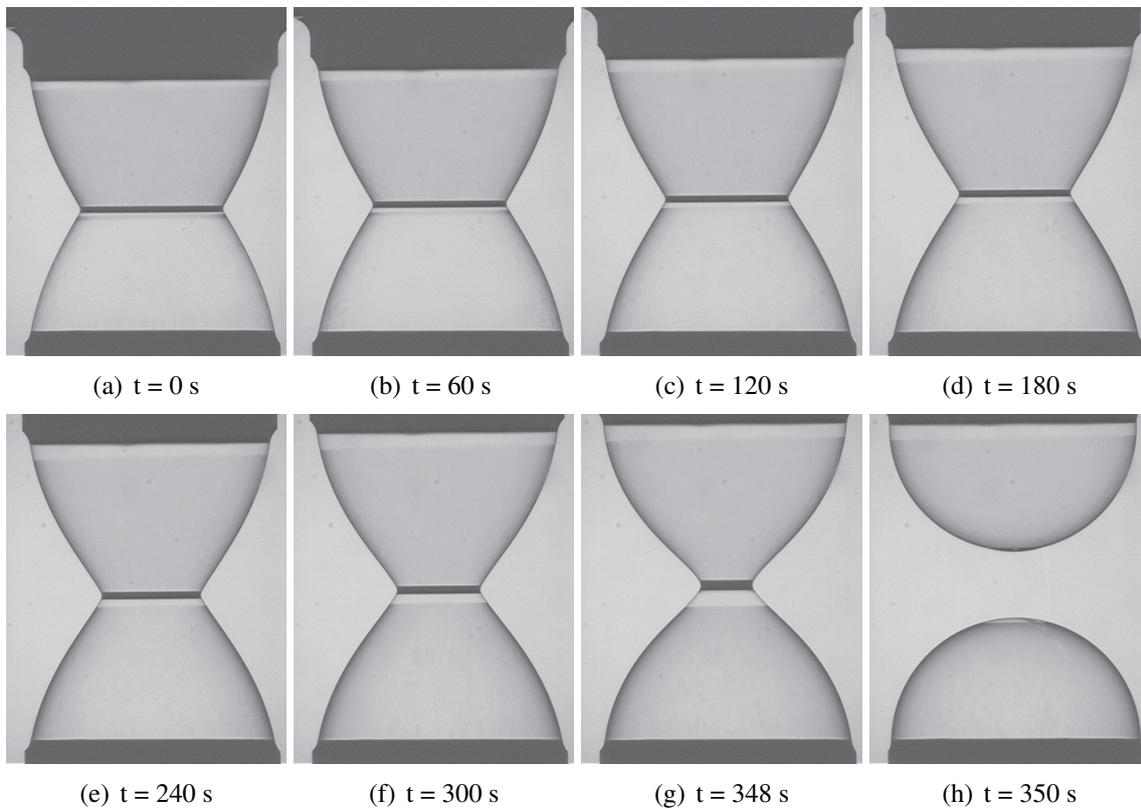


FIG. IV.1 – Images enregistrées à différents instants au cours d’une expérience de séparation à vitesse égale à  $0,05 \text{ mm.s}^{-1}$ .

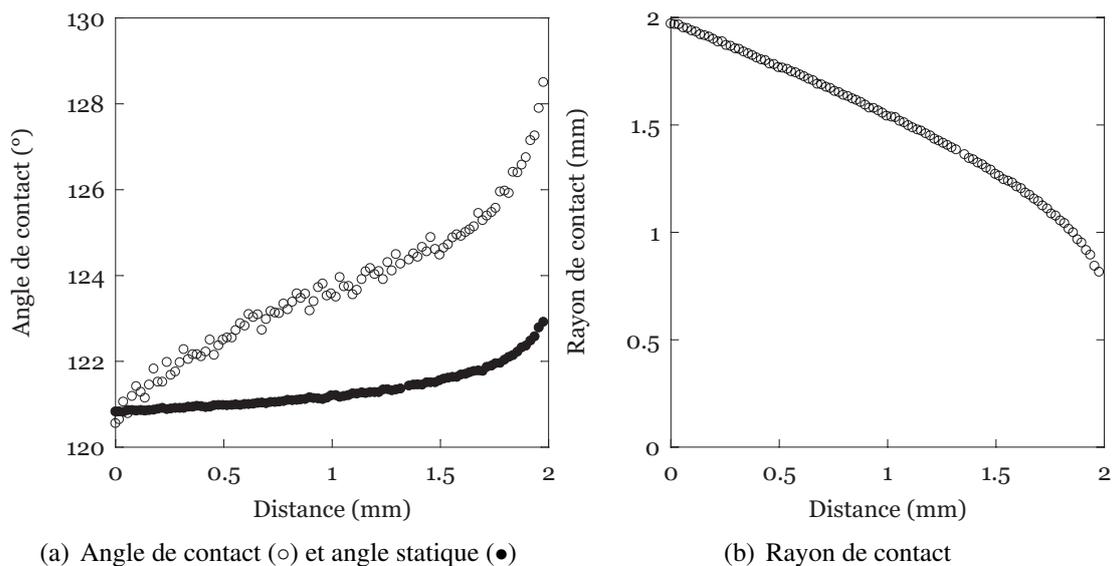


FIG. IV.2 – Évolution de l’angle de contact  $\theta$ , de l’angle statique  $\theta_{stat}$  et du rayon de contact  $r_c$  d’une double bulle en fonction du déplacement lors d’une expérience de séparation à vitesse constante, égale à  $0,2 \text{ mm.s}^{-1}$ .

est constante pendant toute la durée du mouvement. La position atteinte est alors maintenue constante.

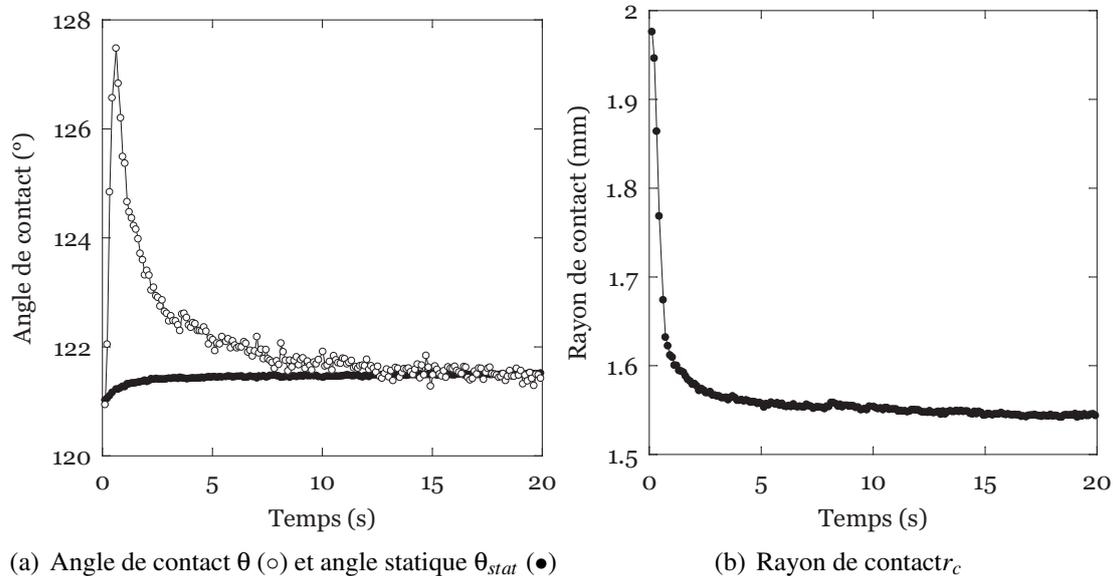


FIG. IV.3 – Évolution de l'angle de contact  $\theta$ , de l'angle statique  $\theta_{stat}$  et du rayon de contact  $r_c$  déterminé dans le chapitre III, en fonction du temps lors d'une expérience de déplacement partiel sur une distance de 1 mm à vitesse constante égale à  $1 \text{ mm.s}^{-1}$ .

La figure IV.3 montre l'évolution du rayon de contact,  $r_c$ , de l'angle de contact  $\theta$  et de l'angle statique  $\theta_{stat}$  en fonction du temps lors d'une telle expérience. Plusieurs éléments sont à noter sur ces courbes :

- durant le déplacement, l'angle de contact augmente de façon monotone au cours du temps et atteint sa valeur maximale en fin de déplacement,
- dès l'arrêt du déplacement, l'angle de contact relaxe vers une valeur d'équilibre égale à l'angle d'équilibre statique avec un temps caractéristique de l'ordre de plusieurs secondes,
- pour le rayon de contact, après une décroissance rapide directement associée à l'éloignement des deux supports des bulles, on constate une relaxation similaire à celle de l'angle de contact au-delà d'1 s.

#### IV.1.c. Effet de la vitesse de séparation

Cette expérience est renouvelée avec la même solution en variant la vitesse de séparation sur deux décades. La figure IV.4 montre que l'angle maximal de contact dynamique varie en fonction de la vitesse de séparation imposée. Cependant, le temps caractéristique de relaxation semble être indépendant de la vitesse imposée lors de la rampe.

Nous avons essayé de modéliser ce comportement à l'aide des modèles viscoélastiques de Maxwell et Voigt (voir chapitre I.2.c.) . Cependant, aucun des deux modèles ne fournit d'ajustement satisfaisant de nos résultats expérimentaux. Afin de mieux comprendre ce comportement, nous déterminons dans la suite la réponse du système à une sollicitation oscillatoire.

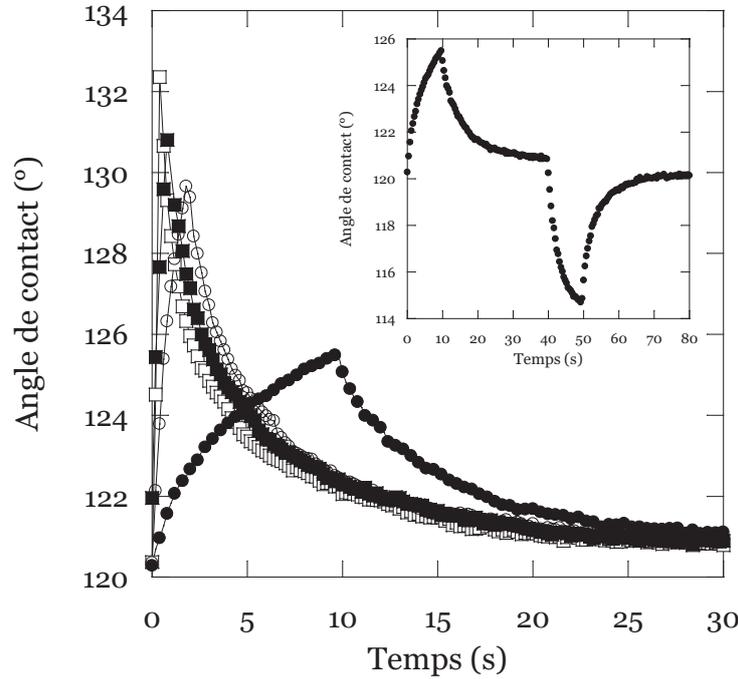


FIG. IV.4 – Évolution de l'angle de contact  $\theta$  en fonction du temps lors d'une expérience de déplacement partiel pour différentes vitesses de déplacement du moteur linéaire. (●)  $0,1 \text{ mm.s}^{-1}$ . (○)  $0,5 \text{ mm.s}^{-1}$ . (■)  $1 \text{ mm.s}^{-1}$ . (□)  $5 \text{ mm.s}^{-1}$ . L'insert représente la succession d'un éloignement puis d'un rapprochement des deux supports. On constate que la réponse angulaire est symétrique.

## IV.2 Déformation sinusoïdale

### IV.2.a. Expérience oscillatoire

Afin de tester les composantes fréquentielles de l'angle de contact, le moteur est programmé pour effectuer une course sinusoïdale dans la limite de quelques dizaines de  $\text{rad.s}^{-1}$ . On impose donc une modulation de la distance entre les supports des deux bulles sous la forme :

$$d(t) = d_0 + \Delta d \cos(\omega t) \quad (\text{IV.1})$$

Pour de faibles amplitudes d'oscillations de la distance  $d(t)$ , le rayon de contact  $r_c(t)$  suit une évolution sinusoïdale qui peut s'écrire sous la forme.

$$r_c(t) = r_{c0} + \Delta r_c \cos(\omega t) \quad (\text{IV.2})$$

La figure IV.5 montre l'évolution couplée du rayon et de l'angle de contact en fonction du temps lors d'une expérience typique d'oscillation à la pulsation de  $20 \text{ rad.s}^{-1}$ . On voit sur cette figure que les deux grandeurs oscillent toutes deux à la fréquence imposée par le mouvement du moteur. Les deux signaux sont déphasés l'un de l'autre d'une demi-période environ.

Afin de pouvoir traiter systématiquement les résultats d'expériences oscillatoires, on veut pour chaque variable s'exprimant sous la forme  $X(t) = \langle X \rangle + \Delta X(\omega) \cos(\omega t + \phi_X(\omega))$  déter-

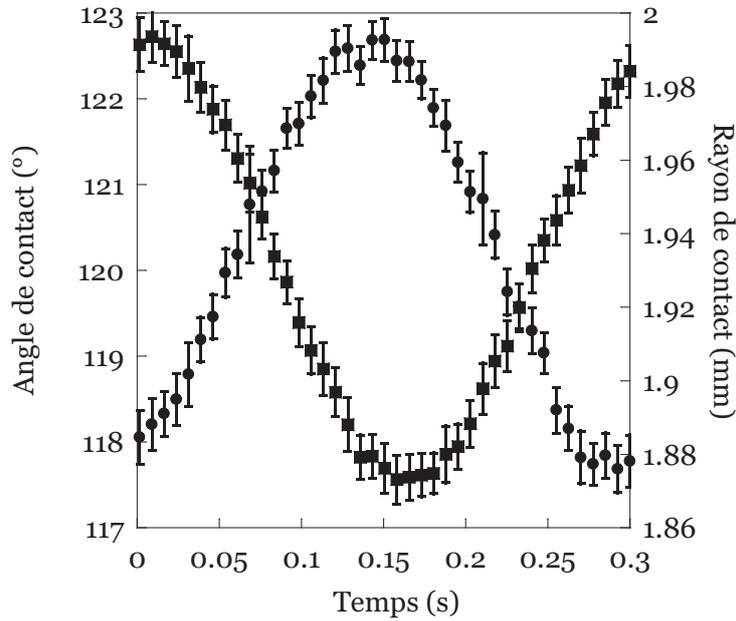


FIG. IV.5 – Évolution de l'angle de contact (●) et du rayon de contact (■) en fonction du temps lors d'une expérience d'oscillation à une pulsation de  $20 \text{ rad.s}^{-1}$ .

miner les données suivantes : valeur moyenne  $\langle X \rangle$ , amplitude  $\Delta X$  et phase  $\phi_X$  à la pulsation  $\omega$ . Deux méthodes équivalentes permettent l'accès à ces valeurs :

1. par minimisation des moindres carrés : les données sont ajustées par une fonction du type  $f(t) = f_0 + \Delta f \cos(\omega t + \phi)$ .
2. par transformée de Fourier : les composantes complexes de la série de données sont estimées aux fréquences 0 et  $\omega$ .

L'existence d'une dérive lente du rayon de contact avec le temps liée au mûrissement nous a conduit à privilégier la méthode de transformée de Fourier qui est moins sensible à des fluctuations lentes des grandeurs moyennes. Avant de décrire cette procédure, rappelons en quoi consiste la transformée de Fourier discrète d'une fonction.

Étant donnée une fonction  $f(t)$ , la composante de la transformée de Fourier à la pulsation  $\omega$ ,  $F(\omega)$ , est définie par la relation suivante :

$$F(\omega) = \int_{-\infty}^{+\infty} f(t) e^{-i\omega t} dt \quad (\text{IV.3})$$

Dans le cas d'un signal échantillonné sur un ensemble de temps discrets  $[t_0 \dots t_N]$ , avec  $t_{n+1} - t_n = \Delta t$ , la transformée de Fourier discrète est définie sur un ensemble discret de pulsations  $[\omega_0 \dots \omega_N]$ , avec  $\omega_i = \frac{1}{t_i - t_0}$  par la relation

$$F(\omega_i) = \sum_0^N f(t_n) e^{-i\omega_i t_n} \Delta t \quad (\text{IV.4})$$

Dans notre cas, ce calcul doit être adapté pour tenir compte de plusieurs faits expérimentaux :

- la pulsation  $\omega$  à laquelle on recherche la composante du signal ne correspond pas forcément à une pulsation  $\omega_i$ .
- l'écart  $\Delta t$  entre deux instants d'enregistrement successifs peut varier sensiblement en raison des variations du temps de transfert de la caméra vers la carte d'acquisition. Notons cependant que la série des instants d'acquisition est connue précisément.

Ces difficultés ont donc nécessité de reconstruire le signal par interpolation sur une nouvelle base de temps régulièrement espacés [88]. Concrètement, on enregistre une série de données  $[(t_0, X(t_0)), \dots, (t_N, X(t_N))]$  avec des valeurs de temps  $t_i$  irrégulièrement espacés. Pour déterminer la composante de Fourier à une fréquence  $\omega$ , on reconstitue un vecteur régulièrement espacé de temps  $[t'_0, \dots, t'_N]$  satisfaisant la condition  $\Delta t = \frac{1}{n\omega}$ . Le nombre  $n$  détermine le nombre de points interpolés par période et est typiquement égal à 30 au cours de nos traitements. Les données expérimentales sont ensuite interpolées sur ce nouveau vecteur<sup>1</sup>. Enfin, on applique la relation IV.4 à ces données interpolées pour déterminer la composante recherchée.

Pour améliorer la précision de notre mesure, les composantes de Fourier sont déterminées sur un intervalle autour de la pulsation recherchée  $[\omega - \Delta\omega, \omega + \Delta\omega]$  et les amplitudes sont ajustées par une parabole pour déterminer avec précision la pulsation et les coordonnées du maximum.

### IV.2.b. Module angulaire

Pour l'ensemble des résultats suivants, les données issues d'expériences oscillatoires sont traitées par le programme d'analyse fréquentielle décrit précédemment. Pour simplifier les écritures, les évolutions du rayon et de l'angle de contact dynamique sont réécrites comme suit :

$$r_c(t) = r_{c0} + \Delta r_c \cos(\omega t) \quad (\text{IV.5})$$

$$\Delta\theta_d(t) = \theta(t) - \theta_{stat}(t) = \Delta\theta \cos(\omega t + \phi) \quad (\text{IV.6})$$

On se place tout d'abord à la pulsation de  $1 \text{ rad.s}^{-1}$ . Des expériences sont réalisées pour différentes valeurs initiales du rayon de contact allant de 1 à 2 mm et différentes amplitudes de sollicitation variant entre 0,2 et 0,4 mm. La figure IV.6(a) montre la dépendance de l'amplitude des variations de l'angle de contact  $\Delta\theta$  en fonction de l'amplitude des variations du rayon de contact  $\Delta r_c$ .

Ce graphe ne fait pas apparaître de relation simple entre  $\Delta\theta$  et  $\Delta r_c$ . A l'inverse  $\Delta\theta$  montre une dépendance linéaire avec l'amplitude relative de variation du rayon  $\Delta r_c / r_{c0}$  pour toute la gamme de pulsations testées (figure IV.6(b)).

Cette linéarité permet de définir un module angulaire complexe, sans dimension,  $A^*(\omega) = A'(\omega) + iA''(\omega) = |A^*(\omega)|e^{i\phi(\omega)}$  traduisant la réponse en phase et en quadrature de l'angle de contact par rapport à la variation relative du rayon de contact.

$$A'(\omega) = -\frac{\Delta\theta(\omega)}{\frac{\Delta r_c(\omega)}{r_{c0}}} \cos\phi(\omega) \quad (\text{IV.7})$$

$$A''(\omega) = -\frac{\Delta\theta(\omega)}{\frac{\Delta r_c(\omega)}{r_{c0}}} \sin\phi(\omega) \quad (\text{IV.8})$$

<sup>1</sup>Les interpolations sont réalisées au moyen de fonctions de type "splines cubiques".

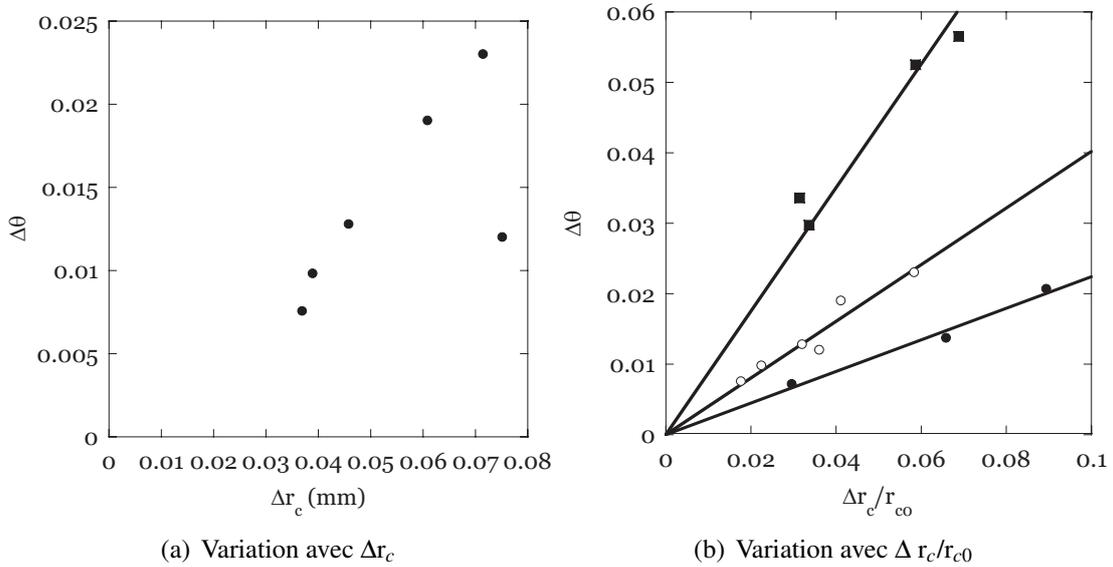


FIG. IV.6 – (a) Évolution de l'amplitude de l'angle de contact dynamique  $\Delta\theta$  en fonction de l'amplitude de variation du rayon de contact  $\Delta r_c$  pour différentes valeurs de  $\Delta r_c$  et  $r_{c0}$  à une pulsation de  $1 \text{ rad.s}^{-1}$ . (b) Évolution de l'amplitude de l'angle de contact dynamique  $\Delta\theta$  en fonction de l'amplitude de variation relative du rayon de contact,  $\Delta r_c/r_{c0}$ , pour différentes pulsations d'excitation :  $0,2 \text{ rad.s}^{-1}$  (●),  $1 \text{ rad.s}^{-1}$  (○) et  $5 \text{ rad.s}^{-1}$  (■).

La fréquence d'excitation est variée sur l'intervalle  $[0,01 \text{ rad.s}^{-1}; 10 \text{ rad.s}^{-1}]$ . Les modules angulaires définis dans la section précédente sont déterminés à partir de chaque expérience et tracés en fonction de la fréquence sur la figure IV.7.

On voit sur cette figure que :

- à basses fréquences, la réponse est dominée par le terme visqueux  $A''$ ,
  - à hautes fréquences, la réponse devient essentiellement élastique, dominée par le terme  $A'$ ,
  - les modules élastiques et visqueux se croisent pour une pulsation de l'ordre de  $1 \text{ rad.s}^{-1}$ .
- Le temps caractéristique associé à cette pulsation est de l'ordre de quelques secondes.

Les résultats oscillatoires sont donc en accord qualitatif avec les réponses à des rampes de déformation décrites au paragraphe IV.1.b..

### IV.2.c. Discussion

Une première piste d'interprétation de cette réponse angulaire consiste à considérer la force visqueuse induite par le mouvement du bord de Plateau. Les études menées sur le frottement du bord de Plateau sur un substrat solide ont montré une loi de frottement dépendant de la vitesse avec un exposant  $\beta$  de l'ordre de 0,5 à 0,67 [89, 55, 56].

$$f_{PB} = -\alpha\eta r_c^\beta \quad (\text{IV.9})$$

Un mécanisme similaire pour un bord de Plateau libre, c'est-à-dire non lié à une surface,

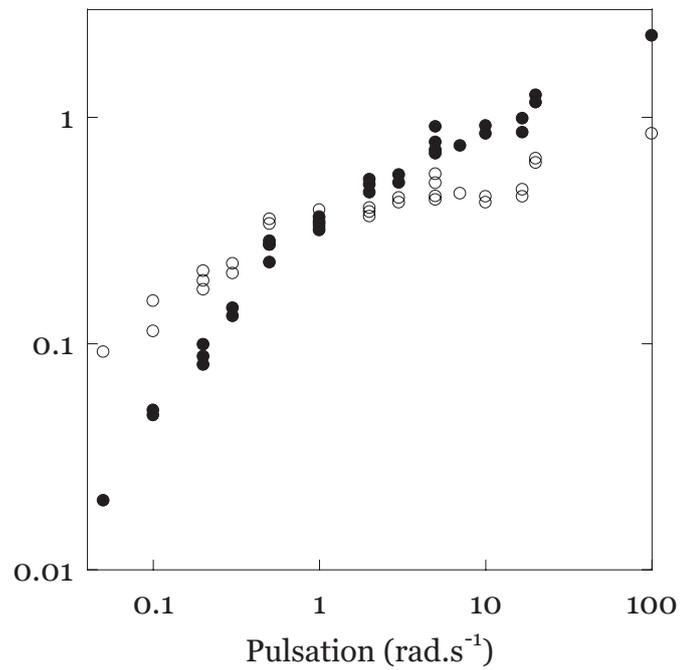
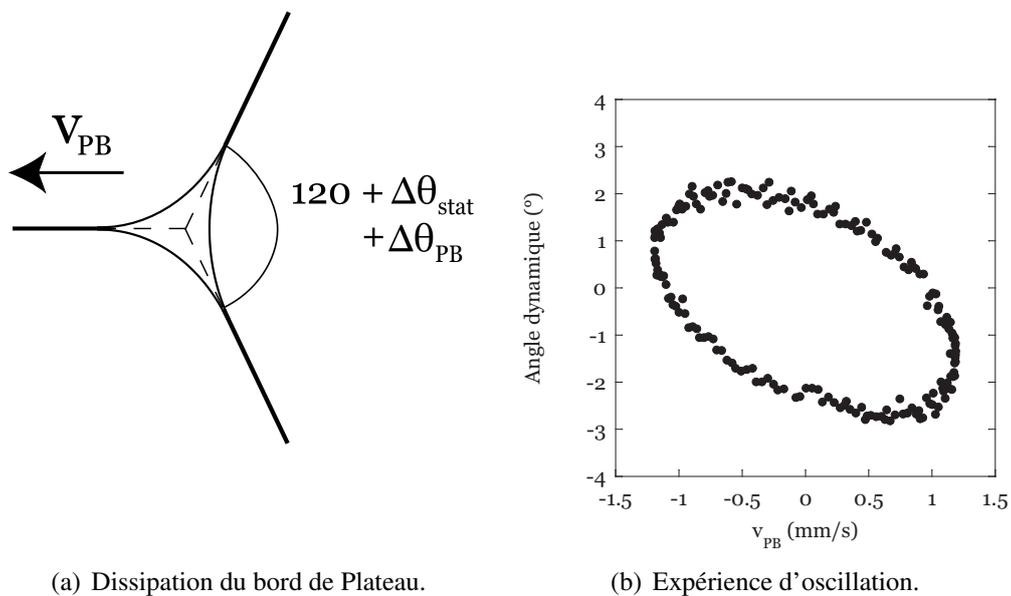


FIG. IV.7 – Évolution des modules angulaires  $A'$  (●) et  $A''$  (○) d'une double bulle de TTAB+gly0,25 en fonction de la pulsation de l'oscillation.



(a) Dissipation du bord de Plateau.

(b) Expérience d'oscillation.

FIG. IV.8 – Modèle de frottement du bord de Plateau. (a) Effet d'une force localisée dans le bord de Plateau sur la mesure d'angle de contact,  $\theta$ . (b) Dépendance de l'angle de contact dynamique  $\Delta\theta_d$  en fonction de la vitesse du bord de Plateau  $v_{PB}$ .

conduirait à une déviation angulaire de la forme :

$$\Delta\theta_{PB} = -\alpha \frac{\sqrt{3}}{2} \frac{\eta}{\gamma} \dot{r}_c^\beta \quad (\text{IV.10})$$

La relation entre l'angle de contact  $\theta$  et la vitesse de déplacement du bord de Plateau  $v_{PB}$  est tracée sur la figure IV.8(b). Ce résultat est clairement incompatible avec ce cadre d'interprétation.

L'existence d'une composante de l'angle dynamique en quadrature de phase avec la vitesse du bord de Plateau suggère de prendre en compte les propriétés viscoélastiques des films de savon. Lorsque la distance entre les supports de bulles est modulée, les films subissent des variations de surface qui peuvent induire des modulations de tension de surface (voir section IV.3).

Dans le cadre de notre expérience, nous supposons que les fluctuations de tension de surface sont petites devant leur valeur d'équilibre,  $\Delta\gamma \ll \gamma_0$ . Prendre en compte la rhéologie des films de savon revient à écrire pour chaque film de savon la tension de surface sous la forme :

$$\gamma_i(t) = \gamma_0 + \Delta\gamma_i(t) \quad (\text{IV.11})$$

où  $\gamma_0$  est la valeur d'équilibre de la tension de surface lorsque les tensioactifs s'équilibrent entre le volume et la surface et  $\Delta\gamma_i(t)$  est la modulation par rapport à cette valeur d'équilibre qui dépend de l'histoire de chaque film.

Dans ce cas, la déviation dynamique de l'angle de contact est directement liée aux variations de la tension de surface et on s'attend à ce que les modules  $A'$  et  $A''$  soient reliés aux modules rhéologiques des films de savons. Afin de poursuivre l'interprétation du comportement fréquentiel de l'angle de contact, nous avons déterminé les propriétés viscoélastiques des films de savon constitués à partir de la solution de TTAB utilisée.

### IV.3 Rhéologie dilatationnelle des films de savon

Pour caractériser ces propriétés rhéologiques, on utilise la méthode de la bulle oscillante dont le montage expérimental a été décrit dans le chapitre II. Le principe consiste à mesurer l'évolution de la surface de la bulle  $S(t) = 2\pi R^2(t)$  et de la tension de surface  $\gamma(t) = \Delta P(t)R(t)/4$  lorsque l'on force la bulle à osciller à une pulsation  $\omega$ .  $R(t)$  est ici le rayon de courbure de la bulle mesuré par analyse d'images et  $\Delta P(t)$  est la différence de pression entre l'intérieur de la bulle et la pression atmosphérique. Dans le cas d'un cycle d'oscillation, on utilise la composante de Fourier à la pulsation  $\omega$  pour déterminer les modules dilatationnels de surface  $E'$  et  $E''$  définis par :

$$E' = \frac{\Delta\gamma}{\Delta S} S_0 \cos(\phi_E) \quad (\text{IV.12})$$

$$E'' = \frac{\Delta\gamma}{\Delta S} S_0 \sin(\phi_E) \quad (\text{IV.13})$$

où  $S_0$  est la valeur moyenne de la surface,  $\Delta S$  et  $\Delta\gamma$  sont les amplitudes des composantes de Fourier complexes des signaux  $S(t)$  et  $\gamma(t)$  à la pulsation  $\omega$  et  $\phi_E$  est le déphasage relatif entre ces deux quantités.

Nous avons mesuré une relation linéaire entre la variation de tension de surface  $\Delta\gamma$  et la variation relative de surface  $\Delta S/S_0$  à la pulsation de  $2 \text{ rad}\cdot\text{s}^{-1}$  (figure IV.9).

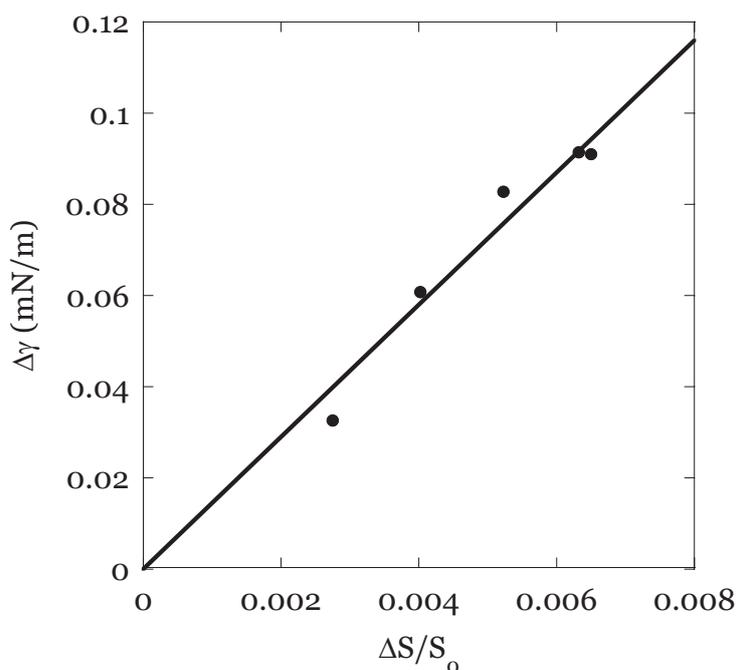


FIG. IV.9 – Évolution de l'amplitude de la tension de surface dynamique en fonction de l'amplitude de la déformation de surface. La ligne en trait plein représente le meilleur ajustement linéaire des points mesurés.

### IV.3.a. Comportement fréquentiel

Comme pour la double bulle, des expériences d'oscillation sont réalisées en faisant varier la fréquence entre  $0,01$  et  $20 \text{ rad}\cdot\text{s}^{-1}$ . Après traitement, l'amplitude  $|E^*|$  et le déphasage  $\text{atan}(E''/E')$  de la modulation de  $\gamma$  sont tracés en fonction de la pulsation sur la figure IV.10<sup>2</sup>. Les composantes du module dilatationnel,  $E'$  et  $E''$ , correspondant à ces données sont tracées sur la figure IV.11.

Sur la figure IV.10(a), on voit que l'amplitude du module complexe  $|E^*|$  augmente de manière monotone avec la fréquence selon une loi de puissance  $\omega^{\frac{1}{2}}$ . On remarque cependant une forte dispersion des mesures expérimentales du déphasage sur la figure IV.10(b).

Sur la figure IV.11, les modules élastique et visqueux partent de valeurs initiales faibles, de l'ordre de quelques  $\text{mN/m}$  et augmentent avec la fréquence. A la différence des résultats obtenus sur le système double bulle, on n'observe pas de croisement des modules élastique et visqueux. Au contraire, les valeurs de  $E'$  et  $E''$  sont du même ordre de grandeur sur toute la gamme de fréquences testées.

<sup>2</sup>Une meilleure résolution est obtenue sur l'amplitude  $|E^*|$  du fait d'une incertitude sur la phase  $\phi_E$ .

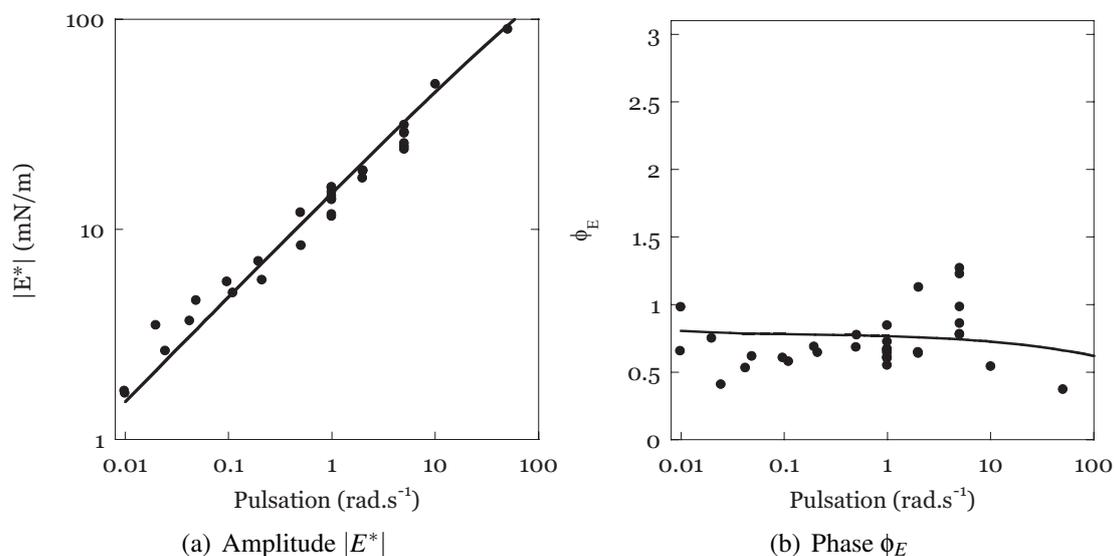


FIG. IV.10 – Évolution de (a) l'amplitude  $|E^*|$  et de (b) la phase  $\phi_E$  du module dilatationnel d'une interface de TTAB + gly0,25 mesurées par la méthode de la bulle oscillante en fonction de la pulsation en échelle log/log. Les courbes en trait plein correspondent aux ajustements par le modèle de Lucassen (équation IV.16) au-dessus de la *cmc*.

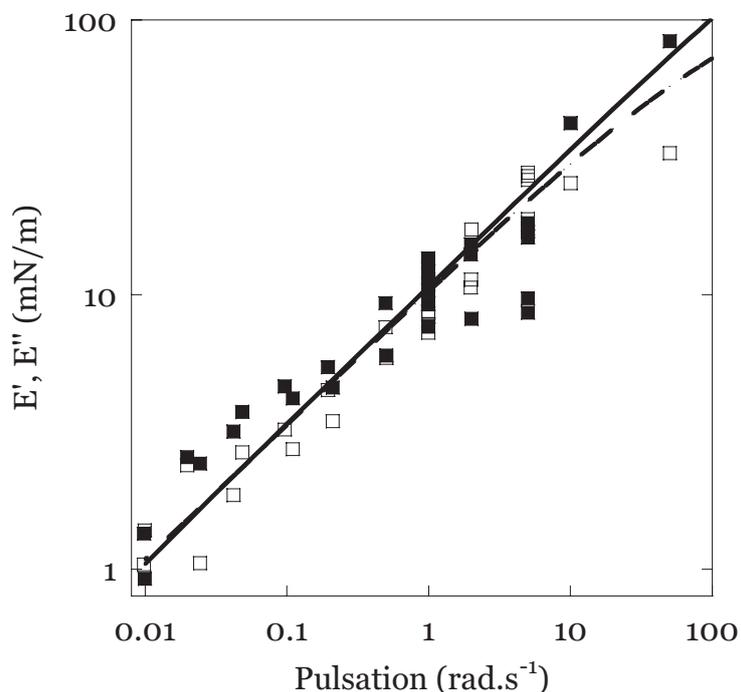


FIG. IV.11 – Évolution des modules dilatationnels  $E'$  (■) et  $E''$  (□) d'une interface de TTAB+gly0,25 mesurés par la méthode de la bulle oscillante en fonction de la pulsation en échelle log/log. Les courbes en trait plein et pointillés correspondent respectivement aux ajustements des modules élastique et visqueux par le modèle de Lucassen (équation IV.16) au-dessus de la *cmc*

### IV.3.b. Discussion

Ces résultats expérimentaux peuvent être confrontés aux prédictions des modèles classiques de rhéologie présentés dans le chapitre I.2. Le modèle de Voigt prédit un module élastique constant et un module visqueux croissant linéairement en  $\omega$ . Le modèle de Maxwell prédit une augmentation du module élastique linéairement en  $\omega^2$  et une augmentation du module visqueux linéaire avec  $\omega$  dans la même gamme. Ces évolutions ne sont pas en accord avec les résultats de la figure IV.11.

Le modèle de Lucassen-van den Tempel (modèle LvdT) [28], présenté dans le chapitre I.2, prédit des croissances des modules élastique et visqueux en  $\sqrt{\omega}$  à basses fréquences. On peut réécrire le module élastique en faisant apparaître un temps caractéristique de diffusion  $\tau_d = 2(d\Gamma/dc)^2/D$ .

$$E^*(\omega) = E_0 \left( 1 + (1-i) \sqrt{\frac{1}{\omega\tau_d}} \right)^{-1} \quad (\text{IV.14})$$

Le modèle développé par Lucassen [28] et décrit par l'équation (IV.14) n'est valable qu'en dessous de la *cmc* dans le cas de tensioactifs libres en solution. Au-dessus de la *cmc*, l'influence des micelles doit être prise en compte. Lucassen a étendu le modèle de diffusion au cas de solutions micellaires en prenant en compte les échanges volumiques entre micelles et surfactants libres [90]. L'expression généralisée du module élastique devient alors :

$$E^* = E_0 \left( 1 + (1-i) \sqrt{\frac{1}{\omega\tau_d}} \frac{(1-ix)^{\frac{1}{2}} \left( (1+\delta(1-ix)^{\frac{1}{2}})^2 + ik(\delta^2-1) \right)^{\frac{1}{2}}}{1-ik+\delta(1-ix)^{\frac{1}{2}}} \right)^{-1} \quad (\text{IV.15})$$

avec  $k = k_2/\omega$ ,  $x = k(1 + N^2 c_M/c_0)$  et  $\delta = (D_M/D_0)^{\frac{1}{2}}$ .

$k_2$  est la constante de libération d'un tensioactif en dehors d'une micelle,  $N$  le nombre moyen de tensioactifs par micelles,  $c_0$  la concentration de tensioactifs à la *cmc*,  $c_M$  la concentration de micelles,  $D_0$  le coefficient de diffusion des monomères,  $D_M$  le coefficient de diffusion des micelles et  $\tau_d$  est le temps de diffusion mesuré à la *cmc*.

La constante de libération des monomères de TTAB est évaluée à  $k_2$  à  $4,2 \cdot 10^6 \text{ s}^{-1}$  [91] ce qui correspond à des processus d'échanges très rapides. Dans la gamme expérimentale étudiée, on a donc  $k_2/\omega \gg 1$  et on peut réduire l'expression du module dilatationnel à l'expression suivante :

$$E^* = E_0(1+i) \left( \frac{\omega\tau_d}{2 \left( 1 + N^2 \frac{c_M}{c_0} \right) \left( 1 + \frac{D_M}{D_0} N^2 \frac{c_M}{c_0} \right)} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (\text{IV.16})$$

Ce modèle prédit donc, à basse fréquence, une évolution identique de  $E'$  et  $E''$  et une croissance de l'amplitude du module élastique,  $|E^*|$  en  $\sqrt{\omega}$ .

Le temps caractéristique dépend de la longueur caractéristique de diffusion,  $d\Gamma/dc$  et du coefficient de diffusion  $D$ . En ce qui concerne le rapport  $d\Gamma/dc$ , Stubenrauch *et al.* ont étudié

les propriétés surfaciques des tensioactifs de la famille des  $C_n$ TAB [62]. La figure 5 de la référence [62] montre l'évolution de la concentration surfacique en fonction de la concentration volumique en tensioactifs dans le cas du TTAB. A partir de ces données, on peut estimer la valeur de  $d\Gamma/dc$  à  $4,3 \cdot 10^{-7}$  m.

Le coefficient de diffusion a été mesuré à  $3,2 \cdot 10^{-10}$   $\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  pour les momomères [61] et  $7,8 \cdot 10^{-11}$   $\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  pour les micelles [92]<sup>3</sup>. Le nombre de monomères par micelles égal à 80 [91]. Finalement, on suppose que les monomères au-dessus de la  $cmc$  sont tous sous forme de micelles. Le terme  $1 + N^2 c_M / c_0$  peut se réécrire sous la forme  $1 + N(c/c_0 - 1)$  avec  $c/c_0 = 3$ .

En utilisant les valeurs de paramètres déterminées ci-dessus, nous avons ajusté l'équation IV.16 aux données expérimentales de la bulle oscillante IV.16 (cf figures IV.10(b) et IV.10(a)) avec comme seul paramètre ajustable  $E_0$ . Dans la gamme des pulsations testées, l'accord entre le modèle d'élasticité par diffusion de Lucassen et les mesures est bon. L'élasticité limite,  $E_0$ , est de l'ordre de  $10000 \text{ mN} \cdot \text{m}^{-1}$ . Cette valeur, très élevée par rapport aux mesures effectuées en-dessous de la  $cmc$  [62], dépend fortement de l'estimation des temps caractéristiques de diffusion. Notons également que les différents modèles décrivant l'évolution de  $E_0$  avec la concentration donnent des résultats contrastés au-dessus de la  $cmc$  [93, 62].

## IV.4 Lien entre rhéologie de surface et modules angulaires

Nous avons introduit deux modules complexes à deux échelles différentes :

1. le premier module,  $E^*$ , relie la déformation d'une surface et la variation de tension de surface dynamique :

$$\gamma(t) = \gamma_0 + E^*(\omega) \frac{\Delta S}{S_0} e^{i\omega t} \quad (\text{IV.17})$$

2. le second module,  $A^*$ , relie la déformation du rayon de contact et la variation d'angle de contact dynamique :

$$\Delta\theta_d(t) = A^*(\omega) \frac{\Delta r_c}{r_{c0}} e^{i\omega t} \quad (\text{IV.18})$$

Nous cherchons maintenant à déterminer une relation entre ces deux quantités. Pour cela, nous proposons dans la suite du chapitre un modèle qui prend en compte les processus d'échanges des tensioactifs aux interfaces, avec le volume et entre monocouches voisines.

### IV.4.a. Relation entre angle de contact et tension de surface

Dans le cas le plus général, on peut considérer la ligne de contact de la double bulle comme l'intersection de trois interfaces comme le montre la figure IV.12.

En appliquant l'équilibre des forces au point de contact entre les interfaces, on obtient la relation :

$$2\gamma_3 = 2(\gamma_1 + \gamma_2) \cos\left(\frac{\theta}{2}\right) \quad (\text{IV.19})$$

<sup>3</sup>Pour tenir compte de l'effet du glycérol, le coefficient de diffusion  $D_0$  est divisé par le rapport des viscosités,  $\eta_{TTAB+gly0,25}/\eta_{TTAB} = 2,20$  (voir tableau V.1 dans le chapitre V).

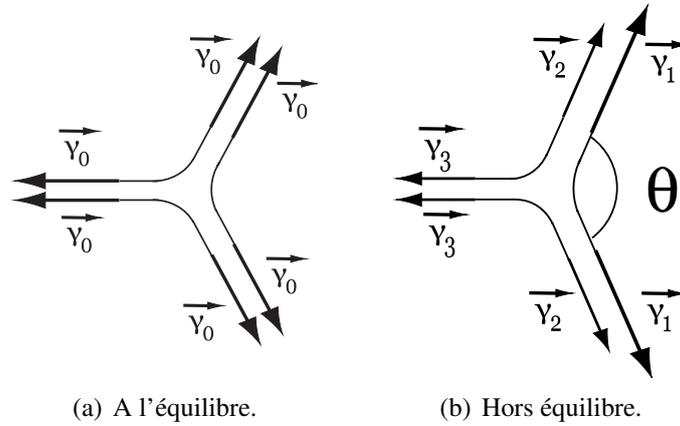


FIG. IV.12 – La ligne de contact est formée à l'intersection de trois films de savon. (a) A l'équilibre, les tensions de surface sont égales à  $\gamma_0$ . (b) Hors équilibre, en raison de la symétrie haut/bas, on peut considérer trois interfaces de tension de surface respectives,  $\gamma_1$ ,  $\gamma_2$  et  $\gamma_3$ .

Dans le cadre des petites variations de tension de surface,  $\gamma_i = \gamma_0 + \Delta\gamma_i$  avec  $\Delta\gamma_i \ll \gamma_0$ , on peut poser  $\theta = \frac{2\pi}{3} + \Delta\theta$  et l'équation IV.19 devient, au premier ordre :

$$\Delta\theta = \frac{1}{\gamma_0\sqrt{3}}(\Delta\gamma_1 + \Delta\gamma_2 - 2\Delta\gamma_3) \quad (\text{IV.20})$$

Afin de quantifier les variations de tension de surface  $\Delta\gamma_i$  associées aux variations de surface des films, nous allons chercher à décrire les variations de concentration surfacique  $\Delta\Gamma_i$ .

#### IV.4.b. Équation de conservation de la masse

L'équation de conservation de la masse décrit l'évolution du nombre d'espèces  $N = \Gamma S$  où  $S$  est la surface du film et  $\Gamma$  la concentration surfacique en tensioactifs définie au chapitre I.1.b.. Deux flux peuvent être identifiés comme étant à l'origine de cette évolution :

- l'échange de matière entre l'interface et le volume, noté  $J_v$ .
- si deux surfaces sont contiguës, un échange de matière entre les deux interfaces caractérisés par un flux surfacique  $J_s$ .

En considérant ces notations, l'équation de conservation de la masse s'écrit donc sous la forme suivante :

$$S \frac{d\Gamma}{dt} + \Gamma \frac{dS}{dt} = J_v + J_s \quad (\text{IV.21})$$

#### Expression du flux volumique

Revenons sur l'expérience de la bulle oscillante : les fluctuations de concentration de surface dues aux variations d'aire sont uniquement relaxées par les échanges entre la surface et le volume. Nous allons donc chercher à exprimer le terme  $J_v$  en fonction des paramètres du

système. L'équation IV.21 peut s'écrire sous la forme

$$S \frac{d\Gamma}{dt} \left( 1 + \frac{d \ln S}{d \ln \Gamma} \right) = J_v \quad (\text{IV.22})$$

On identifie ici le rapport  $d \ln S / d \ln \Gamma$  que l'on peut exprimer en fonction de  $E^*$  et de l'élasticité limite  $E_0$ .

$$J_v = S \frac{d\Gamma}{dt} \left( 1 - \frac{E_0}{E^*} \right) \quad (\text{IV.23})$$

On peut remarquer que l'expression du flux volumique est indépendante des hypothèses concernant l'élasticité d'une couche de tensioactifs discutées précédemment (diffusion, adsorption, échange micellaire, etc).

### Diffusion surfacique

La diffusion de tensioactifs au sein d'une monochouche résulte de la présence d'un gradient de tension superficielle entre deux interfaces : c'est un flux Marangoni. Nous faisons l'hypothèse que la tension de surface reste homogène au sein d'une même interface mais que des gradients peuvent s'établir entre deux interfaces adjacentes séparées par un bord de Plateau.

La variation de tension de surface ne s'effectue donc que sur une longueur caractéristique  $L$  de l'ordre de l'épaisseur du bord de Plateau. Dans ce cas, on peut écrire le terme de flux d'une surface  $i$  vers une surface  $j$  sous la forme :

$$J_{s_{ij}} = -J_{s_{ji}} = D_s \frac{\Gamma_i - \Gamma_j}{L} 2\pi r_c \quad (\text{IV.24})$$

### IV.4.c. Relation entre tension de surface et déformation de surface

Le système de double bulle est traité en formulant les hypothèses suivantes, résumées sur la figure IV.13 :

- chaque surface est caractérisée par sa surface  $S_i$ , sa concentration de surface  $\Gamma_i$  et sa tension de surface  $\gamma_i$ . Les deux dernières quantités sont considérées comme homogènes le long de chaque interface,
- chaque surface échange avec la phase liquide et le flux d'échange  $J_{v_i}$  est lié au module dilatationnel de la surface  $E^*$  par la relation IV.23,
- les surfaces 2 et 3 échangent de la matière entre elles et le flux d'échange est noté  $J_{s_{23}} = -J_{s_{32}}$  défini par l'équation IV.24.

Les équations d'évolution de  $\Gamma_1$ ,  $\Gamma_2$  et  $\Gamma_3$  s'écrivent alors :

$$S_1 \frac{d\Gamma_1}{dt} + \Gamma_1 \frac{dS_1}{dt} = J_{v_1} \quad (\text{IV.25})$$

$$S_2 \frac{d\Gamma_2}{dt} + \Gamma_2 \frac{dS_2}{dt} = J_{v_2} + J_{s_{32}} \quad (\text{IV.26})$$

$$S_3 \frac{d\Gamma_3}{dt} + \Gamma_3 \frac{dS_3}{dt} = J_{v_3} + J_{s_{23}} \quad (\text{IV.27})$$

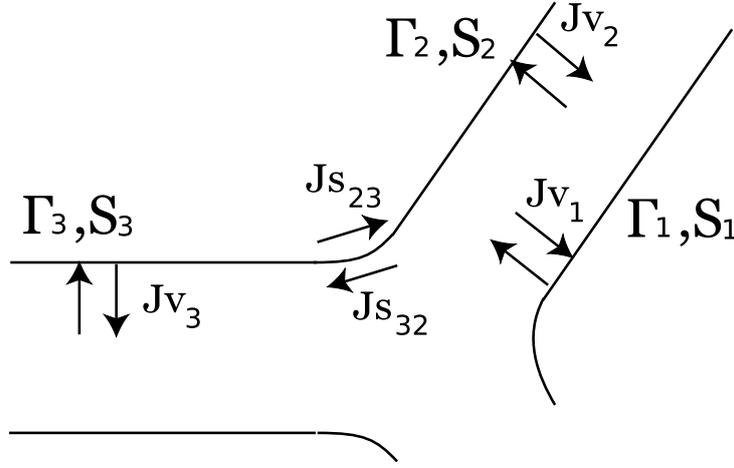


FIG. IV.13 – Dans le cas de la double bulle, on peut considérer les trois surfaces, notées 1, 2 et 3 comme indépendantes. Chaque surface est caractérisée par sa surface  $S_i$  et sa concentration en tensioactifs  $\Gamma_i$ . Les surfaces échangent des tensioactifs avec le volume de liquide avec un flux noté  $Jv_i$  et les surfaces adjacentes échangent de la matière entre elles avec un flux noté  $Js_{ij}$ .

En utilisant les expressions de  $Jv_i$  et  $Js_{23} = -J_{s_{32}}$ , on trouve :

$$S_1 \frac{d\Gamma_1}{dt} = -\Gamma_1 \frac{E^*}{E_0} \frac{dS_1}{dt} \quad (\text{IV.28})$$

$$S_2 \frac{d\Gamma_2}{dt} = -\Gamma_2 \frac{E^*}{E_0} \frac{dS_2}{dt} + \frac{E^*}{E_0} D_S \frac{\Gamma_3 - \Gamma_2}{L} 2\pi r_c \quad (\text{IV.29})$$

$$S_3 \frac{d\Gamma_3}{dt} = -\Gamma_3 \frac{E^*}{E_0} \frac{dS_3}{dt} + \frac{E^*}{E_0} D_S \frac{\Gamma_2 - \Gamma_3}{L} 2\pi r_c \quad (\text{IV.30})$$

Ces équations sont résolues sous les hypothèses de variations suivantes. Pour chaque surface, on définit les évolutions de  $S$ ,  $\Gamma$  et  $\gamma$  comme :

$$S_i = S_{i0} + \Delta S_i e^{i\omega t} \quad (\text{IV.31})$$

$$\Gamma_i(t) = \Gamma_0 + \Delta \Gamma_i e^{i\omega t} \quad (\text{IV.32})$$

$$\gamma_i(t) = \gamma_0 + \Delta \gamma_i e^{i\omega t} \quad (\text{IV.33})$$

$$(\text{IV.34})$$

En ne gardant que les termes du premier ordre, le système précédent devient :

$$i\omega S_{10} \Delta \Gamma_1 = -i\omega \Gamma_0 \frac{E^*}{E_0} \Delta S_1 \quad (\text{IV.35})$$

$$i\omega S_{20} \Delta \Gamma_2 = -i\omega \Gamma_0 \frac{E^*}{E_0} \Delta S_2 + 2\pi \frac{E^*}{E_0} D_S \frac{\Delta \Gamma_3 - \Delta \Gamma_2}{L} r_{c0} \quad (\text{IV.36})$$

$$i\omega S_{30} \Delta \Gamma_3 = -i\omega \Gamma_0 \frac{E^*}{E_0} \Delta S_3 + 2\pi \frac{E^*}{E_0} D_S \frac{\Delta \Gamma_2 - \Delta \Gamma_3}{L} r_{c0} \quad (\text{IV.37})$$

$$(\text{IV.38})$$

Intéressons nous aux deux équations couplées qui font intervenir les concentrations surfaciques  $\Gamma_2$  et  $\Gamma_3$ . Si on somme ces deux relations, on obtient :

$$S_{20}\Delta\Gamma_2 + S_{30}\Delta\Gamma_3 = -\Gamma_0\frac{E^*}{E_0}\Delta S_2 - \Gamma_0\frac{E^*}{E_0}\Delta S_3 \quad (\text{IV.39})$$

Une propriété géométrique de l'expérience est la conservation de la surface  $S_2(t) + S_3(t) = 2\pi R^2$ . L'égalité  $\Delta S_3 = -\Delta S_2$  nous donne donc une relation simple entre  $\Delta\Gamma_2$  et  $\Delta\Gamma_3$  :

$$S_{20}\Delta\Gamma_2 = -S_{30}\Delta\Gamma_3 \quad (\text{IV.40})$$

En réinjectant la différence  $\Delta\Gamma_2 - \Delta\Gamma_3$  dans le système d'équations précédent, on obtient :

$$S_{10}\Delta\Gamma_1 = -\Gamma_0\frac{E^*}{E_0}\Delta S_1 \quad (\text{IV.41})$$

$$i\omega S_{20}\Delta\Gamma_2 = -i\omega\Gamma_0\frac{E^*}{E_0}\Delta S_2 + 2\pi\frac{E^*}{E_0}D_S\frac{\Delta\Gamma_3 - \Delta\Gamma_2}{L}r_{c0} \quad (\text{IV.42})$$

$$i\omega S_{30}\Delta\Gamma_3 = -i\omega\Gamma_0\frac{E^*}{E_0}\Delta S_3 + 2\pi\frac{E^*}{E_0}D_S\frac{\Delta\Gamma_2 - \Delta\Gamma_3}{L}r_{c0} \quad (\text{IV.43})$$

Finalement, on peut réécrire ces trois relations sous la forme

$$\Delta\Gamma_1 = -\Gamma_0\frac{E^*}{E_0}\frac{\Delta S_1}{S_{10}} \quad (\text{IV.44})$$

$$\Delta\Gamma_2(E^* + iE_0\omega\tau) = -i\omega\tau\Gamma_0E^*\frac{\Delta S_2}{S_{20}} \quad (\text{IV.45})$$

$$\Delta\Gamma_3(E^* + iE_0\omega\tau) = -i\omega\tau\Gamma_0E^*\frac{\Delta S_3}{S_{30}} \quad (\text{IV.46})$$

où

$$\tau = \left(2\pi\frac{r_{c0}}{L}D_S\frac{S_{20} + S_{30}}{S_{20}S_{30}}\right)^{-1} \quad (\text{IV.47})$$

$\tau$  correspond au temps caractéristique d'équilibration des concentrations de tensioactifs par diffusion de surface entre monocouches adjacentes. La tension de surface et la concentration de surface sont reliées par relation :

$$\Delta\gamma = -E_0\frac{\Delta\Gamma}{\Gamma_0} \quad (\text{IV.48})$$

On en déduit donc l'expression des amplitudes de variation des trois tensions de surface,  $\gamma_1$ ,  $\gamma_2$  et  $\gamma_3$  en fonctions des variations relatives de surface respectives :

$$\Delta\gamma_1 = E^*\frac{\Delta S_1}{S_{10}} \quad (\text{IV.49})$$

$$\Delta\gamma_2 = E^*\frac{iE_0\omega\tau}{E^* + iE_0\omega\tau}\frac{\Delta S_2}{S_{20}} \quad (\text{IV.50})$$

$$\Delta\gamma_3 = E^*\frac{iE_0\omega\tau}{E^* + iE_0\omega\tau}\frac{\Delta S_3}{S_{30}} \quad (\text{IV.51})$$

#### IV.4.d. Évolution du module angulaire

Les expressions de tension de surface précédemment déterminées peuvent être injectées dans l'équation IV.20 reliant l'évolution de  $\Delta\theta$  en fonction des  $\Delta\gamma_i$ . En posant  $\theta = \frac{2\pi}{3} + \Delta\theta e^{i\omega t}$ , on obtient :

$$\Delta\theta = \frac{E^*}{\gamma_0\sqrt{3}} \left( \frac{\Delta S_1}{S_{10}} + \frac{iE_0\omega\tau}{E^* + iE_0\omega\tau} \frac{\Delta S_2}{S_{20}} - 2 \frac{iE_0\omega\tau}{E^* + iE_0\omega\tau} \frac{\Delta S_3}{S_{30}} \right) \quad (\text{IV.52})$$

Pour faire apparaître le module angulaire  $A^*$ , il faut utiliser le rayon de contact défini par  $r_c(t) = r_{c0} + \Delta r_c e^{i\omega t}$ . Les surfaces sont reliées à ce rayon de contact par les relations :

$$S_1(t) = S_2(t) = 2\pi R^2 - \pi r_c^2 \quad (\text{IV.53})$$

$$\Delta S_1 = \Delta S_2 = -2\pi \Delta r_c r_{c0} \quad (\text{IV.54})$$

$$S_3(t) = \pi r_c^2 \quad (\text{IV.55})$$

$$\Delta S_3 = 2\pi \Delta r_c r_{c0} \quad (\text{IV.56})$$

On en déduit :

$$\Delta\theta = \frac{1}{\gamma_0\sqrt{3}} \left( -E^* \frac{2\pi \Delta r_c r_{c0}}{2\pi R^2 - \pi r_{c0}^2} - E^* \frac{iE_0\omega\tau}{E^* + iE_0\omega\tau} \frac{2\pi \Delta r_c r_{c0}}{2\pi R^2 - \pi r_{c0}^2} - 2E^* \frac{iE_0\omega\tau}{E^* + iE_0\omega\tau} \frac{2\pi \Delta r_c r_{c0}}{\pi r_{c0}^2} \right) \quad (\text{IV.57})$$

En utilisant la définition du module angulaire (équations IV.7 et IV.8), on en déduit la relation qui relie  $A^*$ , caractérisant la dépendance angulaire à  $E^*$  qui décrit le comportement rhéologique de surface :

$$A^* = \frac{2E^*}{\gamma_0\sqrt{3}} \left( \frac{iE_0\omega\tau}{E^* + iE_0\omega\tau} \frac{4R^2}{2R^2 - r_{c0}^2} + \frac{E^*}{E^* + iE_0\omega\tau} \frac{r_{c0}^2}{2R^2 - r_{c0}^2} \right) \quad (\text{IV.58})$$

#### IV.4.e. Régimes limites

Deux cas limites du modèle précédent peuvent être décrits, correspondant aux régimes  $\omega\tau \ll 1$  et  $\omega\tau \gg 1$ . Le temps  $\tau$ , défini par l'équation IV.47, correspond au temps de diffusion Marangoni sur une taille caractéristique de bulle

##### Bulles glissantes

Dans le cas  $\omega\tau \ll 1$ , l'expression du module angulaire (équation IV.58) devient :

$$A_1^* = \frac{2E^*}{\gamma_0\sqrt{3}} \frac{r_{c0}^2}{2R^2 - r_{c0}^2} \quad (\text{IV.59})$$

Physiquement, la diffusion des tensioactifs entre surfaces adjacentes est instantanée. En raison des propriétés de déformation de surface de notre expérience, ceci implique que :

$$\gamma_2(t) = \gamma_3(t) = \gamma_0 \quad (\text{IV.60})$$

La déviation angulaire n'est alors due qu'aux variations de tension de surface de la surface externe de la double bulle comme le montre la figure IV.14

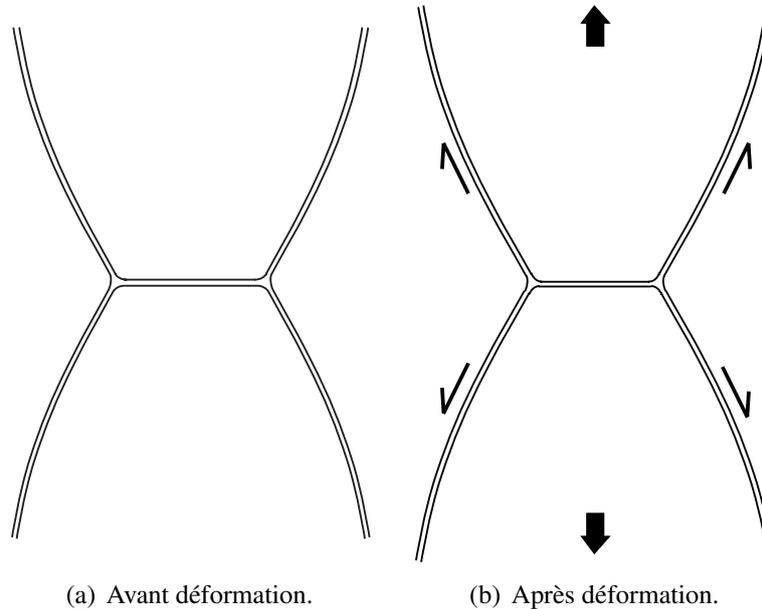


FIG. IV.14 – Dans le cas limite où  $\omega\tau \ll 1$ , les monocouches glissent les unes par rapport aux autres. En raison des propriétés géométriques la tension de surface du film intérieur n'est pas modifiée. Les petites flèches adjacentes aux films correspondent aux mouvements présumés des monocouches lors de l'éloignement relatif des bulles symbolisé par les deux flèches en gras.

### Interfaces indépendantes

Dans le cas  $\omega\tau \gg 1$ , l'expression du module angulaire (équation IV.58) se réduit à :

$$A_2^* = \frac{2E^*}{\gamma_0\sqrt{3}} \frac{4R^2}{2R^2 - r_{c0}^2} \quad (\text{IV.61})$$

Cette situation correspond à un échange nul entre les surfaces adjacentes. Chaque surface se comporte de façon indépendante et n'échange donc de la matière qu'avec le volume de liquide contenu dans le film (figure IV.15). De plus, en raison de l'absence d'échange en surface, la tension de surface  $\gamma_1(t)$  est strictement égale à la tension de surface  $\gamma_2(t)$ .

### IV.4.f. Comparaison avec les données expérimentales

Partant des données de l'ajustement de la bulle oscillante par le modèle de Lucassen-van den Tempel, déterminées dans la section IV.3.b., on évalue les valeurs des modules angulaires  $A_1^*$  et  $A_2^*$  en utilisant les équations IV.59 et IV.61. Ces modules limites sont alors superposés aux données expérimentales des modules angulaires sur la figure IV.16.

Comme on le voit sur cette figure, les deux cas limites encadrent les données expérimentales sur toute la gamme de fréquences. Nous ajustons maintenant au mieux le modèle aux données

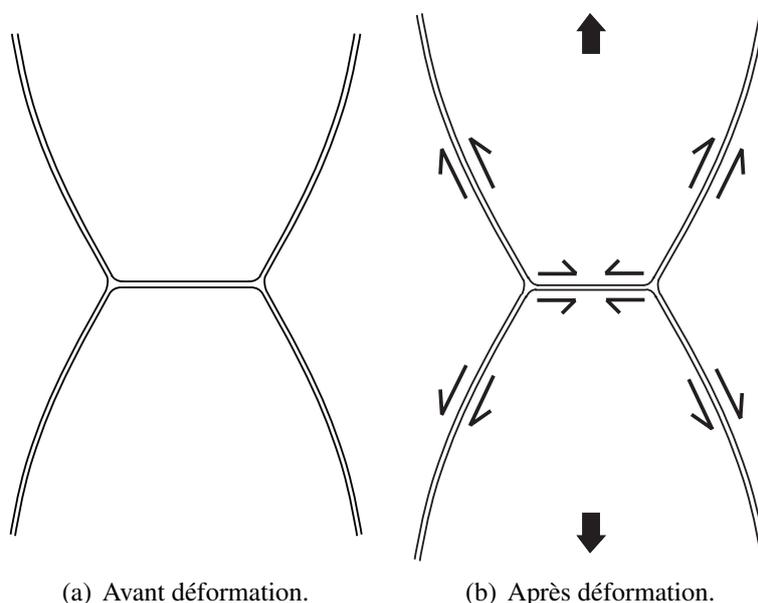


FIG. IV.15 – Dans le cas limite où  $\omega\tau \gg 1$ , les trois films se comportent comme des doubles interfaces indépendantes les unes des autres. Les petites flèches adjacentes aux films correspondent aux mouvements présumés des monocouches lors de l'éloignement relatif des bulles symbolisé par les deux flèches en gras.

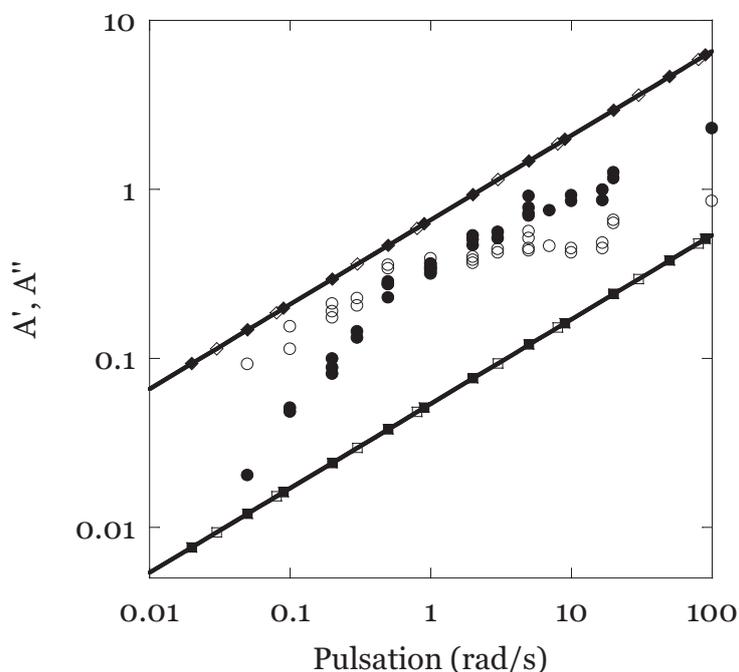


FIG. IV.16 – Comparaison des modules angulaires expérimentaux  $A'$  (●) et  $A''$  (○) avec les deux régimes limites. Le cas des bulles glissantes est caractérisé par les modules  $A'_1$  (■) et  $A''_1$  (□) et le cas des films indépendants est caractérisé par  $A'_2$  (◆) et  $A''_2$  (◇).

expérimentales. La figure IV.17 montre le résultat de ce modèle obtenu pour différentes valeurs de  $\tau$  allant de  $10^{-5}$  s à  $3.10^{-3}$  s.

Cette valeur du temps caractéristique fixe la fréquence de transition entre les deux régimes limites. Cependant aucune valeur de  $\tau$  ne permet un ajustement quantitatif des données avec le modèle proposé.

Aux grandes valeurs de  $\tau$ , le modèle prévoit l'augmentation de  $A''$  et  $A'$  à partir du régime de monocouches. Lors de la transition, le module  $A''$  est systématiquement supérieur au module élastique  $A'$  ce qui est en accord avec les mesures expérimentales des modules angulaires à basse fréquence. Cependant, les modules prédits par l'équation IV.58 rejoignent le régime des films indépendants aux fréquences les plus élevées. Or ce régime surestime les observations même aux hautes fréquences.

Aux faibles valeurs de  $\tau$ , la transition entre les deux régimes est décalée vers les hautes fréquences et les valeurs de  $A'$  et  $A''$  à la pulsation  $100 \text{ rad.s}^{-1}$  se trouvent effectivement dans une gamme intermédiaire entre les régimes limites. Mais ce modèle ne rend pas compte des évolutions observées dans la gamme  $[0,01 \text{ rad.s}^{-1}, 10 \text{ rad.s}^{-1}]$ .

#### IV.4.g. Discussion

Pour comprendre la réponse viscoélastique, nous avons construit un modèle de transport de tensioactifs en considérant les échanges entre l'interface et le volume et la diffusion de surface. Ce second processus est pris en compte à travers un terme de type Marangoni sur une taille caractéristique de l'ordre de l'épaisseur du bord de Plateau. Il en ressort un temps caractéristique de transition entre deux régimes limites, noté  $\tau$ .

Les régimes limites, correspondant aux cas  $\omega\tau \ll 1$  et  $\omega\tau \gg 1$ , encadrent la réponse adhésive d'une double bulle sur l'ensemble de la gamme observée. Cependant, aucune valeur de  $\tau$  ne permet de rendre compte quantitativement de la réponse de la double bulle en fonction de la pulsation. Ce désaccord souligne la simplicité du modèle que nous avons considéré.

Une autre conséquence de ces résultats est que le module  $A^*$  caractéristique de l'adhésion entre deux bulles ne peut être directement relié aux caractéristiques intrinsèques des films de savon  $E^*$  à travers un facteur géométrique. Le couplage des films de savon met en jeu des processus autres que l'élasticité dilatationnelle. Ceux-ci rendent la réponse angulaire plus complexe à traiter qu'une superposition de réponses individuelles des interfaces. De tels processus ont été étudiés théoriquement par Buzza *et al.* [8]. L'étude de la dynamique de la double bulle peut permettre d'appréhender expérimentalement ces problèmes.

## Conclusion

Lorsque deux bulles de savon sont séparées à vitesse constante, l'angle de contact mesuré dévie fortement par rapport à la référence statique. Si l'on stoppe la déformation appliquée, on observe un phénomène de relaxation de l'angle de contact vers sa valeur d'équilibre avec un temps caractéristique de l'ordre de quelques secondes pour un système de TTAB 3g/L dans un mélange eau/glycérol.

Pour sonder la réponse temporelle de l'angle de contact, la distance entre bulles est modulée de façon sinusoïdale. On observe une réponse oscillante de l'angle de contact, linéaire par

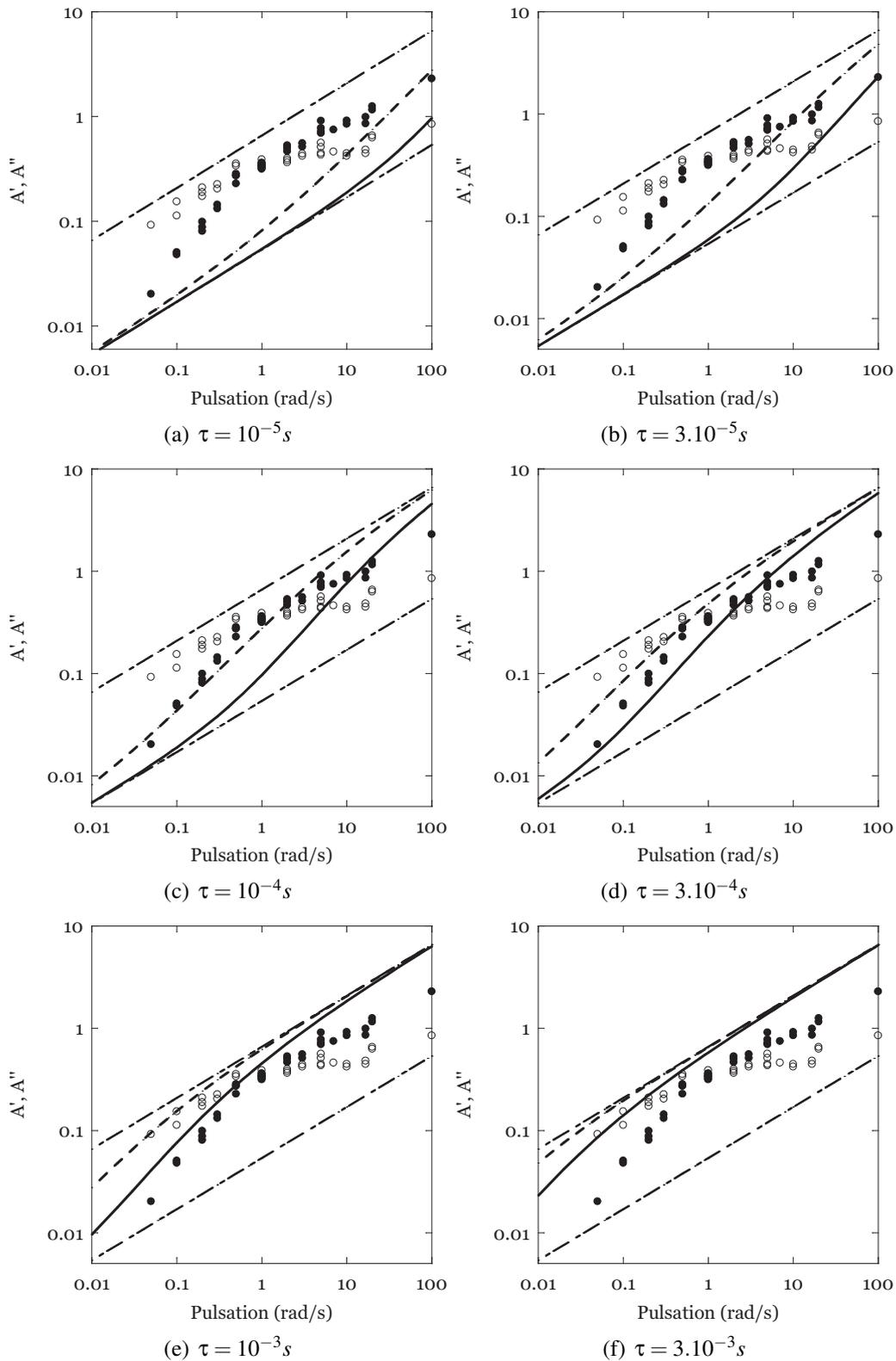


FIG. IV.17 – Comparaison des données expérimentales des modules angulaires  $A'$  (●) et  $A''$  (○) avec le modèle caractérisé par  $A'$  (trait plein) et  $A''$  (pointillés) pour différentes valeurs de  $\tau$ . Les modèles limites sont représentés en traits discontinus. (a)  $\tau = 10^{-5} s$ . (b)  $\tau = 3.10^{-5} s$ . (c)  $\tau = 10^{-4} s$ . (d)  $\tau = 3.10^{-4} s$ . (e)  $\tau = 10^{-3} s$ . (f)  $\tau = 3.10^{-3} s$ .

rapport à la déformation de l'angle de contact,  $\Delta r_c / r_{c0}$ . Ce comportement permet de définir un module angulaire complexe  $A^*$  dont les composantes, élastique et visqueuse, ont pu être évaluées en fonction de la pulsation sur une gamme allant de  $0,01 \text{ rad.s}^{-1}$  à  $10 \text{ rad.s}^{-1}$ . Les diagrammes fréquentiels de  $A'$  et  $A''$  montrent un comportement visqueux à basses fréquences et élastique à hautes fréquences avec un croisement des modules pour une pulsation caractéristique de  $1 \text{ rad.s}^{-1}$ .

Ces résultats sont mis en regard des mesures du module complexe d'élasticité,  $E^*$ , effectuées sur une bulle oscillante dans la même gamme de fréquences. En considérant les flux de tensioactifs, on peut établir une relation analytique entre le module angulaire de double bulle  $A^*$  et le module élastique de bulle oscillante  $E^*$ . Cette relation fait intervenir un temps  $\tau$  caractéristique des processus de diffusion entre interfaces adjacentes. On peut mettre en évidence deux régimes limites :

- le premier correspond au cas de surfaces échangeant instantanément avec les surfaces adjacentes. En raison des propriétés de conservation de surface de notre géométrie, la surface interne de la bulle reste constante au cours du temps. Dans ce cas, la réponse angulaire n'est gouvernée que par les variations de tension de la surface externe de la double bulle,
- le second régime limite correspond au cas de surfaces n'ayant aucun échange avec leurs voisines. Dans ce cas, l'évolution du nombre de molécules à l'interface est entièrement déterminée par les échanges surface/volume. Cette situation correspond donc au cas de la réponse de trois films de savon indépendants.

Les résultats obtenus pour ces deux régimes encadrent la réponse réelle obtenue sur toute la gamme de fréquences. Cependant, l'accord des données avec le modèle n'est satisfaisant pour aucune valeur de  $\tau$ . Afin de mieux appréhender les phénomènes microscopiques, nous modulons dans le chapitre suivant les propriétés rhéologiques (en solution et interfaciales) afin d'évaluer leur influence sur l'évolution du diagramme fréquentiel des modules angulaires.

# Chapitre V

## Modulation des propriétés dynamiques

### Contenu du chapitre

---

<b>Introduction</b> . . . . .	<b>90</b>
<b>V.1 Fraction liquide</b> . . . . .	<b>90</b>
<b>V.2 Modulation de la fraction de glycérol</b> . . . . .	<b>90</b>
<b>V.3 Ajout de dodécanol</b> . . . . .	<b>93</b>
<b>V.4 Effet de polymères hydrosolubles</b> . . . . .	<b>97</b>
<b>Conclusion</b> . . . . .	<b>100</b>

---

## Introduction

Dans le chapitre IV, nous avons caractérisé les propriétés dynamiques d'une double bulle en introduisant un module angulaire complexe qui lie la déviation de l'angle de contact aux variations relatives du rayon de contact. Nous avons relié cette réponse angulaire dynamique à la rhéologie des interfaces composant la double bulle. Nous cherchons ici à déterminer la dépendance de ce module angulaire en fonction de certaines propriétés géométriques et physico-chimiques du système.

Dans un premier temps, nous étudions cette dépendance à l'égard de la fraction volumique liquide en modifiant la taille du bord de Plateau. Les propriétés rhéologiques (volumique et surfacique) de la solution sont ensuite variées en modulant la fraction volumique en glycérol et par ajout de dodécanol [65, 66, 94].

### V.1 Fraction liquide

L'ensemble des expériences du chapitre IV a été réalisé avec des systèmes de bulles en contact présentant des bords de Plateau fins d'épaisseur caractéristique 0,2 mm. Cette taille correspond à des mousses extrêmement sèches, de fraction liquide  $\Phi_l$  de l'ordre de 0,003 (cf équation I.46). Nous étudions à présent l'effet de la taille caractéristique du bord de Plateau sur les modules angulaires.

Les expériences oscillatoires de double bulle avec une solution de TTAB+gly0,25 sont renouvelées à la pulsation de  $1 \text{ rad.s}^{-1}$  pour des épaisseurs du bord de Plateau  $h_{PB}$  variant entre 0,2 mm et 0,8 mm. Pour cela, nous faisons varier le nombre de mises en contact et séparations préalables, dont nous avons indiqué qu'elles permettent de façon itérative de diminuer le volume du bord de Plateau (voir chapitre II). Le rayon de contact étant typiquement de l'ordre de 2 mm, nous pouvons ainsi explorer une gamme de fraction liquide comprise entre 0,003 et 0,05.

En variant l'amplitude des modulations du rayon de contact entre 0,1 et 0,4 mm, on vérifie que la réponse angulaire reste linéaire avec la déformation  $\frac{\Delta r_c}{r_{c0}}$ , indépendamment de la fraction liquide. Les modules angulaires sont ensuite tracés en fonction de l'épaisseur moyenne du bord de Plateau sur la figure V.1. Il apparaît que l'effet de la taille du bord de Plateau n'est pas significatif sur les valeurs mesurées des modules angulaires. Aucun terme dissipatif supplémentaire n'est observé et les variations de  $A'$  et  $A''$  avec la taille du bord de Plateau sont de l'ordre de grandeur de la dispersion des mesures. Les systèmes de double bulle peuvent donc être traités et comparés les uns aux autres indépendamment de la fraction liquide.

### V.2 Modulation de la fraction de glycérol

Le glycérol pur a une viscosité  $\eta_{glycerol}$  de 1410 mPa.s, soit 1000 fois celle de l'eau<sup>1</sup>. Des viscosités intermédiaires peuvent être obtenues par mélange eau/glycérol en variant les proportions stoechiométriques du mélange. Les viscosités des solutions de TTAB 3g/L dans un

<sup>1</sup>A une température de 20°C.

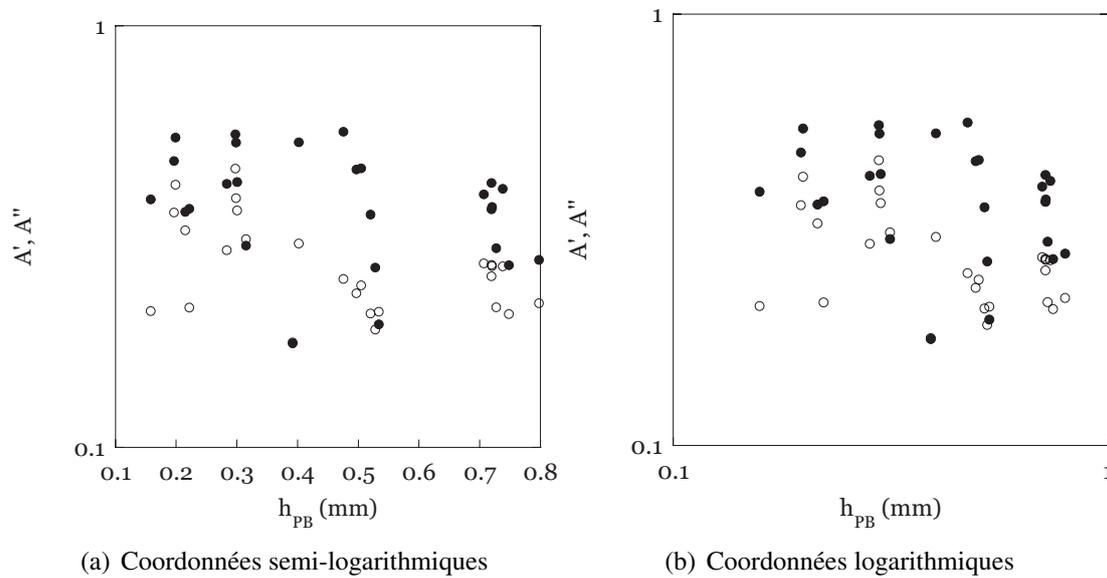


FIG. V.1 – Évolution des modules angulaires  $A'$  (●) et  $A''$  (○) en fonction de l'épaisseur du bord de Plateau  $h_{PB}$  lors d'une expérience d'oscillation de double bulle à la pulsation  $1 \text{ rad.s}^{-1}$  en coordonnées (a) semi-logarithmiques et (b) logarithmiques.

mélange eau/glycérol mesurées par Safouane [68] et Pitois [65] ont été utilisées pour déterminer, par extrapolation, la valeur de viscosité  $\eta$  correspondant aux formulations étudiées (figure V.2).

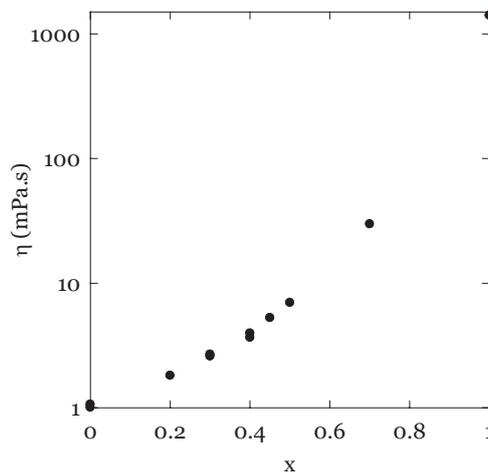


FIG. V.2 – Évolution de la viscosité volumique  $\eta$  d'une solution de TTAB 3g/L dans un mélange eau/glycérol en fonction de la fraction volumique en glycérol,  $x$  d'après *et al.* [65] et [68].

Des solutions de TTAB sont préparées à la concentration 3g/L dans des mélanges eau/glycérol à différentes fractions volumiques : elles sont référencées TTAB+gly( $x$ ) où  $x$  est la fraction volumique en glycérol. Quelques valeurs de viscosité de cisaillement  $\eta_s$  correspondant à ces concentrations ont été déterminées par Pitois [65] et sont résumées dans le tableau V.1.

Des expériences de mise au contact entre deux bulles sont réalisées pour les solutions de

Solution	Glycérol (%)	$\eta$ (mPa.s)	$\eta_s$ (kg.s <sup>-1</sup> )
TTAB	0	1,04	$1,8 \cdot 10^{-8}$
TTAB+gly0,25	25	2,20	$\sim 3 \cdot 10^{-8}$
TTAB+gly0,4	40	3,78	$5 \cdot 10^{-8}$
TTAB+gly0,5	50	7	$\sim 5 \cdot 10^{-8}$
TTAB+gly0,6	60	17	

TAB. V.1 – Viscosités volumique et surfacique pour des solutions de TTAB 3g/L dans des mélanges eau/glycérol dans différents ratios volumiques.

TTAB+gly0,25, TTAB+gly0,5 et TTAB+gly0,6<sup>2</sup>. L'évolution de l'angle dynamique de contact  $\Delta\theta_d$  en fonction du temps est montrée sur la figure V.3 où  $t = 0$  correspond à l'instant de mise au contact. Celui-ci relaxe à partir d'une valeur de l'ordre de  $2^\circ$  vers une valeur proche de zéro (aux incertitudes de mesure près).

Ces phénomènes de relaxation peuvent être décrits par une dynamique de décroissance exponentielle. Les données expérimentales sont ajustées par une fonction du type  $\Delta\theta_d = \Delta\theta_0 + \Delta(\Delta\theta)e^{-t/\tau}$  et les résultats des ajustements sont superposés sur les figures V.3(a), V.3(b) et V.3(c). Ce traitement nous donne accès à des temps caractéristiques  $\tau$  de 5, 12 et 85 s pour des viscosités de volume  $\eta$  égales à 2,20 mPa.s, 7 mPa.s et 17 mPa.s respectivement.

Les solutions de TTAB+gly0,25, TTAB+gly0,4, TTAB+gly0,5, TTAB+gly0,6 sont testées par la méthode de la double bulle sur la gamme de pulsations [ $0.01 \text{ rad.s}^{-1}; 5 \text{ rad.s}^{-1}$ ] conformément à la méthode décrite dans le chapitre précédent. Les modules angulaires  $A'$  et  $A''$  sont tracés en fonction de la pulsation sur la figure V.4.

Les résultats des différentes solutions montrent un comportement viscoélastique similaire à celui étudié dans le chapitre IV (figure V.4(a)). Les amplitudes des modules varient peu avec la fraction volumique en glycérol dans la gamme de fréquences sondée.

Le croisement entre les modules  $A'$  et  $A''$  intervient dans une gamme de pulsations comprise entre 0,2 et 1  $\text{rad.s}^{-1}$  selon les solutions. La comparaison des résultats pour les différents liquides montre une diminution de cette pulsation caractéristique avec la concentration de glycérol en solution. Ce décalage des spectres vers les basses fréquences pour des viscosités croissantes est en accord qualitatif avec l'augmentation du temps caractéristique de relaxation d'angle de contact observé sur la figure V.3.

Ce décalage de la pulsation de croisement suggère une normalisation des diagrammes fréquentiels mesurés. Les modules angulaires  $A'$  et  $A''$  sont retracés en fonction du produit  $\eta\omega$  sur la figure V.5. Cette normalisation permet une superposition correcte des différents diagrammes fréquentiels. Cependant, ces expériences seules ne permettent pas de conclure quant à l'influence de la viscosité volumique sur les modules de double bulle. En effet, les expériences menées sur les solutions de TTAB dans un mélange eau/glycérol par Pitois *et al.* [65] ont montré que la viscosité de cisaillement de ces systèmes augmente également avec la fraction volumique de glycérol (voir tableau V.1). Or la viscosité volumique comme la viscosité de cisaillement peuvent moduler la diffusion des tensioactifs entre surfaces. De plus, l'augmentation des temps de relaxation avec la viscosité ne nous permet pas de tester des fractions de glycérol plus élevées

<sup>2</sup>Au delà de  $x = 0,6$ , les temps de relaxation de l'angle deviennent supérieurs au temps de vie des bulles.

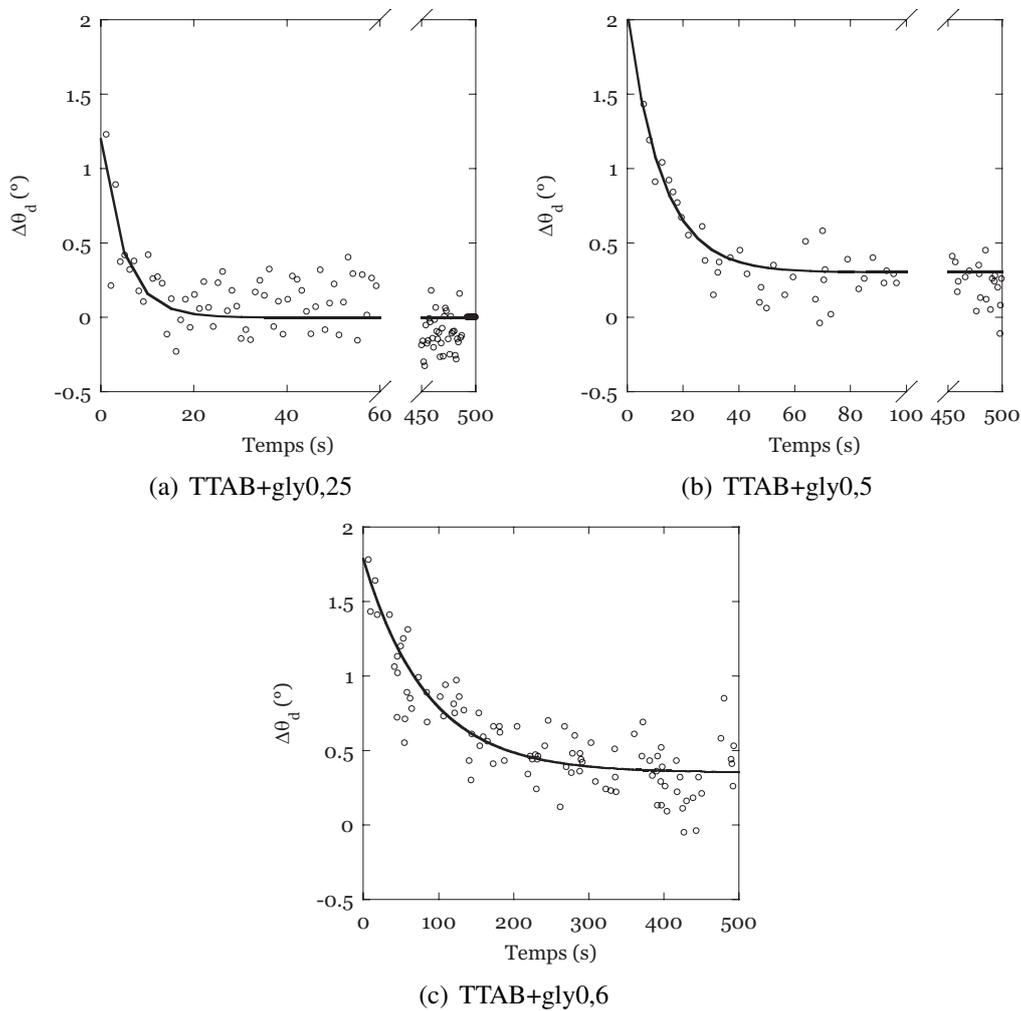


FIG. V.3 – Relaxation de l'angle dynamique de contact  $\Delta\theta_d$  en fonction du temps lors d'une expérience de mise au contact pour différentes solutions de TTAB+gly. (a) TTAB+gly0,25. (b) TTAB+gly0,5. (c) TTAB+gly0,6. En trait plein sont représentés les ajustements des données par des fonctions du type  $\Delta\theta_d = \Delta\theta_0 + \Delta(\Delta\theta)e^{-t/\tau}$ . Les paramètres des ajustements sont respectivement (a)  $\Delta\theta_0 = 0.034^\circ$ ,  $\Delta(\Delta\theta) = 1.30^\circ$ ,  $\tau = 4$  s, (b)  $\Delta\theta_0 = 0.30^\circ$ ,  $\Delta(\Delta\theta) = 1.75^\circ$ ,  $\tau = 12$  s et (c)  $\Delta\theta_0 = 0.35^\circ$ ,  $\Delta(\Delta\theta) = 1.42^\circ$ ,  $\tau = 85$  s.

et la viscosité n'est variée que sur une décade. Compte tenu des incertitudes de mesures, cette gamme apparaît insuffisante pour conclure de façon définitive sur cette dépendance en viscosité de la réponse angulaire. La modulation de la fraction de glycérol n'apparaît donc pas comme un élément satisfaisant pour découpler les influences des différents paramètres physiques.

### V.3 Ajout de dodécanol

Le dodécanol (noté DOH) est couramment utilisé pour augmenter les viscosités de cisaillement de surface notamment dans les problèmes de drainage des mousses [66, 95, 69]. Cet additif a un effet de rigidification des interfaces sans modifier significativement la viscosité de

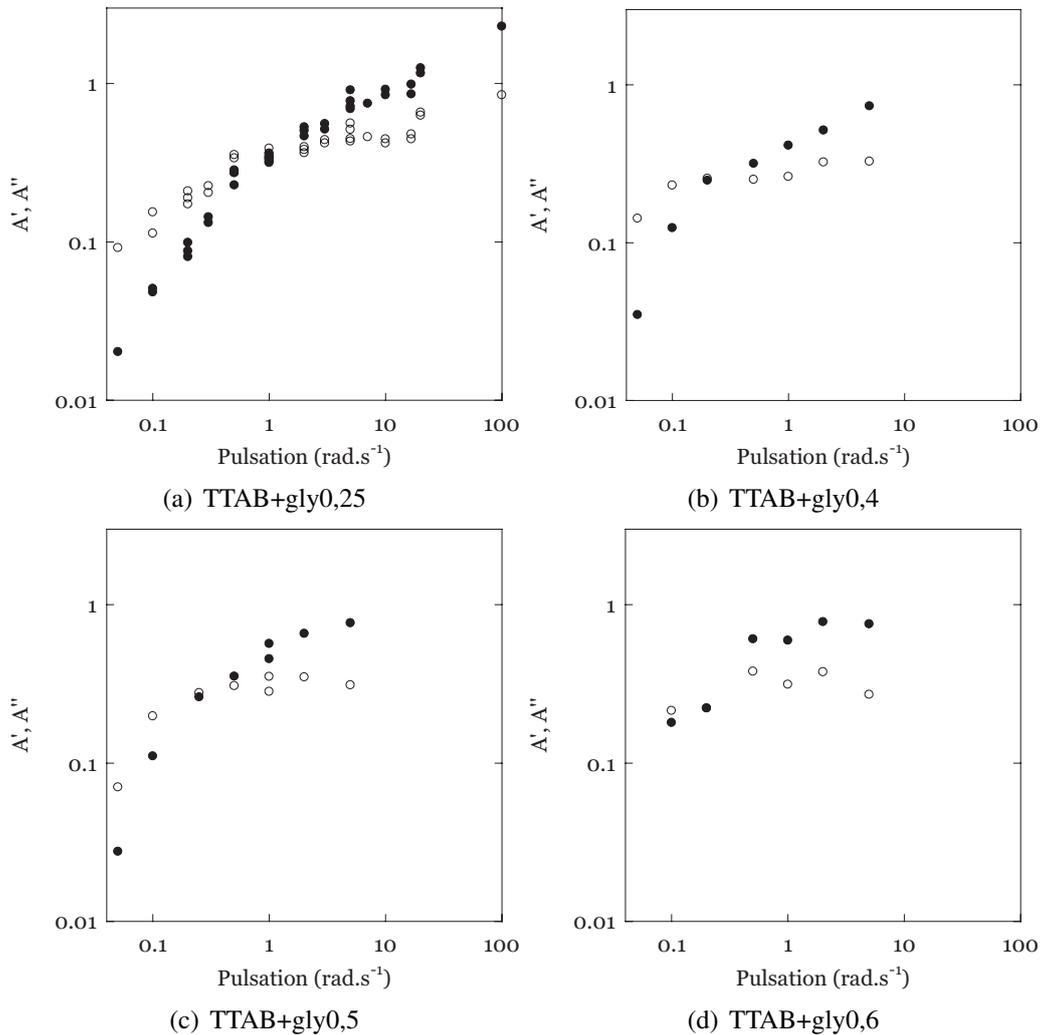


FIG. V.4 – Évolution des modules angulaires  $A'$  (●) et  $A''$  (○) en fonction de la pulsation pour les différentes solutions de TTAB dans un mélange eau/glycérol. (a) TTAB+gly0,25. (b) TTAB+gly0,4. (c) TTAB+gly0,5. (d) TTAB +gly0,6.

volume comme l'indique le tableau V.2 issus des valeurs de Pitois *et al.* [65]. Nous avons choisi d'utiliser une solution de TTAB+gly0,25 dans laquelle est dilué 0,2 g/L de dodécanol.

Solution	Glycérol (%)	DOH ( $\text{g.L}^{-1}$ )	$\eta$ (mPa.s)	$\eta_s$ ( $\text{kg.s}^{-1}$ )
TTAB	0	0	1,00	$1,8.10^{-8}$
TTAB+DOH0,2	0	0,2	1,00	$40.10^{-8}$
TTAB+gly0,25	25	0	2,20	$\sim 3.10^{-8}$
<b>TTAB+gly0,25+DOH0,2</b>	25	0,2	$\sim 2,20$	$\sim 40.10^{-8}$

TAB. V.2 – Viscosités volumiques et surfaciques de solutions de TTAB (3g/L) / DOH dans des mélanges eau/glycérol pour différentes concentrations de DOH.

Une expérience de mise au contact de bulles est réalisée sur notre solution de TTAB/DOH. La relaxation de l'angle dynamique de contact  $\Delta\theta_d$  en fonction du temps est superposée aux

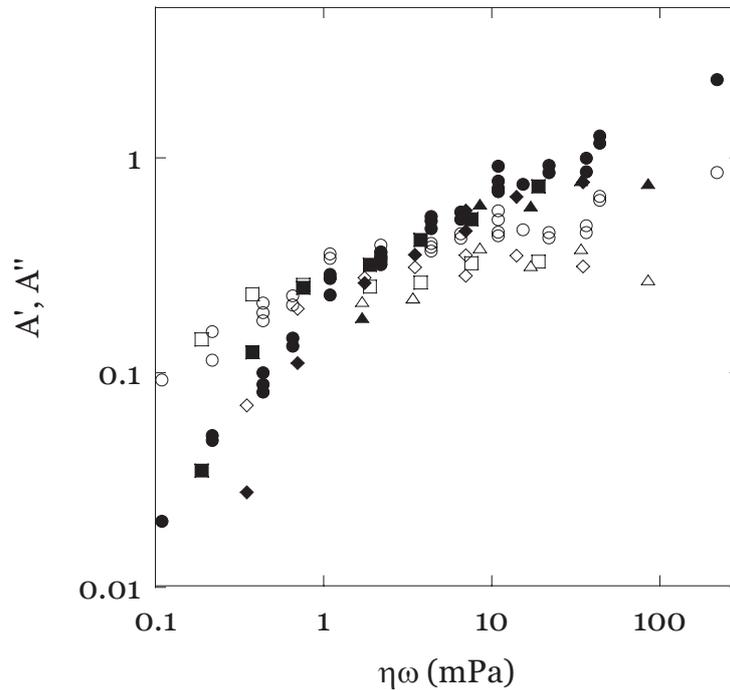


FIG. V.5 – Évolution des modules angulaires  $A'$  et  $A''$  en fonction de  $\eta\omega$  pour les différentes solutions de TTAB dans un mélange eau/glycérol. TTAB+gly0,25 :  $A'$  (●),  $A''$ (○). TTAB+gly0,4 :  $A'$  (■),  $A''$ (□). TTAB+gly0,5 :  $A'$  (◆)  $A''$ (◇). TTAB+gly0,6 :  $A'$  (▲) ,  $A''$ (△).

résultats obtenus pour la solution de référence de TTAB+gly0,25 (figure V.6). La comparaison de ces graphes montre que l'ajout de dodécanol ne modifie pas la dynamique de relaxation de l'angle de contact lors d'une expérience de mise au contact. Le temps caractéristique de décroissance exponentielle de l'ordre de 5 s est inchangé entre les deux expériences.

La solution de TTAB+gly0,25+DOH0,2 est ensuite soumise à des expériences oscillatoires de double bulle dans la gamme de pulsations  $[0.01 \text{ rad.s}^{-1}, 5 \text{ rad.s}^{-1}]$ . Les modules angulaires  $A'$  et  $A''$  sont tracés en fonction de la pulsation pour la solution de référence de TTAB+gly0,25 et la solution de TTAB+gly0,25+DOH0,25 sur les figures V.7 (a) et (b).

Comme observé précédemment, l'ajout de dodécanol ne modifie pas l'amplitude des modules angulaires  $A'$  et  $A''$ . Aux basses fréquences, les modules élastiques  $A'$  deviennent inférieurs à ceux mesurés dans le cas du TTAB+gly0,25. Cependant, ces variations s'observent à des amplitudes trop faibles pour être concluantes. Dans la gamme des pulsations supérieures à  $0,6 \text{ rad.s}^{-1}$ , on n'observe pas de variation nette des modules élastique et visqueux des solutions avec et sans dodécanol.

Les modules dilatationnels de surface sont mesurés par bulle oscillante sur le mélange TTAB+gly0,25+DOH0,2 dans la gamme de pulsations  $[0.01 \text{ rad.s}^{-1}, 5 \text{ rad.s}^{-1}]$ . La figure V.8 montre l'évolution de l'amplitude du module dilatationnel de la solution de TTAB+gly0,25+DOH0,2 avec la pulsation. Celle-ci est similaire à celle obtenue pour la solution de TTAB+gly0,25 dont l'ajustement par le modèle de Lucassen est indiqué par le trait continu. Ces mesures semblent indiquer que l'ajout de dodécanol à 0,2g/L, s'il augmente significativement les modules de cisaillement, ne modifie pas les propriétés dilatationnelles des interfaces.

La quasi-invariance des modules angulaires avec l'ajout de dodécanol semble indiquer que

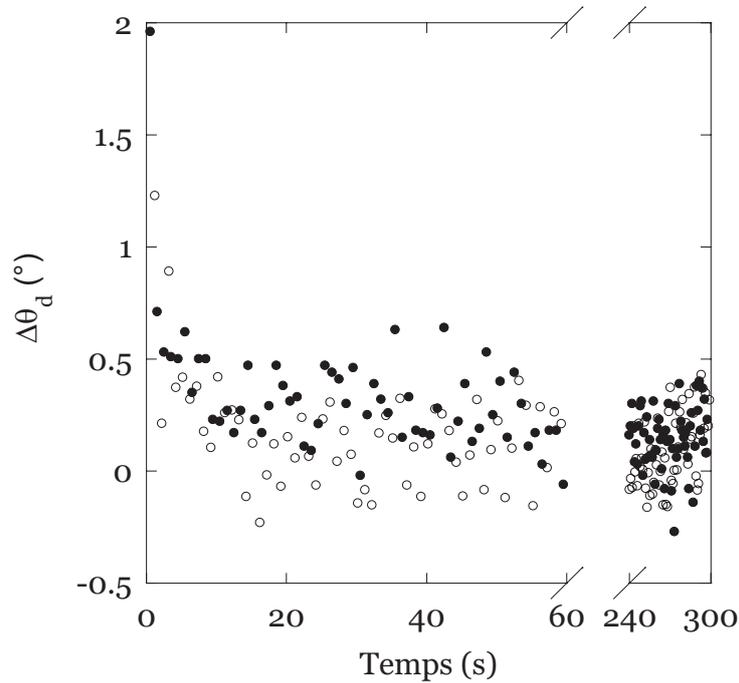


FIG. V.6 – Relaxation de l'angle dynamique de contact,  $\Delta\theta_d$  en fonction du temps lors d'une expérience de mise en contact pour les solutions de (○) TTAB+gly0,25 et (●) TTAB+gly0,25+DOH0,2.

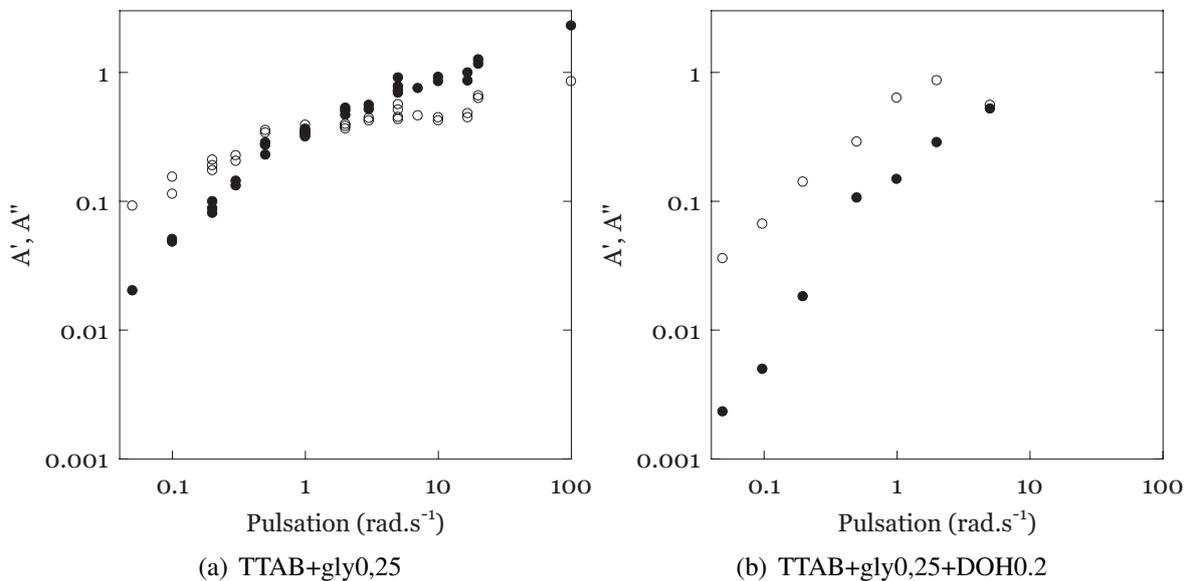


FIG. V.7 – Évolution des modules angulaires  $A'$  (●) et  $A''$  (○) en fonction de la pulsation pour les différentes solutions de TTAB dans un mélange eau/glycérol/DOH. (a) TTAB+gly0,25. (b) TTAB+gly0,25+DOH0,2.

la dynamique d'adhésion est faiblement dépendante des propriétés rhéologiques de cisaillement de la surface.

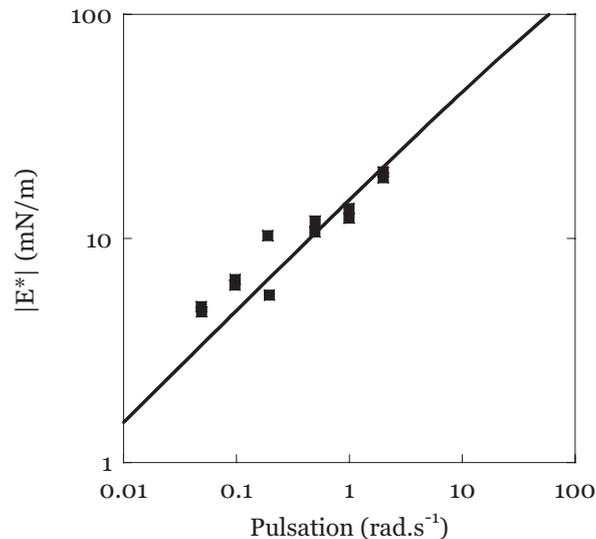


FIG. V.8 – Évolution de l'amplitude du modules dilatationnel  $|E^*|$  mesurée par la méthode de la bulle oscillante en fonction de la pulsation d'une solution de TTAB+gly0,25+DOH0,2. La courbe en trait plein correspond à l'ajustement par le modèle de Lucassen des données obtenues pour la solution de TTAB+gly0,25.

## V.4 Effet de polymères hydrosolubles

L'ajout de polymères aux solutions tensioactives est couramment utilisé pour modifier les propriétés rhéologiques et augmenter les temps de vie des mousses. Ces polymères tendent en effet à s'associer sous forme de complexes tensioactif/polymère plus ou moins stables [96, 97]. Nous utilisons ici un polymère hydrosoluble, l'oxyde de polyéthylène (PEO) de masse moléculaire  $M_w = 1000000 \text{ g.mol}^{-1}$  qui est ajouté à une concentration de 0,1% en masse à la solution référence de TTAB+gly0,25 (TTAB+gly0,25+PEO0,1). Une double bulle est formée à partir de cette solution et séparée à vitesse constante. On obtient la séquence d'images représentée sur la figure V.9 sur laquelle une différence par rapport à la double bulle de TTAB+gly0,25 (figure IV.1) est notable. Au moment de la séparation, un fil liquide se forme entre les deux bulles de savon dont la durée de vie est inférieure à 200 ms. La formation de ce fil liquide provient des propriétés de viscosité élongationnelle des solutions de polymères flexibles, type PEO [98, 99].

Afin de mettre en évidence l'effet de la complexation des chaînes polymères avec le tensioactif, nous réalisons des mesures de  $A^*$  pour différents temps d'attente. Après une mise au contact initiale, le système est soumis à des expériences d'oscillations successives à intervalles réguliers (figure V.10). Chaque cycle d'oscillation permet une mesure de  $A^*$ . Nous nous sommes limités à une pulsation  $\omega$  de  $1 \text{ rad.s}^{-1}$ .

La figure V.11 montre l'évolution des modules  $A'$  et  $A''$  avec le temps d'attente. A l'instant initial, les valeurs des modules sont de l'ordre de 0,3, en accord avec les valeurs mesurées sur le système référence de TTAB+gly0,25. Ces modules augmentent ensuite de manière notable avec le temps. Après 40 minutes, les amplitudes de  $A'$  et  $A''$  ont toutes deux augmenté d'environ 50%.

Ce type de dynamique lente a déjà été observé dans le cas de mesures de modules de cisaillement d'interfaces tensioactifs/polymères par Monteux *et al.* [100]. Ces effets de vieillissement

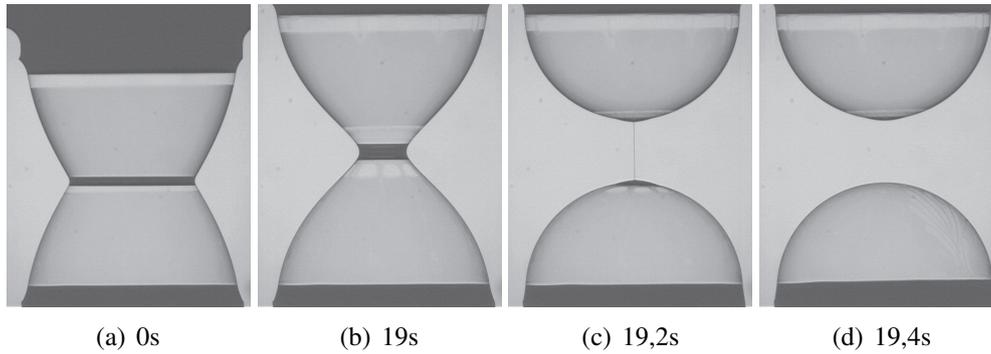


FIG. V.9 – Séquence d’images obtenues à différents instants lors de la séparation d’une double bulle de TTAB+gly+PEO0,1. A la séparation, on observe la formation d’un fil mince entre les deux bulles de temps de vie inférieur à 200 ms.

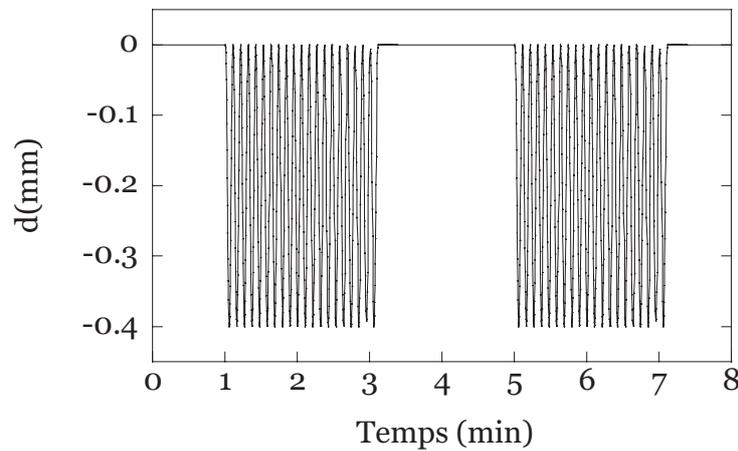


FIG. V.10 – Protocole expérimental utilisé durant une expérience de vieillissement. Après une mise en contact initiale, la distance entre supports de bulles  $d$  est modulée sinusoïdalement à intervalles réguliers et le module angulaire  $A^*$  est mesuré à différents temps d’attente.

des interfaces sont attribués aux processus de complexation tensioactifs/polymères. Par analogie avec les phénomènes de vieillissement classiques, on s’attend à une évolution des modules avec  $\ln(t)$ .

Pour tester la reproductibilité de ces résultats, la même expérience est réitérée à la pulsation de  $1 \text{ rad.s}^{-1}$ . Les données expérimentales sont tracées en coordonnées semi-logarithmiques sur les figures V.12(a) et V.12(b) et ajustées par des lois logarithmiques du type :

$$A' = A'_0 + \Delta A' \ln(t) \quad (\text{V.1})$$

$$A'' = A''_0 + \Delta A'' \ln(t) \quad (\text{V.2})$$

Les résultats de ces ajustements sont superposés sur les figures V.12(a) et V.12(b). On voit que les croissances des modules élastiques et visqueux sont compatibles avec des évolutions logarithmiques. On note cependant une dispersion des valeurs initiales ainsi que des pentes des ajustements de l’ordre de la dispersion intrinsèque des mesures angulaires.

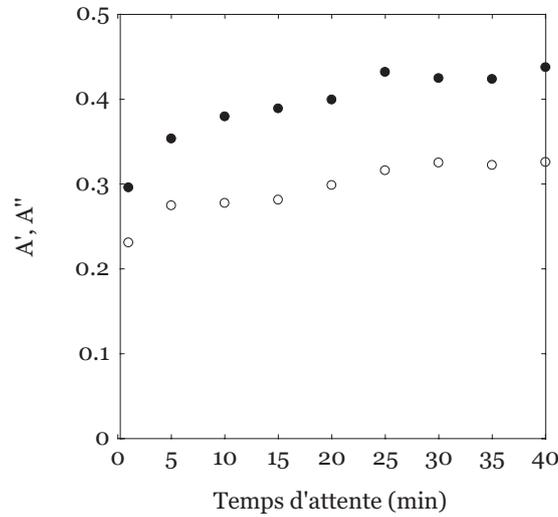


FIG. V.11 – Évolution des modules angulaires  $A'$  (●) et  $A''$  (○) en fonction du temps lors d'une expérience d'oscillations successives réalisées sur une double bulle de TTAB+gly0,25+PEO0,1 à une pulsation de  $1 \text{ rad}\cdot\text{s}^{-1}$ .

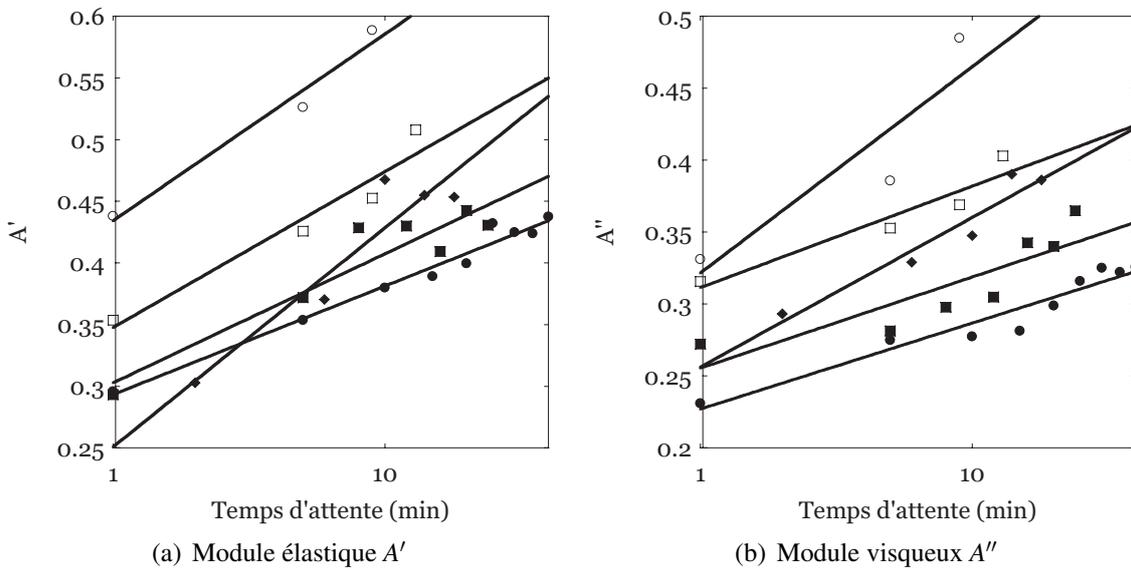


FIG. V.12 – Évolution des modules angulaires  $A'$  (●) et  $A''$  (○) en fonction du temps de vieillissement pour différentes expériences d'oscillations successives réalisées sur une double bulle de TTAB+gly0,25+PEO0,1 à  $1 \text{ rad}\cdot\text{s}^{-1}$ . Les courbes en trait plein correspondent à des ajustement du type  $f(t) = f_0 + \Delta f \ln(t)$ .

## Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons modulé quelques propriétés de la phase liquide pour mesurer leur influence sur les modules angulaires. Nous avons vu que la taille du bord de Plateau a une faible influence sur les propriétés d'adhésion pour des fractions liquides inférieures à 5%.

L'augmentation de la fraction volumique de glycérol a pour effet d'augmenter le temps caractéristique de relaxation de l'angle de contact lors d'une expérience de mise en contact. De manière analogue, le diagramme fréquentiel des modules angulaires est décalé vers les basses fréquences lorsque l'on augmente la fraction en glycérol. On peut montrer que ce diagramme fréquentiel peut être normalisé par le produit  $\eta\omega$ . Cependant, la gamme de variation de la quantité de glycérol est trop faible pour pouvoir conclure sur cet effet. De plus, le couplage entre propriétés volumiques et surfaciques nous empêche d'interpréter correctement ces résultats.

L'ajout de dodécanol ne modifie pas la relaxation de l'angle de contact lors d'une expérience de contact entre bulles. La comparaison des diagrammes fréquents mesurés avec et sans dodécanol fait apparaître des variations aux basses fréquences, dans la gamme des très faibles signaux. Aux pulsations intermédiaires, on n'observe pas de modification franche de la réponse angulaire par ajout de dodécanol (cf figure V.7). Le résultat indique que les modules angulaires sont peu dépendants de la viscosité de cisaillement interfaciale.

Finalement, aucun des deux additifs classiques des solutions de tensioactifs, glycérol et dodécanol, n'a d'effet majeur sur l'amplitude des modules angulaires dans les gammes de concentrations et de pulsations étudiées.

L'ajout de polymères hydrosolubles à la solution pure fait apparaître une augmentation des modules élastique et visqueux avec le temps de contact. Cette évolution est compatible avec des phénomènes de vieillissement précédemment observés dans le cas des complexes polymères/tensioactifs aux interfaces [100]. La loi d'évolution temporelle des modules est logarithmique et les variations d'amplitude sont de l'ordre de 50% sur une durée de 30 minutes.

On peut imaginer des réponses plus marquées dans le cas de solutions de tensioactifs avec des polyélectrolytes chargés. De tels systèmes montrent en effet de forts phénomènes de complexation [101, 102, 103, 104] et pourraient avoir une influence non négligeable sur le vieillissement des modules angulaires.

# Chapitre VI

## Adhésion et rhéologie des mousses

### Contenu du chapitre

---

<b>Introduction</b> . . . . .	<b>102</b>
<b>VI.1 Montage expérimental</b> . . . . .	<b>102</b>
VI.1.a. Générateur de mousse . . . . .	102
VI.1.b. Transmission diffuse de la lumière . . . . .	103
VI.1.c. Mousses étudiées . . . . .	103
<b>VI.2 Rhéométrie</b> . . . . .	<b>104</b>
VI.2.a. Détermination du régime linéaire . . . . .	104
VI.2.b. Rhéologie linéaire . . . . .	105
<b>VI.3 Modèle de viscoélasticité</b> . . . . .	<b>106</b>
VI.3.a. Modèle de Princen . . . . .	107
VI.3.b. Correction associée aux modules angulaires . . . . .	112
VI.3.c. Discussion . . . . .	113
<b>Conclusion</b> . . . . .	<b>115</b>

---

## Introduction

Dans les chapitres IV et V, nous avons comparé les propriétés d'une double bulle aux caractéristiques rhéologiques des films de savon qui la composent. Nous nous intéressons ici à l'échelle de la mousse macroscopique. En première approche, cisailer une mousse met en jeu des déplacements relatifs entre bulles au contact. Nous cherchons donc à associer la réponse mécanique de ces systèmes aux propriétés dynamiques d'adhésion entre deux bulles.

Nous avons étudié des mousses formées à partir de la solution testée dans les chapitres III et IV. Nous décrivons le dispositif expérimental utilisé pour réaliser et caractériser les mousses. Nous traitons ensuite les résultats d'expériences préliminaires réalisées dans le cadre d'une collaboration avec l'équipe de Sylvie Cohen-Addad et Reinhard Höhler<sup>1</sup>. Enfin nous comparons les modules macroscopiques à nos mesures locales en discutant un modèle classique d'élasticité des mousses bidimensionnel dû à Princen.

## VI.1 Montage expérimental

### VI.1.a. Générateur de mousse

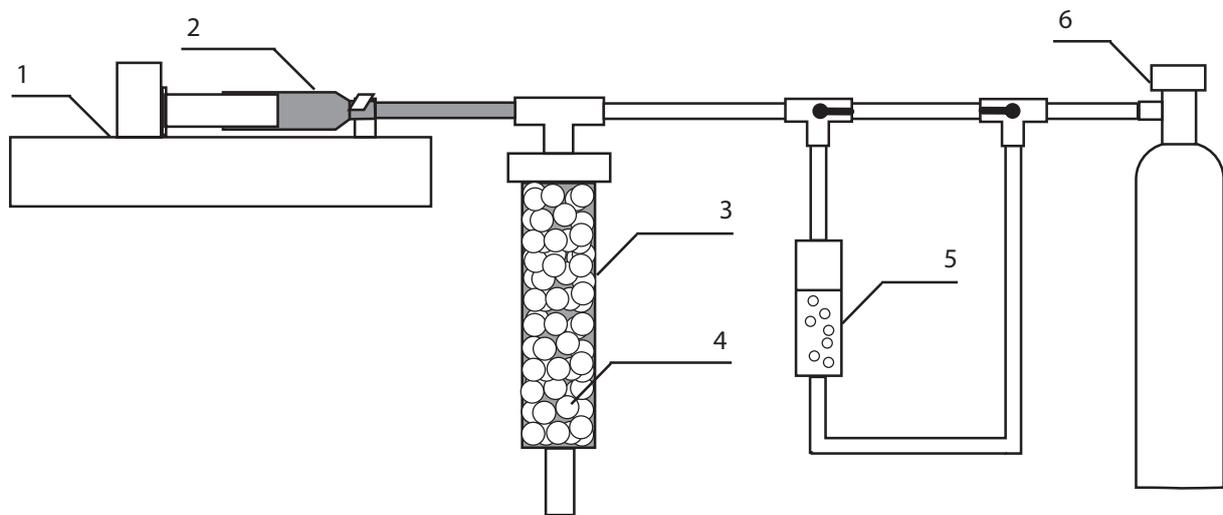


FIG. VI.1 – Schéma du générateur de mousse. Dans une colonne en plexiglas (3) remplie de billes en verre (4) sont injectées simultanément une phase liquide et une phase gazeuse. La phase liquide est injectée à partir d'une seringue (2) à l'aide d'un poussoir (1) permettant de contrôler le débit. La phase gazeuse est initialement générée par une bouteille d'azote ( $N_2$ ) (6) et passe à travers un réservoir de perfluorohexane ( $C_6F_{14}$ ) (5) pour former un mélange gazeux  $N_2/C_6F_{14}$ . Ce mélange est alors envoyé en tête de colonne avec un débit  $\Delta P_{gaz}$ .

Le montage utilisé pour générer des mousses est décrit sur la figure VI.1. Un cylindre en plexiglas, de diamètre 9 mm, est rempli de billes de verre de diamètre 350-390  $\mu m^2$ . Dans

<sup>1</sup>Laboratoire de Physique des Matériaux Divisés et des Interfaces, Université de Marne-la-Vallée.

<sup>2</sup>La masse de billes contenue dans le cylindre est égale à 9,4 g.

cette colonne sont injectés simultanément un liquide de composition donnée et un gaz (azote ou mélange azote/perfluorohexane).

Le liquide est injecté à l'aide d'une seringue montée sur un pousse-seringue de vitesse réglable. L'air est envoyé à partir d'une bouteille d'azote et contrôlé par un débitmètre pour atteindre des différences de pression de l'ordre de 0,1 à 3,0 bars. Expérimentalement, après un mouillage initial de la colonne par la phase liquide, les arrivées de liquide et de gaz sont ouvertes simultanément et les deux phases se mélangent le long de la colonne. Après quelques minutes, le mélange atteint un régime stationnaire et la mousse est recueillie à l'extrémité d'un embout en sortie de colonne.

Pour former une mousse  $N_2/C_6F_{14}$ , une mousse de  $N_2$  est tout d'abord produite comme décrit ci-dessus. Une fois le régime stationnaire atteint et la colonne remplie de mousse de  $N_2$ , le circuit du gaz est envoyé vers la solution de perfluorohexane. L'azote bulle à travers une hauteur de perfluorohexane de quelques centimètres et le mélange gazeux est renvoyé en tête de colonne. Après quelques dizaines de secondes, le nouveau régime stationnaire correspondant à la mousse  $N_2/C_6F_{14}$  est atteint.

### VI.1.b. Transmission diffuse de la lumière

La diffusion de la lumière est utilisée pour mesurer les tailles typiques de bulle. Dans ce paragraphe, nous présentons les principaux éléments liés à l'utilisation de cette technique<sup>3</sup>. Le passage de la lumière à travers une mousse de savon génère une atténuation de l'intensité lumineuse avec un coefficient de transmission qui s'écrit sous la forme :

$$T = \frac{z_e + 1}{\frac{L}{l^*} + 2z_e} \quad (\text{VI.1})$$

où  $L$  est l'épaisseur de la lame de mousse,  $l^*$  le libre parcours moyen de la lumière et  $z_e \simeq \frac{2}{3}$ .

Le libre parcours moyen  $l^*$  est relié au diamètre moyen des bulles  $\langle d \rangle$  et à la fraction volumique  $\Phi_l$  par la relation [106] :

$$l^* = \frac{\langle d \rangle}{\sqrt{1 - \Phi_l}} \quad (\text{VI.2})$$

Pour caractériser la taille moyenne des bulles, un faisceau laser est envoyé sur un échantillon de mousse placé entre deux plaques de verre, d'épaisseur totale 4,2 mm. L'intensité transmise est comparée à la valeur de référence  $I_0$  mesurée à l'aide d'une lame séparatrice. Le rapport entre les deux intensités est proportionnel au libre parcours moyen de la lumière à travers l'échantillon. Connaissant la fraction volumique de liquide  $\Phi_l$ , on peut ainsi estimer la taille moyenne des bulles.

### VI.1.c. Mousses étudiées

Nous avons utilisé ce générateur pour former des mousses à partir de la solution de référence de TTAB+gly0,25. Diverses conditions expérimentales ont été testées en faisant varier les tailles

<sup>3</sup>Des informations plus détaillées sur cette technique, tant théoriques qu'expérimentales, peuvent être trouvées dans la référence [105].

de la colonne et des billes, les débits de liquide  $Q_{liq}$  et de gaz  $\Delta P_{gaz}$ . Une première condition est l'obtention d'une mousse visuellement homogène, sans hétérogénéité de taille de bulle. Puis, dans les cas de mousses stables et homogènes, deux caractéristiques de la mousses sont estimées (tableau VI.1) :

- la fraction liquide,  $\Phi_l$ , est déterminée en recueillant un volume de mousse généré dans une cuve de volume connu par mesure de sa masse,
- la taille moyenne des bulles,  $\langle d \rangle$ , est déterminée à différents âges en utilisant la méthode de transmission diffuse de la lumière présentée précédemment.

Solution liquide	TTAB+gly0,25	
Phase gazeuse	N <sub>2</sub>	N <sub>2</sub> /C <sub>6</sub> F <sub>14</sub>
$\Delta P_{gaz}$ (bar)	2,00	2,00
$Q_{liq}$ (mm <sup>3</sup> .s <sup>-1</sup> )	28	28
$\Phi_l$	6,75%	5,5%
$\langle d \rangle_{4min}$ (μm)		46.3
$\langle d \rangle_{11min}$ (μm)		63

TAB. VI.1 – Caractérisation des mousses de TTAB+gly0,25 en fonction des débits de gaz et de liquide imposés.

La figure VI.2 montre l'évolution du diamètre moyen des bulles en fonction de l'âge de la mousse TTAB+gly0,25 dans N<sub>2</sub>/C<sub>6</sub>F<sub>14</sub>. La croissance observée de la taille moyenne des bulles est compatible avec les descriptions classiques du mûrissement et peut être ajustée par une loi parabolique du type :

$$\langle d \rangle^2(t) = \langle d_0 \rangle^2 + Kt \quad (\text{VI.3})$$

Des mousses ont également été générées à partir d'une solution de TTAB+gly0,25+DOH0,2 dans les mêmes conditions expérimentales que précédemment. Les caractéristiques géométriques (fraction volumique de liquide  $\Phi_l$  et taille moyenne des bulles  $\langle d \rangle$ ) sont du même ordre de grandeur que celles présentées dans le tableau VI.1.

## VI.2 Rhéométrie

Le comportement rhéologique des mousses formées par le générateur est mesuré à l'aide d'un rhéomètre Bohlin en géométrie plan/plan avec un entrefer de 3 mm.

### VI.2.a. Détermination du régime linéaire

Pour déterminer les limites du régime linéaire, un échantillon de mousse est soumis à une déformation sinusoïdale,  $\varepsilon(t) = \varepsilon_0 \cos(\omega t)$  appliquée à la fréquence de 1 Hz et d'amplitude  $\varepsilon_0$  croissante entre  $5 \cdot 10^{-3}$  et 10. L'évolution des modules élastique et visqueux,  $G'$  et  $G''$ , en fonction de l'amplitude est tracée sur la figure VI.3.

A partir de cette figure, la déformation seuil  $\varepsilon_S$  peut être estimée de l'ordre de 0,1. Au-delà de cette déformation seuil, l'évolution des modules rhéologiques peut être décrite par un

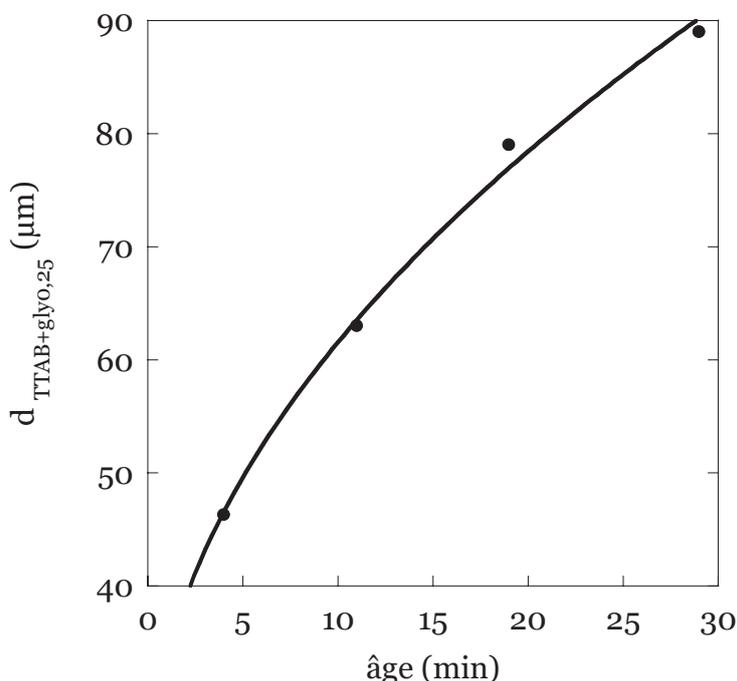


FIG. VI.2 – Évolution du diamètre moyen des bulles avec l'âge de la mousse, mesurée par diffusion transmise de la lumière pour une mousse TTAB+gly0,25 dans  $\text{N}_2/\text{C}_6\text{F}_{14}$ . La droite en trait plein représente l'ajustement des données expérimentales par une loi parabolique du type  $\langle d \rangle^2(t) = \langle d_0 \rangle^2 + Kt$  avec  $\langle d_0 \rangle = 35 \mu\text{m}$  et  $K = 242 \mu\text{m}^2 \cdot \text{min}^{-1}$ .

modèle élasto-plastique [105]. L'ensemble des mesures rhéologiques présentées dans la suite correspond à une amplitude de déformation  $\varepsilon = 0,01$ .

### VI.2.b. Rhéologie linéaire

Les mousses sont soumises à des déformations  $\varepsilon(t) = 0,01 \cos(\omega t)$ , pour une gamme de fréquences  $f = 2\pi\omega$  comprise entre  $5 \cdot 10^{-3}$  Hz et 10 Hz. L'évolution des modules de cisaillement en fonction de la pulsation  $\omega$  est tracée sur la figure VI.4 pour une mousse TTAB+gly0,25. Cette figure fait apparaître un module  $G'$  constant de l'ordre de 200-300 Pa sur toute la gamme de pulsations. Le module  $G''$  décroît à basse fréquence et croît à haute fréquence après passage par un minimum autour de  $10 \text{ rad} \cdot \text{s}^{-1}$ . L'ordre de grandeur du module visqueux est systématiquement inférieur d'un ordre de grandeur à celui du module élastique.

La rhéologie linéaire des mousses de TTAB+gly0,25+DOH0,2 a été étudiée dans la même gamme de pulsations. Les évolutions typiques des modules  $G'$  et  $G''$  sont inchangées par rapport à celles présentées sur la figure VI.4.

L'effet de l'âge de la mousse sur la réponse rhéologique a été sondé sur ces mousses. La figure VI.5 les modules de cisaillement  $G'(\omega)$  et  $G''(\omega)$  pour deux mousses d'âge différents. Le vieillissement de la mousse a pour effet de diminuer le module élastique  $G'$  sur toute la gamme de pulsations, celui-ci étant inversement proportionnel à la taille des bulles [2]. Cette diminution d'un facteur 1,1 à 1,2 est en accord quantitatif avec l'augmentation de la taille moyenne des bulles de savon mesurée indépendamment (figure VI.2).

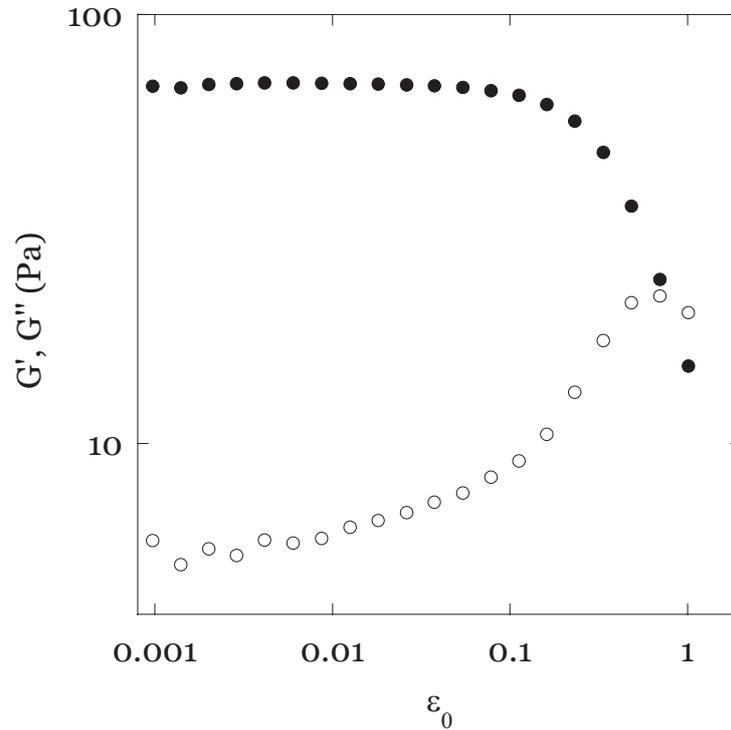


FIG. VI.3 – Évolution des modules élastique,  $G'$  (●), et visqueux,  $G''$  (○), en fonction de l'amplitude de la déformation sinusoïdale  $\epsilon_0$  imposée à une fréquence de 1 Hz pour une mousse TTAB+gly0,25 dans  $N_2/C_6F_{14}$  en échelle log/log.

Pour le module visqueux  $G''$ , le vieillissement de la mousse modifie essentiellement le comportement aux basses fréquences, dans la gamme de pulsations inférieures à  $10 \text{ rad.s}^{-1}$ . Lorsque la mousse vieillit, la décroissance de  $G''$  est moins marquée. Au-dessus de  $10 \text{ rad.s}^{-1}$ , on n'observe aucune dépendance particulière du module  $G''$  avec l'âge de la mousse dans la gamme de temps étudiée.

Qualitativement, les résultats de rhéologie de mousse au dessus de  $10 \text{ rad.s}^{-1}$  et d'adhésion entre bulles montrent tous deux une augmentation des modules  $G''$  et  $A''$  avec la pulsation. Pour pouvoir comparer quantitativement les deux séries de données expérimentales, il nous faut construire un modèle rhéologique macroscopique incluant les propriétés d'adhésion entre bulles.

### VI.3 Modèle de viscoélasticité

Diverses interprétations sont avancées dans la littérature pour expliquer la remontée du module visqueux  $G''$  observée aux hautes fréquences. Dans un modèle proposé par Liu *et al.* [52], cette dépendance est interprétée comme résultant du cisaillement de "zones faibles" réparties statistiquement au sein de l'échantillon. Une deuxième explication tend à prendre en compte la dissipation induite par les mouvements des bords de Plateau par analogie avec les problèmes de frottement aux parois.

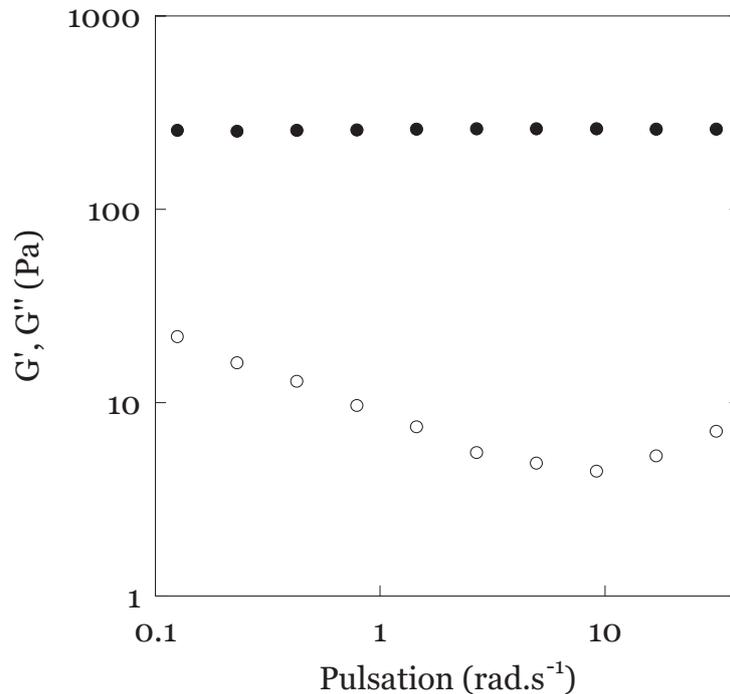


FIG. VI.4 – Évolution des modules élastique,  $G'$  (●), et visqueux,  $G''$  (○), en fonction de la pulsation de l'oscillation à une déformation de 0,01 pour une mousse de TTAB+gly0,25 dans  $N_2/C_6F_{14}$  à un âge de 2 min en échelle log/log.

D'autres travaux considèrent les processus dissipatifs des interfaces eau/air. Les différents mécanismes de dissipation engendrés à ces échelles ont été étudiés théoriquement par Buzza *et al.* [8] et plusieurs modèles rhéologiques ont été proposés pour prendre en compte les effets de rhéologie de surface dans l'expression des modules macroscopiques [9, 50]. Expérimentalement, il n'existe pas à notre connaissance de travaux confrontant directement des mesures microscopiques et macroscopiques sur des systèmes tensioactifs. Dans le cadre de notre étude, nous cherchons à relier les modules  $G'$  et  $G''$  aux modules  $A'$  et  $A''$  mesurés sur des systèmes identiques dans le chapitre IV. Nous nous appuyerons pour cela sur la description proposée par Princen d'une mousse 2D sous la forme d'un réseau hexagonal régulier [11]. Nous traiterons alors ce modèle en perturbation en utilisant les mesures d'angle dynamique définies dans la partie IV.

### VI.3.a. Modèle de Princen

Le modèle de Princen consiste à déterminer les variations d'angle et de longueur de films induits par le cisaillement d'une structure hexagonale régulière sous les hypothèses de conservation du volume des cellules et de maintien des règles de Plateau (l'angle entre les films est égal à  $120^\circ$ ). La maille élémentaire du système est donnée en figure VI.6(a) et l'état de référence est défini par les angles :

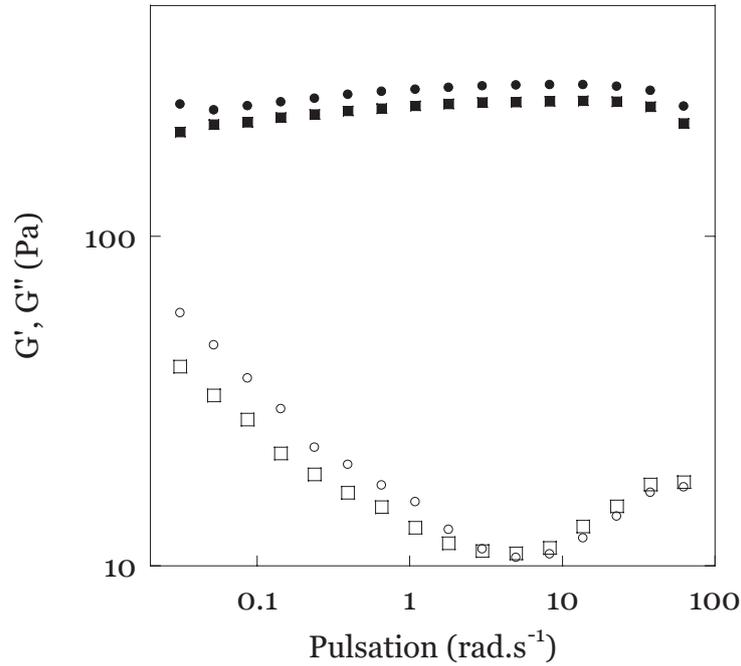


FIG. VI.5 – Évolution des modules rhéologiques d'une mousse de TTAB+gly0,25+DOH0,2 en fonction de la pulsation de l'oscillation pour une déformations de 0,01 à un âge de 2 min, ( $G'_{2min}$  (●)  $G''_{2min}$  (○)) et à un âge de 14 min, ( $G'_{14min}$  (■)  $G''_{14min}$  (□)) en échelle log/log.

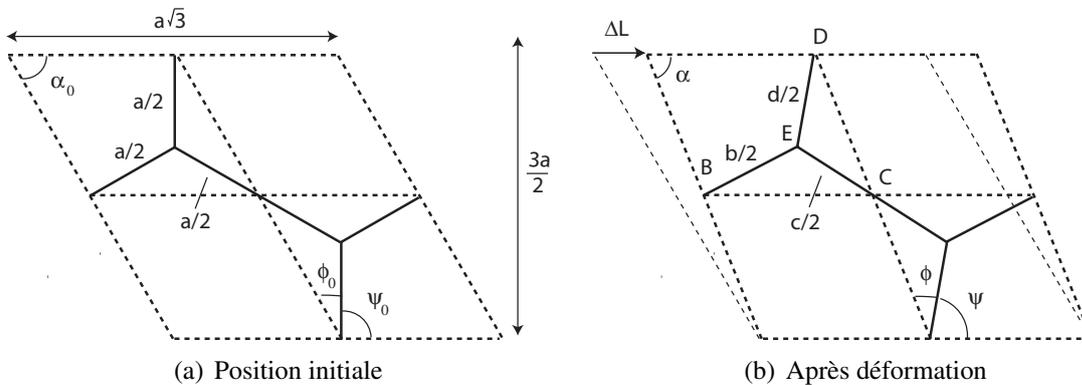


FIG. VI.6 – Schéma de déformation pour le calcul de Princen.

$$\alpha_0 = \frac{\pi}{3} \quad (\text{VI.4})$$

$$\psi_0 = \frac{\pi}{2} \quad (\text{VI.5})$$

$$\phi_0 = \pi - \alpha_0 - \psi_0 = \frac{\pi}{6} \quad (\text{VI.6})$$

L'aire du quadrilatère est égale à l'aire d'une cellule unité, soit d'après la figure VI.6(a) :

$$A = \frac{3\sqrt{3}}{2} a^2 \quad (\text{VI.7})$$

Considérons une déformation de cisaillement de faible amplitude appliquée entre les plans supérieurs et inférieurs de la figure et caractérisée par un déplacement horizontal  $\Delta L$  du sommet de la maille ( $\Delta L \ll a$ ). Le réseau est déformé comme illustré sur la figure VI.6(b). Les différents angles s'écrivent alors :

$$\alpha = \frac{\pi}{3} + \delta\alpha \quad (\text{VI.8})$$

$$\psi = \frac{\pi}{2} + \delta\psi \quad (\text{VI.9})$$

$$\varphi = \frac{\pi}{6} - \delta\psi - \delta\alpha \quad (\text{VI.10})$$

et les longueurs de films s'écrivent :

$$b = a + \delta a_b \quad (\text{VI.11})$$

$$d = a + \delta a_d \quad (\text{VI.12})$$

$$c = a - \delta a_c \quad (\text{VI.13})$$

L'hypothèse d'incompressibilité permet d'écrire la conservation de l'aire totale lors de la transformation appliquée au triangle BCD

$$bc + cd + cd = 3a^2 \quad (\text{VI.14})$$

Par ailleurs, on peut exprimer la longueur BC en fonction des longueurs des segments BE et EC comme :

$$\left( \frac{b^2}{4} + \frac{c^2}{4} + \frac{bc}{4} \right)^{\frac{1}{2}} = \frac{a\sqrt{3}}{2} \quad (\text{VI.15})$$

En utilisant les relations VI.11, VI.12 et VI.13, on peut réécrire les deux dernières équations sous la forme :

$$(1 + \delta a_b)(1 - \delta a_c) + (1 + \delta a_d)(1 - \delta a_c) + (1 + \delta a_b)(1 + \delta a_d) = 3 \quad (\text{VI.16})$$

$$(a - \delta a_c)^2 + (a + \delta a_b)^2 + (a - \delta a_c)(a + \delta a_b) = 3a^2 \quad (\text{VI.17})$$

Au premier ordre, elles se réduisent à :

$$\delta a_b + \delta a_d = \delta a_c \quad (\text{VI.18})$$

$$\delta a_b = \delta a_c \quad (\text{VI.19})$$

La longueur du film vertical n'est pas modifiée au cours de la déformation et les variations des côtés  $b$  et  $c$  sont identiques (figure VI.7). Les différentes longueurs peuvent donc être écrites sous la forme :

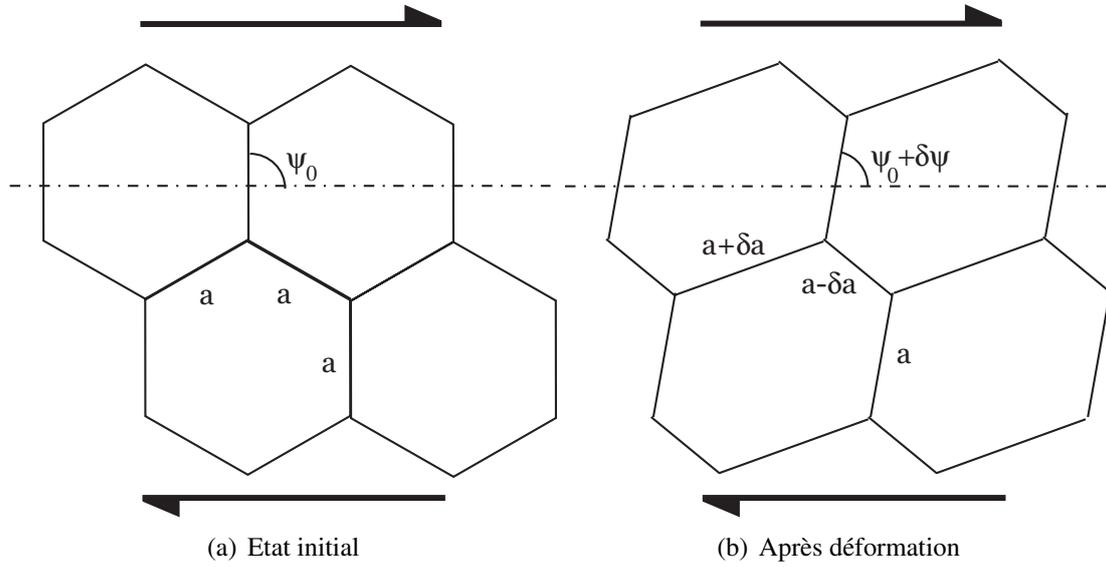


FIG. VI.7 – Evolution des longueurs dans le cadre du modèle de Princen lors de l'application d'une déformation de cisaillement. (a) Etat initial du réseau. (b) Après application d'une déformation de cisaillement, la longueur du film vertical reste inchangé au premier ordre tandis que les autres longueurs films sont variées d'une quantité  $\delta a$ .

$$b = a + \delta a \quad (\text{VI.20})$$

$$c = a - \delta a \quad (\text{VI.21})$$

$$d = a \quad (\text{VI.22})$$

En écrivant la longueur DC sous la forme :

$$\left(\frac{d^2}{4} + \frac{c^2}{4} + \frac{dc}{4}\right)^{\frac{1}{2}} = \frac{3a}{4\sin\alpha} \quad (\text{VI.23})$$

il est possible de relier l'angle  $\alpha$  à la variation de longueur  $\delta a$ , au premier ordre :

$$\sin\alpha = \frac{3}{2} \left(3 - 3\frac{\delta a}{a} + \left(\frac{\delta a}{a}\right)^2\right)^{-\frac{1}{2}} \approx \frac{\sqrt{3}}{2} \left(1 + \frac{1}{2}\frac{\delta a}{a}\right) \quad (\text{VI.24})$$

En utilisant le développement limité de  $\alpha$  autour de  $\alpha_0 = \pi/3$ ,  $\sin\alpha = \frac{\sqrt{3}}{2} + \frac{d\alpha}{2}$ , on obtient la relation entre  $d\alpha$  et  $da$ .

$$d\alpha = \frac{\sqrt{3}}{2} \frac{\delta a}{a} \quad (\text{VI.25})$$

### Expression de la contrainte

La contrainte peut être estimée en coupant fictivement la mousse par une droite horizontale (ligne alternée points-tirets sur la figure VI.7) et en calculant la contribution exercée sur cette

ligne par les films qui l'intersectent. Elle s'écrit autour de  $\psi_0 = \pi/2$  comme :

$$F = 2\gamma \cos\psi = -2\gamma\delta\psi \quad (\text{VI.26})$$

Pour obtenir la contrainte de cisaillement  $\sigma_{xy}$ , il faut diviser cette force par la longueur d'une maille  $a\sqrt{3}$ .

$$\sigma_{xy} = -\frac{2\gamma}{a\sqrt{3}}\delta\psi \quad (\text{VI.27})$$

### Expression de la déformation

La longueur de la maille étant égale à  $\frac{3a}{2}$ , la déformation de cisaillement  $\varepsilon = 2e_{xy}$  s'écrit en fonction du déplacement  $\Delta L$  du sommet de la maille (voir figure VI.6(b)) comme :

$$\varepsilon = \frac{2}{3} \frac{\Delta L}{a} \quad (\text{VI.28})$$

Cette déformation peut être reliée à la tangente de l'angle  $\alpha$  par la relation :

$$\tan\alpha = \frac{\frac{3a}{2}}{\frac{a\sqrt{3}}{2} - \Delta L} \approx \sqrt{3} + 3\varepsilon \quad (\text{VI.29})$$

En développant  $\tan\alpha$  autour de  $\alpha_0 = \pi/3$ , on en déduit la relation entre  $d\alpha$  et  $\varepsilon$  :

$$\delta\alpha = \frac{3}{4}\varepsilon \quad (\text{VI.30})$$

Pour relier la déformation à la variation de l'angle  $\psi$ , considérons le triangle CDE. On peut écrire grâce à la règle des sinus :

$$\frac{\sin\varphi}{\frac{c}{2}} = \frac{\sin\frac{2\pi}{3}}{\frac{3a}{4\sin\alpha}} \quad (\text{VI.31})$$

En utilisant les équations VI.24 , VI.21 et le développement limité de  $\sin(\alpha)$ , cette relation se réécrit sous la forme :

$$\sin\varphi = \frac{1}{2} - \frac{1}{2\sqrt{3}}\delta\alpha \quad (\text{VI.32})$$

En utilisant le développement de  $\sin\varphi$  autour de  $\varphi_0 = \pi/6$ , on obtient finalement :

$$\delta\psi = -\frac{2}{3}\delta\alpha = -\frac{\varepsilon}{2} \quad (\text{VI.33})$$

En injectant les relations VI.33 et VI.27 dans la définition du module de cisaillement, on trouve finalement que celui-ci s'exprime comme :

$$G_0 = \frac{1}{\sqrt{3}} \frac{\gamma}{a} \quad (\text{VI.34})$$

Le rayon moyen des bulles  $R$ , la fraction volumique de liquide  $\Phi_l$  et la longueur de la maille  $a$  sont reliés par la relation suivante [107]

$$\Phi_l = \frac{\pi R^2}{3a^2 \frac{\sqrt{3}}{2}} \quad (\text{VI.35})$$

de telle sorte que le module de cisaillement s'exprime en fonction de  $R$  et  $\Phi$  comme :

$$G_0 = \frac{3^{\frac{1}{4}}}{\sqrt{2\pi}} \frac{\gamma}{R} \Phi^{\frac{1}{2}} \approx 0,525 \frac{\gamma}{R} \Phi^{\frac{1}{2}} \quad (\text{VI.36})$$

### VI.3.b. Correction associée aux modules angulaires

Lorsque les propriétés dynamiques d'adhésion sont prises en compte, l'angle de contact formé entre les films n'est plus constant égal à  $120^\circ$ . Comme nous l'avons vu dans le chapitre III.3, il n'y a pas d'effet statique de tension de ligne dans le cas de mousses bidimensionnelles et la correction aux  $120^\circ$  est d'origine dynamique et liée aux extensions/compressions de films.

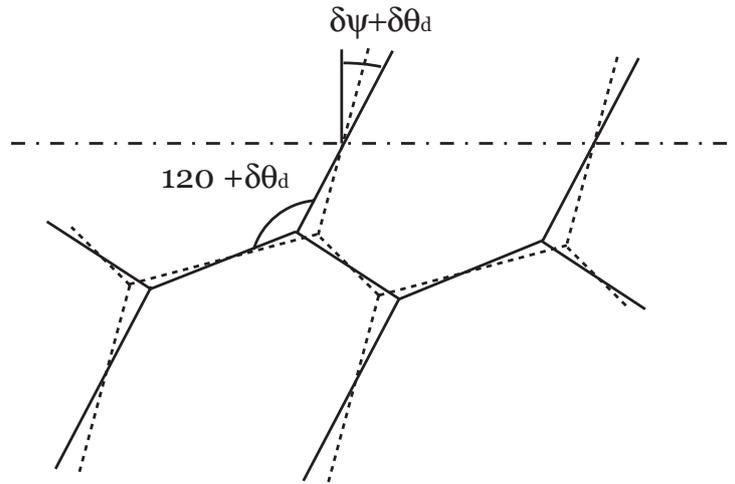


FIG. VI.8 – Modèle de Princen corrigé par un écart dynamique d'angle de contact.

La déviation par rapport à Princen est illustrée sur la figure VI.8.  $\delta\theta_d$  est définie comme l'accroissement d'angle induit par la modulation des longueurs des films au vertex. Par analogie avec l'expérience de double bulle, la variation d'angle  $\delta\theta_d(t)$  associée à une modulation sinusoïdale des longueurs  $\delta a(t)$  de pulsation  $\omega$  s'écrit :

$$\delta\theta = A^*(\omega) \frac{\delta a}{a} \quad (\text{VI.37})$$

où  $A^*$  est le module angulaire complexe. Notons que, comme dans le système de double bulle, la somme des variations de longueur des films autour du noeud considéré est bien nulle, ce qui permet cette analogie. Néanmoins, les variations ne sont pas identiques entre les deux films définissant le secteur angulaire et la symétrie axiale n'est donc pas vérifiée.

Considérons la longueur du film initialement vertical. On peut écrire :

$$a + \delta a_d = \frac{a}{\cos(\theta_d)} \approx a \left( 1 + \frac{1}{2} \delta\theta_d^2 \right) \quad (\text{VI.38})$$

Au premier ordre, on peut considérer que la longueur du film vertical n'est pas corrigée par cette variation d'angle. La contrainte s'écrit à présent :

$$\sigma_{xy} = -\frac{2\gamma}{a\sqrt{3}}(\delta\psi + \delta\theta_d) \quad (\text{VI.39})$$

et l'expression corrigée du module de cisaillement corrigée s'écrit alors :

$$G_P^* = \frac{\gamma}{\sqrt{3}a} \left( 1 - 2\frac{\delta\theta_d}{\varepsilon} \right) \quad (\text{VI.40})$$

En utilisant les relations VI.30 et VI.25 et en introduisant le module  $A^*$ , on en déduit :

$$G_P^* = G_0 \left[ 1 + \sqrt{3}A^* \right] \quad (\text{VI.41})$$

où  $G_0$  est le module de Princen défini par la relation VI.36.

### VI.3.c. Discussion

Nous allons maintenant confronter le modèle correctif présenté dans la section précédente aux résultats expérimentaux de rhéologie de mousses.

L'équation VI.41 fait apparaître une correction au module élastique calculé dans le cadre du modèle de Princen. Celle-ci est proportionnelle au module angulaire  $A^*$ . Le préfacteur  $\sqrt{3}$  obtenu dans l'équation VI.41 est lié à la géométrie particulière du modèle de Princen. Dans le cas général, il faut prendre en compte la polydispersité du réseau, qui modifie la distribution des longueurs de films. De plus, les conditions aux limites d'une mousse sont différentes de celles imposées dans notre expérience de double bulle. Ces deux considérations nous poussent à réécrire l'équation VI.41 sous la forme :

$$G_P^* = G_0 [1 + \alpha A^*] \quad (\text{VI.42})$$

où  $\alpha$  est un paramètre ajustable dépendant des propriétés de structure de la mousse.

Pour confronter ce modèle aux résultats expérimentaux, il nous faut prendre en compte un effet négligé dans l'approche de Princen à l'origine de remontée de  $G''$  lorsque la pulsation  $\omega$  tend vers 0 (cf figure VI.4). A basses fréquences, le mûrissement de la structure génère des réarrangements et est à l'origine d'une viscoélasticité à basse fréquence [108, 48].

Plusieurs travaux ont montré que ce phénomène peut être décrit par un modèle rhéologique de Maxwell [50, 109]. La déformation réelle de la mousse  $\varepsilon$  à contrainte imposée  $\sigma$  est calculée comme la somme de la déformation élastique de la structure  $\sigma/G_0$  et d'une déformation visqueuse associée aux réarrangements. Si on introduit une viscosité effective  $\eta_0$  caractéristique de ces réarrangements, le module de cisaillement s'écrit sous la forme :

$$G_M^* = \frac{G_0 i \eta_0 \omega}{G_0 + i \eta_0 \omega} \quad (\text{VI.43})$$

En prenant en compte le terme de modulation angulaire, l'expression généralisée du module complexe  $G^*$  s'écrit finalement :

$$G_{PM}^* = \frac{G_0 i \eta_0 \omega}{G_0 + i \eta_0 \omega} [1 + \alpha A^*] \quad (\text{VI.44})$$

Nous pouvons donc confronter ce modèle aux résultats de rhéologie présentés dans ce chapitre. Pour cela, nous allons utiliser les valeurs expérimentales du module  $A^*$  déterminées dans le chapitre IV. On peut alors ajuster les données de rhéologie avec l'équation VI.44 avec trois paramètres ajustables :  $G_0$ ,  $\eta_0$  et  $\alpha$ .

La figure VI.9 montre les évolutions des modules rhéologiques expérimentaux et ajustés par la fonction VI.44 en fonction de la pulsation d'excitation pour  $G_0 = 252 \text{ Pa}$ ,  $\eta_0 = 1,6 \cdot 10^4 \text{ Pa.s}$  et  $\alpha = 0,04$ . Les paramètres  $G_0$  et  $\eta_0$  sont évalués par le plateau de  $G'$  et la pente de  $G'$  en dessous de  $0,1 \text{ rad.s}^{-1}$ , tandis que la contribution des modules angulaires devient significative pour des pulsations supérieures à  $0,1 \text{ rad.s}^{-1}$ . Les courbes en trait plein et en pointillés correspondent aux évolutions des modules élastique et visqueux donnés par l'équation VI.43.

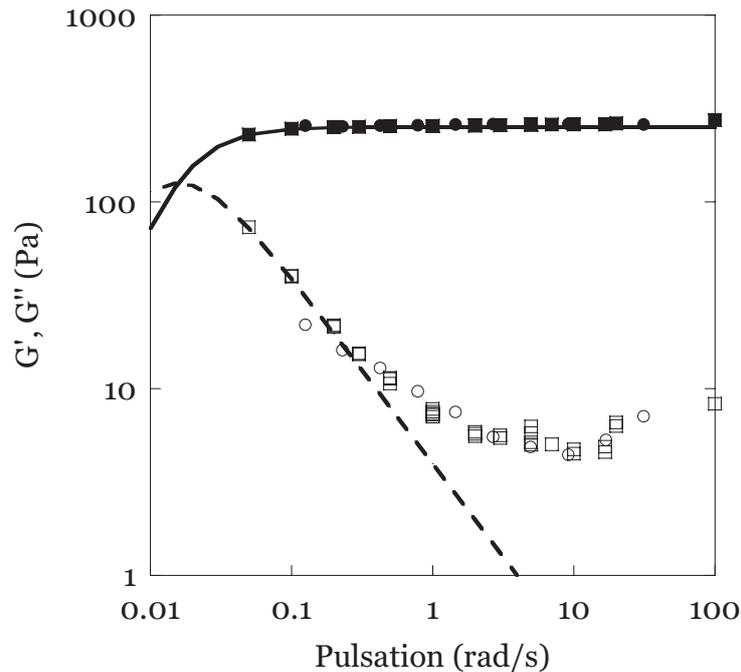


FIG. VI.9 – Superposition des modules rhéologiques  $G'$  (●) et  $G''$  (○) mesurés pour une mousse de TTAB+gly0,25 avec les modules  $G'_{PM}$  (■) et  $G''_{PM}$  (□). Ces derniers sont déterminés à partir de l'équation VI.44 et des données expérimentales de  $A'$  et  $A''$ , pour des valeurs d'ajustement de  $G_0 = 252 \text{ Pa}$ ,  $\eta_0 = 1,6 \cdot 10^4 \text{ Pa.s}$  et  $\alpha = 0,04$ . Les courbes en trait plein et en pointillés correspondent au comportement de Maxwell à basses fréquences décrit par l'équation VI.43 pour ces valeurs de  $G_0$  et  $\eta_0$ .

L'accord entre les données expérimentales est satisfaisant sur l'ensemble de la gamme de fréquences. Le module élastique est à peu près constant sur toute la gamme testée et prédit par le modèle de Princen, la correction angulaire restant faible pour cette composante. La viscosité  $\eta_0$  ajustée est de l'ordre de  $10^4 \text{ Pa.s}$ , en accord avec les valeurs déterminées pour des systèmes

équivalents [50]. La valeur du paramètre  $\alpha = 0,04$  correspondant au meilleur ajustement diffère cependant largement de la valeur de  $\sqrt{3}$  prédite par la correction du modèle de Princen.

En dessous de  $10 \text{ rad.s}^{-1}$ , le module de cisaillement visqueux mélange une contribution viscoélastique liée aux réarrangements et un phénomène à hautes fréquences. Au delà de  $10 \text{ rad.s}^{-1}$ , l'évolution de  $G''$  est essentiellement contrôlée par la réponse angulaire due à la modulation des longueurs de film. Les études de rhéologie linéaire menées par Gopal *et al.* [48] montrent une dépendance du module  $G^*$  en  $(i\omega)^{\frac{1}{2}}$  aux plus hautes fréquences. Cette dépendance est compatible avec les évolutions mesurées de  $A^*$  et renforce l'hypothèse de la rhéologie interfaciale comme source du comportement viscoélastique à hautes fréquences.

Notons cependant que les mesures rhéologiques constituent encore des résultats préliminaires à ce stade. Pour confirmer les évolutions obtenues, la reproductibilité des expériences devra être testée en faisant varier des paramètres tels que l'entrefer ainsi que la géométrie de l'expérience.

## Conclusion

Des mousses ont été produites à partir des solutions de TTAB dans un mélange eau/glycérol, dans des conditions relativement sèches ( $\Phi_l$  de l'ordre de 5%), avec des tailles de bulles de l'ordre de  $50\text{-}60 \mu\text{m}$ . Des expériences de rhéologie linéaire ont été réalisées sur ces systèmes en géométrie plan/plan. Dans la gamme de pulsations testée, le module élastique est constant, de l'ordre de  $300 \text{ Pa}$ , alors que le module visqueux décroît à basses fréquences puis croît à hautes fréquences avec un minimum correspondant à une pulsation de l'ordre de  $10 \text{ rad.s}^{-1}$ . Ces observations sont en accord avec les observations classiques de rhéologie linéaire de mousses 3D [2].

Pour comparer ces mesures rhéologiques aux données de double bulle, nous avons proposé une correction qualitative du modèle de Princen. La réponse du réseau est perturbée par l'ajout d'un terme angulaire dynamique et le module complexe de cisaillement  $G^*$  peut alors être exprimé simplement en fonction du module statique  $G_0$  et du module angulaire complexe  $A^*$ . Pour prendre en compte la réponse expérimentale aux basses fréquences, nous substituons à  $G_0$  une expression de type Maxwell.

L'ajustement des résultats de rhéologie par ce modèle utilisant les données expérimentales du chapitre IV montre un accord qualitatif sur la gamme de pulsations sondées. L'ordre de grandeur des termes à basses fréquences est compatible avec les résultats obtenus précédemment [50]. La superposition du module  $A^*$  permet de comprendre la transition entre ce régime et la remontée de  $G''$  au-delà de  $10 \text{ rad.s}^{-1}$ . De plus l'évolution aux plus hautes fréquences en  $\omega^{\frac{1}{2}}$  des termes élastique et visqueux est compatible avec la contribution du module angulaire  $A^*$ .

L'hypothèse de la contribution des films à la réponse rhéologique aux hautes fréquences semble donc confortée par cette comparaison de mesures mécaniques locales et globales. Pour confirmer ces prédictions, des systèmes devront néanmoins être trouvés permettant de moduler fortement les propriétés individuelles des films de savon. L'étude rhéologique de tels systèmes pourra alors apporter des éléments nouveaux sur les relations entre échelles microscopique et

macroscopique.

# Conclusion

Au cours de cette thèse, nous avons étudié les propriétés, statique et dynamique, d'adhésion entre deux bulles de savon. Pour cela, nous avons développé un dispositif expérimental permettant la mesure des caractéristiques géométriques d'un système de 2 bulles hémisphériques mises en contact.

- Dans une première partie, nous avons décrit le dispositif expérimental permettant de réaliser une telle situation de façon contrôlée. Après capture du profil d'adhésion par un dispositif optique, celui-ci est traité par un programme d'analyse d'images en utilisant les relations découlant de l'équilibre mécanique des interfaces. De cette étape d'analyse, sont extraits proprement deux paramètres caractéristiques de l'adhésion : le rayon de contact  $r_c$  et l'angle de contact  $\theta$ .
- Dans une deuxième partie, nous avons caractérisé la dynamique de mise en contact et les propriétés statiques d'adhésion à temps long. Lorsque deux bulles sont mises au contact, on observe une mise à l'équilibre du rayon de contact selon deux temps caractéristiques. Le premier correspond à la formation rapide du film central et le second est associé au phénomène de drainage du liquide du film vers le bord de Plateau. Aux temps longs, on observe une décroissance lente du rayon de contact qu'on peut attribuer à la diffusion du gaz de l'intérieur vers l'extérieur de la bulle. L'angle de contact, quant à lui, suit une croissance initiale comparable à celle du rayon de contact puis se stabilise à une valeur d'équilibre qui diffère systématiquement de la valeur de  $120^\circ$ , prédite par la loi de Plateau [10]. La déviation observée est en accord quantitatif avec les modèles de tension de ligne formulés pour la décoration d'une ligne triple par un bord de Plateau.
- Dans une troisième partie, nous étudions la réponse de l'angle de contact au déplacement de la distance entre les supports des deux bulles. A vitesse de déplacement constante, on observe une augmentation de l'angle de contact avec le temps. Lorsque la déformation est stoppée, cet angle relaxe vers sa valeur d'équilibre avec un temps caractéristique de l'ordre de quelques secondes. Pour mieux caractériser cette réponse angulaire dynamique, la distance entre bulles est modulée sinusoidalement et les variations du rayon et de l'angle de contact sont extraits par transformée de Fourier. On observe une réponse linéaire des amplitudes de variation de l'angle de contact  $\Delta\theta$  avec l'amplitude de variation relative du rayon de contact  $\frac{\Delta r_c}{r_{c0}}$ . Ceci nous permet de définir deux modules angulaires,  $A'$  et  $A''$  par analogie avec les modules rhéologiques des films et des mousses. L'évolution de ces modules avec la fréquence de sollicitation montre un comportement viscoélastique que l'on peut relier à la réponse rhéologique des films de savon. Après avoir caractérisé

les modules dilatationnels d'élasticité  $E'$  et  $E''$  par la méthode de la bulle oscillante, nous avons construit un modèle reliant les caractéristiques des films au modules angulaires. Ce modèle prévoit l'existence de deux régimes limites : le premier correspond à des monocouches glissant les unes sur les autres et le second prévoit la réponse de trois films indépendants. Les données expérimentales sont bien encadrées par ces régimes limites mais ne peuvent être décrits par ce modèle intermédiaire simple.

- Dans une quatrième partie, nous étudions l'effet des paramètres physiques de la phase liquide sur les propriétés d'adhésion. Après avoir constaté la faible influence de la fraction liquide du bord de Plateau sur les modules angulaires, nous avons modulé les viscosités volumiques et surfaciques de la solution. L'ajout de glycérol semble se traduire par un décalage fréquentiel directement associé à la modification de la viscosité de la solution. Cependant, cet ajout modifie également les propriétés rhéologiques de surface de telle sorte qu'il n'est pas possible de conclure sur l'origine de ce décalage spectral. L'utilisation de dodécanol montre cependant que la viscosité de cisaillement a une influence faible, voire négligeable, sur les caractéristiques spectrales de la réponse angulaires. Enfin les processus de complexation polymère/tensioactif conduisent à un accroissement lent des modules élastique et visqueux avec l'âge du système de double bulle.
- Dans une dernière partie, nous comparons les résultats obtenus à l'échelle d'une double bulle au comportement mécanique d'une mousse de la même solution. Des mousses sont réalisées à partir des solutions de TTAB caractérisées par l'expérience d'adhésion de bulles. Les expériences de rhéologie linéaire menées sur ces systèmes montrent une élasticité constante sur toute la gamme de fréquences testées et une partie visqueuse décroissante à basse fréquence puis croissante à haute fréquence passant par un minimum autour d'une pulsation de  $1 \text{ rad.s}^{-1}$ . Théoriquement, le calcul d'élasticité des mousses dans le cadre du modèle bidimensionnel de Princen peut être perturbé par les effets de rhéologie interfaciale. Le module de cisaillement corrigé par cette contribution fait apparaître une contribution du module angulaire d'adhésion  $A^*$ . La réponse expérimentale aux basses fréquences est prise en compte en substituant le terme constant d'élasticité par une expression de type Maxwell. L'ajustement des données mécaniques par cette expression est satisfaisant sur la gamme de fréquences étudiées. Ces résultats préliminaires confortent l'hypothèse de la contribution des propriétés interfaciales à la réponse rhéologiques des mousses macroscopiques.

Les assemblages de films de savon qui constituent les mousses permettent des transferts de molécules tensioactives entre interfaces voisines qui rendent la rhéologie globale plus complexe que la somme des réponse individuelles des films de savon. Cette difficulté est directement mise en évidence par ces expériences d'adhésion dynamiques qui ne peuvent être directement déduites de mesures réalisées sur des films individuels. Le rôle des propriétés rhéologiques de surface ont fait l'objet de travaux théoriques [8]. Expérimentalement, il existe peu de tentatives de confrontation directes entre mesures locales et globales. Le montage expérimental proposé dans ce travail constitue une première avancée dans cette direction en offrant une géométrie intermédiaire entre le film individuel et la mousse macroscopique.

Une expression explicite du couplage entre la réponse macroscopique de mousses et les propriétés rhéologiques de structure intermédiaire nécessite une description simplifiée du réseau de films. Nous nous sommes limités au modèle le plus simple d'une mousse bidimensionnelle hexagonale. Des tentatives de description plus réalistes ont été proposées [9, 110]. Il n'est pas clair cependant qu'elles puissent de manière significative améliorer la compréhension physique de ces processus. En effet, les mousses réelles présentent des distributions statistiques de tailles de films très larges dont il est difficile de rendre compte dans un modèle analytique. L'approche la plus réaliste consiste donc à comparer des systèmes présentant des propriétés physico-chimiques suffisamment distinctes se traduisant par des comportements rhéologiques distincts à structure équivalente (taille des bulles, fraction liquide, distribution statistique) afin de découpler les effets structurels des effets de rhéologie microscopique. C'est cette approche qui nous a conduit dans le chapitre V à explorer plusieurs additifs connus pour leur capacité à moduler les propriétés surfaciques et volumiques des films de savon. Cependant, ces variations restent à ce stade trop minimales pour permettre de façon conclusive de mettre en évidence des spectres fréquentiels distincts.

Outre cette approche physico-chimique il serait également utile de pouvoir explorer des gammes de fréquences plus larges afin de mieux découpler, dans le cadre de la rhéologie des mousses les propriétés viscoélastiques induites par le mûrissement à celles directement associées aux modulations des propriétés interfaciales. Cette extension de la gamme des fréquences suppose des modifications importantes du montage pour permettre à la fois une sollicitation rapide du système de double bulle et un système de prise d'images très rapide.



# Annexe A

## Modèle de Lucassen

Nous reprenons dans cet annexe les étapes du calcul de Lucassen *et al.* [28], réexplicités par Miller *et al.* [6], permettant d'aboutir à l'expression des modules dilationnels de surface. Une interface entre une solution binaire eau/tensioactifs en dessous de la *cmc* et l'air est soumise à une variation sinusoïdale de son aire. L'hypothèse principale de ce modèle est la limitation de l'élasticité par la diffusion des surfactants du volume vers l'interface. On fixe l'axe  $z$  comme représenté sur la figure A.1.

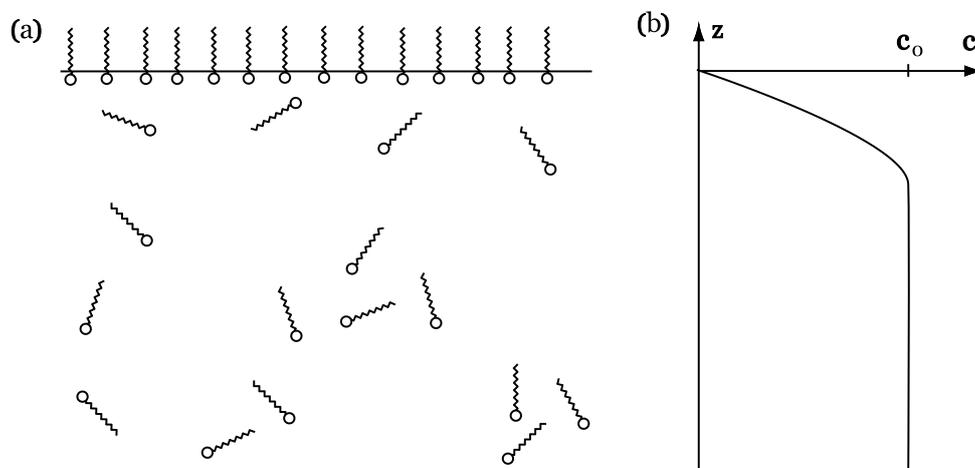


FIG. A.1 – (a) Structure schématique d'une interface eau-air en équilibre avec la solution liquide. (b) La concentration en tensioactif est nulle à l'interface et croît sur une distance caractéristique jusqu'à atteindre la valeur  $c_0$  en volume. Dans l'hypothèse de Lucassen, ce profil de concentration peut être décrit par une équation de diffusion.

On considère dans la suite des calculs une invariance de la surface selon le dimension  $x$  et  $y$ . La variation du nombre de tensioactifs à la surface n'est donc modifiée que par le flux de tensioactifs venant du volume et s'adsorbant. La conservation de la masse appliquée aux tensioactifs à la surface peut s'écrire sous la forme :

$$\frac{dN}{dt} = D \frac{\partial c(z,t)}{\partial z} (z=0) \quad (\text{A.1})$$

On considère ici l'élasticité dilatationnelle définie par la relation :

$$E^* = \frac{d\gamma}{d\ln S} \quad (\text{A.2})$$

Cette expression peut être réécrite sous la forme :

$$E^* = -E_0 \frac{d\ln\Gamma}{d\ln S} \quad (\text{A.3})$$

où  $E_0 = -\frac{d\gamma}{d\ln\Gamma}$  correspond à l'élasticité limite d'une monocouche de tensioactifs insolubles.

On cherche à exprimer le terme  $\frac{d\ln\Gamma}{d\ln S}$  en utilisant l'équation A.1. L'excès interfacial  $\Gamma$  est relié au nombre de tensioactifs  $N$  et à l'aire de la surface  $S$  par  $N = \Gamma S$ . On obtient donc

$$\frac{1}{S} \frac{d(\Gamma S)}{dt} = \frac{d\Gamma}{dt} + \Gamma \frac{d\ln S}{dt} \quad (\text{A.4})$$

$$= \frac{d\Gamma}{dt} \left(1 + \frac{d\ln S}{d\ln\Gamma}\right) \quad (\text{A.5})$$

soit,

$$\left(1 + \frac{d\ln S}{d\ln\Gamma}\right) = D \frac{\frac{\partial c}{\partial z}}{\frac{d\Gamma}{dt}} \quad (\text{A.6})$$

En réécrivant  $\frac{d\Gamma}{dt}$  sous la forme  $\frac{d\Gamma}{dc} \frac{\partial c}{\partial t}$ , on obtient :

$$\frac{d\ln\Gamma}{d\ln S} = - \left[ 1 - D \frac{\frac{\partial c}{\partial z}}{\frac{d(\Gamma)}{dc} \frac{\partial c}{\partial t}} \right]^{-1} \quad (\text{A.7})$$

Dans le cas d'une oscillation périodique de la surface,  $S(t) = S_0 + \Delta S e^{i\omega t}$ , on cherche une solution de la concentration sous la forme :

$$c(z, t) = c_0 + \Delta c e^{\alpha z} e^{i\omega t} \quad (\text{A.8})$$

Cette écriture nous permet d'écrire les dérivées partielles de la concentration par rapport aux coordonnées  $z$  et  $t$ .

$$\frac{\partial c}{\partial z} = \alpha \Delta c e^{\alpha z} e^{i\omega t} \quad (\text{A.9})$$

$$\frac{\partial c}{\partial t} = i\omega \Delta c e^{\alpha z} e^{i\omega t} \quad (\text{A.10})$$

L'hypothèse de base de ce modèle est de considérer la diffusion des tensioactifs du volume vers l'interface. La concentration  $c(z, t)$  obéit donc à une loi de diffusion de type Fick :

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial z^2} \quad (\text{A.11})$$

où  $D$  est le coefficient de diffusion volumique des tensioactifs en solution.

La combinaison des équations A.8, A.9, A.10 et A.11 nous donne une expression du coefficient  $\alpha$  dépendant de la pulsation  $\omega$  et du coefficient de diffusion volumique  $D$ .

$$\alpha = -\sqrt{\frac{i\omega}{D}} \quad (\text{A.12})$$

En réutilisant cette expression dans l'expression A.7, on obtient au final :

$$E^* = -E_0 \left[ 1 + D \frac{\sqrt{\frac{i\omega}{D}}}{i\omega \frac{d\Gamma}{dc}} \right]^{-1} \quad (\text{A.13})$$

$$E^* = E_0 \frac{i\omega \frac{d\Gamma}{dc}}{i\omega \frac{d\Gamma}{dc} + \sqrt{iD\omega}} \quad (\text{A.14})$$

On peut alors faire apparaître le terme réduit  $\Omega = \frac{dc}{d\Gamma} \sqrt{\frac{D}{2\omega}}$ . Ce terme adimensionné rend compte de la compétition entre les variations de concentration à l'interface due à la modulation de surface et les échanges de tensioactifs par diffusion.

$$E^* = E_0 \frac{\sqrt{i}}{\sqrt{i + \Omega\sqrt{2}}} \quad (\text{A.15})$$

Finalement, grâce à l'égalité  $\sqrt{i} = \frac{\sqrt{2}}{2}(1 + i)$ , on arrive à l'expression du module complexe d'élasticité dilatationnelle :

$$E^* = E_0 \frac{1 + \Omega + i\Omega}{1 + 2\Omega + 2\Omega^2} \quad (\text{A.16})$$



# **Annexe B**

## **Article**

Dans cette annexe se trouve l'article accepté par the European Physical Journal E et intitulé "Statics and dynamics of adhesion between two soap bubbles".

Cet article reprend les principales notions exposées dans les chapitres III et IV : l'effet statique de tension de ligne au niveau de la ligne triple, le comportement viscoélastique du module angulaire d'une double bulle et l'interprétation microscopique fondée sur la rhéologie des films.

EPJ manuscript No.  
(will be inserted by the editor)

## Statics and dynamics of adhesion between two soap bubbles

S. Besson, G. Debrégeas

Laboratoire de Physique Statistique, CNRS UMR 8550,  
24, rue Lhomond, 75231 Paris Cedex 05, France

August 16, 2007

**Abstract** An original set-up is used to study the adhesive properties of two hemispherical soap bubbles put into contact. The contact angle at the line connecting the three films is extracted by image analysis of the bubbles profiles. After the initial contact, the angle rapidly reaches a static value slightly larger than the standard  $120^\circ$  angle expected from Plateau rule. This deviation is consistent with previous experimental and theoretical studies: it can be quantitatively predicted by taking into account the finite size of the Plateau border (the liquid volume trapped at the vertex) in the free energy minimization. The visco-elastic adhesion properties of the bubbles are further explored by measuring the deviation  $\Delta\theta_d(t)$  of the contact angle from the static value as the distance between the two bubbles supports is sinusoidally modulated. It is found to linearly increase with  $\Delta r_c/r_c$  where  $r_c$  is the radius of the central film and  $\Delta r_c$  the amplitude of modulation of this length induced by the displacement of the supports. The in-phase and out-of-phase components of  $\Delta\theta_d(t)$  with the imposed modulation frequency are systematically probed, which reveals a transition from a viscous to an elastic response of the system with a crossover pulsation of the order  $1\text{rad.s}^{-1}$ . Independent interfacial rheological measurements, obtained from an oscillating bubble experiment, allow us to develop a model of dynamic adhesion which is confronted to our experimental results. The relevance of such adhesive dynamic properties to the rheology of foams is briefly discussed using a perturbative approach to the Princen 2D model of foams.

**PACS.** 47.55.D- Drops and bubbles – 47.55.dk Surfactant effects – 83.80.Iz Emulsions and foams

### 1 Introduction

Liquid foams are concentrated dispersions of gas bubbles in a liquid matrix. Their mechanical properties have been the focus of a number of studies in the recent past [1, 2, 3]. Liquid foams exhibit quasi-elastic behavior up to a finite yield stress or strain beyond which they flow like shear-thinning viscous fluids. Most of the elastic response originates from the variation of the total film area induced by an applied shear. The resulting shear modulus scales as  $\mu = 2\gamma/R$  where  $2\gamma$  is the surface tension of the soap film, and  $R$  the average radius of the bubbles. The dissipation is controlled, in major part, by irreversible rearrangements of the bubbles (T1 events).

Other mechanisms of energy storage and dissipation however contribute to the viscoelastic moduli of the foam. They have been thoroughly discussed theoretically [4, 5]. One is associated with the interfacial viscoelasticity of the soap films, which can be independently measured using a wide range of experimental techniques (oscillating barriers [6, 7], thin-film interfaces [8], oscillating bubble/drop [9, 10, 11]). They all consist in submitting a single mono- or bi-layer to an oscillating stretching while measuring the evolution of the surface tension. The second source of dissipation takes place in the Plateau borders, the region of the foam where the films meet and where most of the liquid content is trapped. As the foam is strained, the Plateau borders move relatively to the soap films to which they are connected, inducing dissipative viscous flows. This

viscous drag force has been extensively studied but only in a situation where the Plateau border is in contact with a solid surface [12, 13, 14, 15].

Relating these local measurements (interfacial rheology and Plateau border viscous drag force) to the global rheology of the foams is tricky. First, it is difficult to actually separate the different modes of dissipation. In a real foam, Ostwald ripening (the disproportionation of bubbles induced by gas diffusion through the films) induce T1 events even in the absence of an imposed strain. Second, due to the many modes of accessible deformation, the motion of the vertices in a foam under simple strain is not affine. Describing their trajectory becomes extremely difficult when the foam is polydisperse.

Beyond these issues, one can also question the relevance of measurements performed with an isolated film to describe the behavior of a macroscopic foam. In all the techniques currently used to estimate the rheological properties of the films, the surfactant layers are confined by solid barriers. In contrast, films in a real foam are bounded by fluid Plateau borders which may allow the transfer of surfactants from one side to another. In the case of Plateau borders viscous drag, the situation is even worst: the resistance to motion is measured by dragging a Plateau border along a solid wall, which imposes a very different hydrodynamic boundary to the flow by comparison with a self supported Plateau border.

One attempt to extract information about local dissipation within a macroscopic foam has been recently proposed by Du-

rand and Stone [16]. They optically studied the dynamic of T1 events in a confined 2D foam (a monolayer of bubbles squeezed between two solid plates) and were able to relate the duration of the plastic process with intrinsic rheological properties of the soap films. This experiment enables the authors to study plastic processes *in situ*, although it is limited to a confined geometry. But the use of T1 events as the deformation mechanism does not allow one to modulate in a controlled way the dynamics of local deformation of the set of bubbles (although this might actually be feasible with minor modification of the authors' experimental procedure).

In this article, we propose a new approach to study local elastic and dissipative processes in a configuration more directly amenable to 3D foams. Two hemispherical bubbles are put into contact and their relative distance is modulated at various frequencies. In this configuration, the central film separating the two bubbles is bounded by a self-supported Plateau border whose radius oscillates with the distance between the two bubbles supports. We focus on angular measurements at the contact line which provide most of the relevant information concerning the elastic and dissipation processes.

The article is organized as follows. In part 2, the experimental set-up, the optical measurements and image analysis procedure are detailed. The static results of contact angle measurements are presented in part 3, together with data obtained from a numerical simulation. Part 4 focuses on dynamic properties of adhesion and also presents the results of standard rheological interfacial measurements performed on single films using the same soap solution. These results are discussed in part 5: a microscopic model, which describes the transport of surfactant molecules between the interfaces and the bulk as well as between adjacent interfaces, is developed. Its prediction in terms of angular moduli is confronted to the experimental measurements. In part 6, the consequence of this angular response for the rheology of foams is discussed within the scope of the Princen 2D hexagonal model [17]. Conclusion and perspectives are drawn in part 7.

## 2 Experiments

An hemispherical bubble is formed by blowing air at the cone-shaped end of a stainless steel tube, of external radius  $R = 7\text{mm}$ , filled with a soap solution (figure 1). The liquid in the tube is connected through a porous disk (Duran, diameter 2.8mm, height 5mm) to a reservoir. Once the bubble is formed, the reservoir is lowered a few centimeters to impose a small negative pressure difference between the liquid and gas phases. The disk porosity is fine enough (poresize 10-16 $\mu\text{m}$ ) to prevent the bubble from being sucked down. The entire device is enclosed in a glass cell ( $40 \times 40 \times 40\text{cm}$ ) to limit evaporation and increase the bubbles lifetime. In all the experiments, the soap solution is made of tetramethyltetradecylammonium bromide (TTAB purchased from Sigma-Aldrich) 3g/L in a water/glycerol mixture (volume ratio of 75/25).

This device is used in two types of experiments. In single bubble experiments, a section of the air tube is squeezed between two plates whose separation can be sinusoidally modulated using a DC motor (Newport, LTA-HS). A pressure sensor (Validyne, DP103) allows us to simultaneously monitor the

pressure drop between the inside and outside of the bubble. In the double bubble setup, a similar device is placed on top of the first one (figure 1) and their axis are carefully aligned. The top device is mounted on a vertical displacement stage attached to the DC motor.

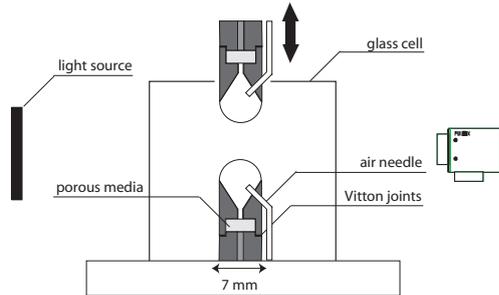


Figure 1. Schematic of the experimental double bubble device.

The set-up is illuminated by a diffusive light source (Schott, Backlight). The shadow image of the bubbles is captured on a CCD-camera equipped with a telecentric objective (Navitar, 6X) to allow accurate angular and length measurements. Depending on the studied frequency, two cameras are used: a Pulnix TM-1320 CL and a Mikrotron MC1310 with frame rates up to 15 frames/s and 240 frames/s respectively. Image capture is synchronized with the motor motion and pressure recording. The bubbles profiles are extracted by image analysis with a sub-pixel resolution using the software IDL (see figure 2(c)). The symmetry axis is determined and defines the cylindrical coordinates  $(r, z)$ . For both bubbles, the profiles  $r(z)$  are fitted to the Young-Laplace equation which relates the local curvature  $\frac{1}{R'} + \frac{1}{R''}$  to the pressure drop  $\Delta P$  across the film:

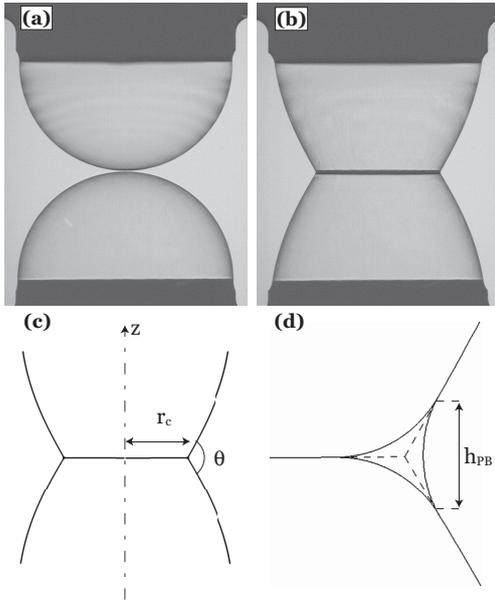
$$\Delta P = 2\gamma \left( \frac{1}{R'} + \frac{1}{R''} \right) \quad (1)$$

The profile equation  $r(z)$  thus obeys the differential equation:

$$\frac{r(z)}{\sqrt{1 + r'(z)^2}} = \frac{\Delta P}{4\gamma} r(z)^2 + \lambda \quad (2)$$

where  $2\gamma$  is the surface tension of the soap film; the parameter  $\lambda$  results from the integration of equation (1) and is set by the boundary conditions. For each bubble, the set of parameters  $\left( \frac{\Delta P}{4\gamma}, \lambda \right)$  is extracted from the best fit of the region of the profiles outside the Plateau border. The prolongations of the reconstructed profiles intersect in the Plateau border and define a contact radius  $r_c$  and a contact angle  $\theta$  as shown in figure 2(c). Similarly, the three interfaces which delimit the Plateau border obey the same equation (2) with the term  $\frac{\Delta P}{4\gamma}$  replaced by  $\frac{\Delta P}{2\gamma}$  since these are single air/water interfaces. Here  $\Delta P$  corresponds to the pressure difference between the liquid in the Plateau border and the gas phase (bubble or atmosphere).

By fitting the external profile, we extract the set of parameters  $(\frac{\Delta P}{2\gamma}, \lambda_l)$  and reconstruct the Plateau border (see figure 2(d)).

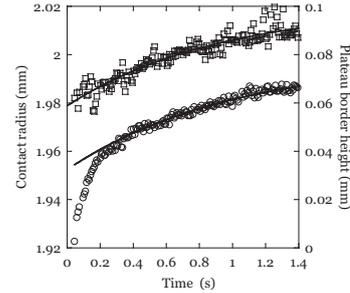


**Figure 2.** Images of a double bubble static adhesion experiment (a) before contact and (b) just after contact. Results of the image analysis: (c) external profiles fitted by the Young-Laplace equation from which the central film radius  $r_c$  and contact angle  $\theta$  are extracted, (d) reconstructed Plateau border. The height  $h_{PB}$  is defined as the distance between the top and bottom intersection points of the Plateau border interfaces.

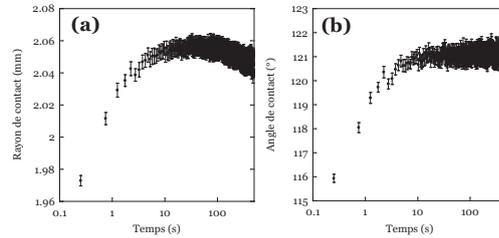
### 3 Dynamics of first contact and static equilibrium angle

Two bubbles are brought into contact at vanishing low speed. Time 0 is defined by the recording time of image of the first contact. The time evolution of the central film radius  $r_c$  and contact angle  $\theta$  at short times are shown on figure 3. It exhibits a transient of a few seconds during which both parameters significantly vary. The first  $\sim 0.1$ s corresponds to the rapid formation of the central film: only the end of this phase can be captured even with the fast camera. During the next few seconds, the radius and contact angle keep increasing. This second stage is associated with the capillary drainage of the freshly formed film toward the Plateau border which allows pressure equilibration within the liquid phase. This process can be monitored by measuring the evolution of the Plateau border height  $h_{PB}$  (see figure 2(d) for its definition) which appears to evolve with the

same characteristic time as the contact radius (figure 3). For  $t \gtrsim 10$ s, the system is equilibrated but a slow decay of  $r_c$  is still observable due to gas diffusion through the films (figure 4). This process does not affect the value of the contact angle  $\theta$  which remains constant until the bubbles break up (after a few minutes).



**Figure 3.** Short-times evolution of the contact radius (circles) and the Plateau border height (squares) as a function of time for two contacting bubbles. During the first 0.2s, the fast rise of the contact radius corresponds to the initial growth of the central film. After 0.2s, the evolution of the contact radius is to be compared to the one of the Plateau border height. Both series of measurements are adjusted by rising exponential fits of the type  $x_0 + \Delta x(1 - e^{-t/\tau})$  (solid lines) and highlight a characteristic time  $\tau$  of the order of 1s.



**Figure 4.** Long-times evolution of (a) the contact angle and (b) the contact radius as a function of the time during a contacting bubbles experiment. After an initial growth, both series reach constant values, the contact angle value being slightly higher than the predicted  $120^\circ$  from the Plateau rule. The decay of the contact radius after 60s is attributed to the gas diffusion outside the bubble. The experiment ends up when one of the two bubbles break.

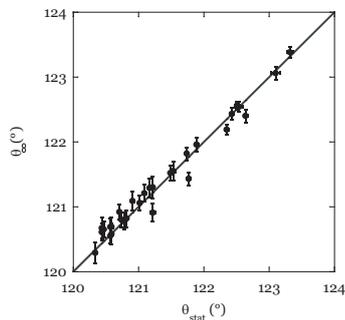
We define  $\theta_\infty$  as the value of the contact angle for time  $t > 10$ s. For all experiments,  $\theta_\infty$  is found to be larger than  $120^\circ$ , the value predicted by Plateau rule [18]. Such a deviation has been previously observed in various experiments [19,20,21]. In the last reference, similar measurements were performed on a single catenoid separated by a soap film. The contact angle between both catenoidal films was found to grow linearly with

the ratio  $\frac{r_{PB}}{r_c}$  where  $r_{PB}$  is the Plateau border curvature radius and  $r_c$  the central film radius.

This deviation can be qualitatively understood by first considering an infinitely dry foam. In this case, the force equilibrium at the contact line imposes the three films to meet at  $120^\circ$ . Decorating the line with a Plateau border reduces the total area of the films by a quantity  $2S_{dry} - S_{PB}$  [22] which is a (negative) decreasing function of the Plateau border volume. The presence of a Plateau border is thus associated with a negative line tension. In the specific case of the double bubble, this effect has been described by Fortes and Teixeira [23]. They predict a contact angle in the presence of Plateau border given by:

$$\theta_{stat} = 120 + \frac{180}{\pi} \frac{1}{4\pi r_c^2 \sqrt{3}} (2S_{dry} - S_{PB}) \quad (3)$$

In order to test this expression, several contacting bubbles experiments are performed with different values of contact radius and Plateau border height. When the top bubble is initially formed, a liquid droplet is suspended at its apex. After contact, part of this liquid gathers in the Plateau border but a fraction of it flows down the lower bubble. If one separates the two bubbles then brings them into contact again, part of the liquid is further eliminated. The Plateau border size can thus be varied by applying successive contacts and separations of the bubbles. For each experiment, the final value of the contact angle as well as  $S_{dry} - S_{PB}$  are measured. Figure 5 shows the measured angle  $\theta_{stat}$  as a function of the prediction of equation (3).

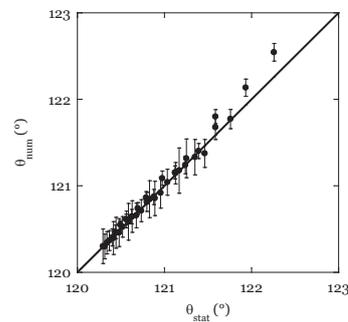


**Figure 5.** Experimental static contact angle  $\theta_\infty$  as a function of the angle predicted by Fortes law  $\theta_{stat}$  (equation 3) for various values of the radius  $r_c$  and the Plateau border volume. Each data point corresponds to the average of angular measurements performed after 10s of contact.

It should be noticed that this model ignores disjoining pressure effects such as those reported in references [24,25]. Although gravity drainage tends to decrease the films thickness, this process is largely slowed in our experiment by the presence of glycerol in the solution. The thickness of the films have not been measured, but in all experiments, the films diffuse light which indicates that their thickness is larger than  $\sim 1 \mu\text{m}$ . In this range, disjoining pressure are negligible. Consistently,

we do not observed any evolution of the contact angle with time beyond  $\sim 10$  s after initial contact.

This result was independently confirmed by simulations of the double bubble experiment carried out using Surface Evolver [26]. This software allows one to calculate minimal surface configurations under a given set of conditions. Two contacting bubbles of fixed volume are generated with different volumes of the Plateau border. After several minimization cycles, the equilibrated configuration is treated the same way as for the experiments. Figure 6 shows the numerical contact angle versus the predicted contact angle value for various Plateau border volumes.



**Figure 6.** Numerical contact angle  $\theta_{num}$  obtained from Surface Evolver simulations as a function of the angle predicted by Fortes law  $\theta_{stat}$  (equation 3) for various values of the imposed Plateau border volume.

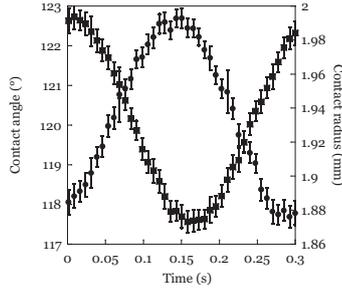
The agreement of the experimental and numerical results with Fortes and Teixeira's model validates the decoration law for the double bubble. It also demonstrates the accuracy of the angle measurement procedure. In the rest of the article, expression 3 will be used in order to calculate, at any moment, the equilibrium contact angle  $\theta_{stat}(t)$ . This reference angle will be subtracted from the measured angle in order to extract the dynamic deviation  $\Delta\theta_d = \theta(t) - \theta_{stat}(t)$ .

#### 4 Dynamics of adhesion

In order to probe the dynamic response of the contact angle, a sinusoidal displacement of the upper tube is applied at controlled pulsations in the range  $0.01\text{-}20 \text{ rad}\cdot\text{s}^{-1}$ . The double bubble system is prepared as previously described. All experiments are performed with a contact radius  $r_c \approx 2\text{mm}$  and a Plateau border height  $h_{PB} \approx 0.2\text{mm} \ll r_c$ . Figure 7 shows the typical time evolution of  $r_c(t)$  and  $\theta(t)$ . The corrected contact angle,  $\theta_{stat}(t)$  calculated from equation 3, varies between  $120.50^\circ$  and  $120.56^\circ$ . Therefore, the main contribution to the observed oscillation of  $\theta(t)$  is due to dynamic effects. The evolution of these two parameters are decomposed as:

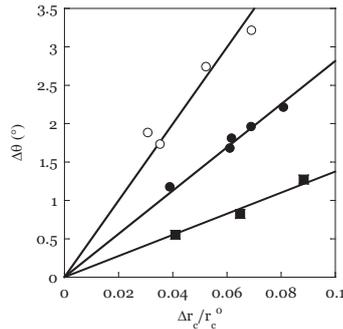
$$r_c(t) = r_{c0} + \Delta r_c(\omega) \cos(\omega t) \quad (4)$$

$$\Delta \theta_d(t) = \Delta \theta(\omega) \cos(\omega t + \phi(\omega)) \quad (5)$$



**Figure 7.** Evolution of the contact radius (squares) and the contact angle (circles) as a function of the time over an oscillating period for an oscillating amplitude of 0.2mm at a pulsation of  $20\text{rad.s}^{-1}$ . The error bars are calculated from the uncertainties on the fitting parameters (equation 2). Typical standard deviations are equal to  $7\mu\text{m}$  for the contact radius and  $0.2^\circ$  for the contact angle.

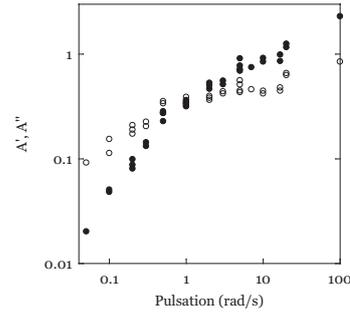
It should be noted that  $r_{c0}$  is not strictly constant : it slightly decreases as a consequence of the gas diffusion (figure 4(b)). To precisely measure  $r_c(\omega)$ ,  $\Delta\theta(\omega)$  and  $\phi(\omega)$ ,  $r_c(t)$  and  $\Delta\theta_d(t)$  are therefore filtered to extract the Fourier component associated with the imposed frequency. Figure 8 shows the dependence of  $\Delta\theta$  with  $\Delta r_c/r_{c0}$  for three different oscillation frequencies. It shows that the contact angle response is linear with the imposed solicitation. This allows one to define two moduli associated with the in-phase and out-of-phase responses of the contact angle to the modulation of the contact radius:



**Figure 8.** Linearity of the amplitude of the dynamic angle deviation with the amplitude of the normalized contact radius variations at different frequencies. Squares:  $0.2\text{rad.s}^{-1}$ . Circles:  $1\text{rad.s}^{-1}$ . Diamonds:  $5\text{rad.s}^{-1}$ .

$$A'(\omega) = -\frac{\Delta\theta(\omega)}{\Delta r_c(\omega)} r_{c0} \cos(\phi(\omega)) \quad (6)$$

$$A''(\omega) = -\frac{\Delta\theta(\omega)}{\Delta r_c(\omega)} r_{c0} \sin(\phi(\omega)) \quad (7)$$



**Figure 9.** Evolution of the angular elastic and viscous moduli, estimated from equation (6) and (7), with the frequency of the oscillation. Closed circles: elastic modulus. Open circles: loss modulus.

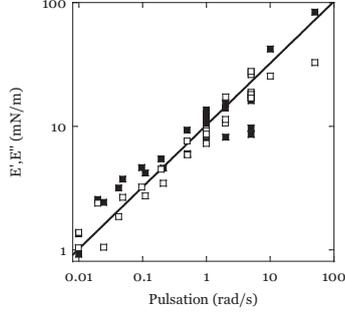
Figure 9 shows the evolution of  $A'$  and  $A''$  as the pulsation  $\omega$  is varied over 3 decades. It reveals a transition from a viscous regime at low frequency to an elastic regime at high frequency, with a crossover around  $1\text{rad.s}^{-1}$ .

The existence of an in-phase component of the dynamic angle signal cannot be accounted for by dissipation in the Plateau border alone. In contrast, it can be understood by considering the viscoelastic behavior of the soap films [27, 16]. As the distance between the bubbles are modulated, the films area varies which in turn induces a variation of their surface tension. In Gibbs approach, the surface tension  $\gamma(t)$  associated with a sinusoidal modulation of the film surface area  $S(t) = S^0 + \Delta S \cos(\omega t)$  is written, in the limit  $\Delta S/S^0 \approx 0$ :

$$\gamma(t) = \gamma_0 + E'(\omega) \frac{\Delta S}{S_0} \cos(\omega t) + E''(\omega) \frac{\Delta S}{S_0} \sin(\omega t) \quad (8)$$

where  $E^*(\omega) = E'(\omega) + iE''(\omega)$  is the dilational complex modulus [28]. This parameter can be independently evaluated by sinusoidally modulating the volume of a single bubble while recording its radius  $R$  and the difference between the inside and the outside pressure  $\Delta P$ , from which its surface tension is determined using the Young-Laplace relation  $2\gamma = \Delta P/2R$ . The frequency diagram of both moduli are plotted on figure 10.

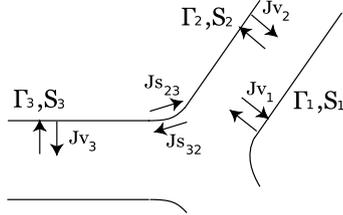
Both elastic and viscous moduli exhibit a similar increase with the pulsation in  $\sqrt{\omega}$  (as shown by the solid line in figure 10). Such a behavior of the dilational moduli has been predicted by Lucassen, in the limit of low frequency, for solutions below [6] and above [29] the critical micellar concentration. In these models, the surfactants adsorption at the interface is limited by diffusion in the bulk. This process defines a characteristic time set by the physico-chemical properties of the bulk solution.



**Figure 10.** Evolution of the dilational elastic and viscous moduli with the frequency of the oscillation for an oscillating bubble experiment. Closed squares: elastic modulus. Open squares: viscous modulus. The dispersion is mainly due to uncertainties on the measurement of the internal pressure. Experimental data are fitted by the expressions of the Lucassen model above the critical micellar concentration (solid line).

## 5 Interpretation

In this section, we attempt to relate the double-bubble angular measurements to the film rheological moduli obtained from the single oscillating bubble experiment. In order to do so, we separately describe the evolution of each monolayer characterized at each time by their area and surface tension denoted  $S_i$  and  $\gamma_i$  respectively (see figure 11)<sup>1</sup>.



**Figure 11.** In the case of a double bubble, one needs to consider 3 surfaces characterized by  $(S_i, \gamma_i)$ . Each monolayer exchanges with the bulk solution with a flux  $Jv_i$  and with adjacent surface with a Marangoni flux  $Js_{ij}$ .

As the distance between the bubbles supporting cones is modulated, each monolayer experiences cycles of compression and stretching which in turn modulate its surface tension  $\gamma_i$ . We define the instantaneous deviation  $\Delta\gamma_i$  to the equilibrium surface tension  $\gamma_0$  such as  $\gamma_i = \gamma_0 + \Delta\gamma_i$ . In the limit of  $\Delta\gamma_i \ll \gamma_0$ , mechanical equilibrium at the intersecting line between the three interfaces imposes:

<sup>1</sup> the system is assumed to be symmetric with respect to the central film, which is the case in all experiments, so that the upper and lower monolayers have identical characteristics

$$\Delta\theta = \frac{1}{\gamma_0\sqrt{3}}(\Delta\gamma_1 + \Delta\gamma_2 - 2\Delta\gamma_3) \quad (9)$$

We now write the conservation of mass of surfactants for each monolayer in the form of:

$$S\frac{d\Gamma}{dt} + \Gamma\frac{dS}{dt} = J_v + J_s \quad (10)$$

where  $\Gamma$  is the surface concentration of the surfactant. The first flux  $J_v$  characterizes the exchange between the liquid phase and the interface while  $J_s$  corresponds to the exchange of surfactants between adjacent monolayers (Marangoni flow).

For a single oscillating bubble,  $J_v$  is the only relevant flux. The quantities  $\gamma_i$  and  $S_i$  are coupled through equation 8, and from equation 10, the volumic flow  $J_v$  can be expressed as a function of the dilational elastic module  $E^*$  through:

$$J_v = S\frac{d\Gamma}{dt} \left(1 - \frac{E_0}{E^*}\right) \quad (11)$$

where

$$E_0 = -d\gamma/d\ln(\Gamma) \quad (12)$$

In the case of the double bubble, the transfer of surfactants between the monolayers 2 and 3 has to be taken into account through the flux  $J_s$ . One should in principle consider the concentration  $\Gamma_i$  as a continuously varying quantity. Here, we make the simplifying assumption that one can still consider that each monolayer can be characterized by a single surface tension and that the surface flux  $J_s$  can be written as:

$$Js_{23} = -Js_{32} = D_s \frac{\Gamma_2 - \Gamma_3}{L} 2\pi r_c \quad (13)$$

where  $D_s$  is the surface diffusion coefficient of the surfactant and  $L$  a characteristic length of the order of the bubbles radius. From these two expressions, the mass conservation equation 10 for the three interfaces now reads:

$$E_0 S_1 \frac{d\Gamma_1}{dt} = -\Gamma_1 E^* \frac{dS_1}{dt} \quad (14)$$

$$E_0 S_2 \frac{d\Gamma_2}{dt} = -\Gamma_2 E^* \frac{dS_2}{dt} + E^* D_s \frac{\Gamma_3 - \Gamma_2}{L} 2\pi r_c \quad (15)$$

$$E_0 S_3 \frac{d\Gamma_3}{dt} = -\Gamma_3 E^* \frac{dS_3}{dt} + E^* D_s \frac{\Gamma_2 - \Gamma_3}{L} 2\pi r_c \quad (16)$$

Using expression 12, this system of coupled equations 14, 15 and 16 can be solved to obtain an expression of the surface tension variations  $\Delta\gamma_i$  as a function of the surface area variations  $\Delta S_i/S_i$ :

$$\Delta\gamma_1 = E^* \frac{\Delta S_1}{S_{10}} \quad (17)$$

$$\Delta\gamma_2 = E^* \frac{iE_0\omega\tau}{E^* + iE_0\omega\tau} \frac{\Delta S_2}{S_{20}} \quad (18)$$

$$\Delta\gamma_3 = E^* \frac{iE_0\omega\tau}{E^* + iE_0\omega\tau} \frac{\Delta S_3}{S_{30}} \quad (19)$$

where  $\tau$  is a characteristic time of surface tension equilibration between adjacent monolayers defined as:

$$\tau^{-1} = 2\pi \frac{r_{c0}}{L} D_S \frac{S_{20} + S_{30}}{S_{20} S_{30}} \quad (20)$$

Experimental measurements of the different surface areas as well the Surface Evolver simulations show that  $S_1(t) + S_2(t)$  is a constant, equal to  $2\pi R^2$  for initially hemispherical bubbles. The expression of the areas  $S_i$  and their variations  $\Delta S_i$  are thus simply related, to first order, to the contact radius  $r_c$  and its variation  $\Delta r_c$  through the following relationships:

$$S_1 = S_2 = 2\pi R^2 - \pi r_c^2 \quad (21)$$

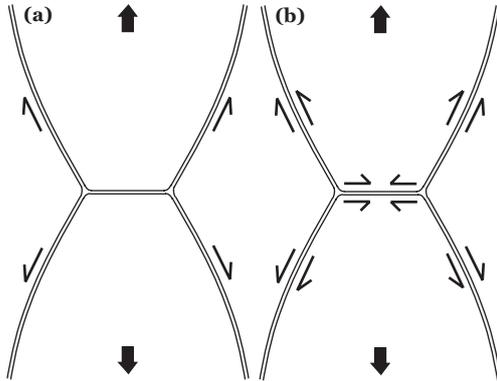
$$\Delta S_1 = \Delta S_2 = -2\pi \Delta r_c r_{c0} \quad (22)$$

$$S_3 = \pi r_c^2 \quad (23)$$

$$\Delta S_3 = 2\pi \Delta r_c r_{c0} \quad (24)$$

From this, and the expression of  $\Delta\theta$  given by equation 9, one can deduce the angular complex modulus  $A^*$ :

$$A^* = \frac{2E^*}{\gamma_0 \sqrt{3}} \left( \frac{iE_0 \omega \tau}{E^* + iE_0 \omega \tau} \frac{4R^2}{2R^2 - r_{c0}^2} + \frac{E^*}{E^* + iE_0 \omega \tau} \frac{r_{c0}^2}{2R^2 - r_{c0}^2} \right) \quad (25)$$



**Figure 12.** Limiting models of compression/stretching of the monolayers for a double bubble submitted to an oscillating solicitation. (a) When  $\omega\tau \ll 1$ , surface diffusion processes are fast. Since the internal surface is constant, its surface tension of the internal film does not vary and the only contribution to the contact angle comes from the external monolayer. (b) When  $\omega\tau \gg 1$ , surface diffusion processes are slow. The surface tension is the same on either side of each film which responds independently from each other.

Two limiting situations can be identified :

- When  $\omega\tau \ll 1$ , interfacial diffusion processes are instantaneous so that surface tension are immediately equilibrated

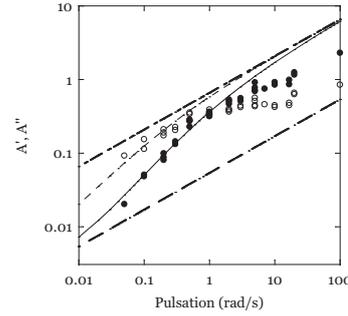
between interfaces 2 and 3. In this limit, the interfaces can freely slide one over the other. Since  $S_2 + S_3$  is constant, the contact angle deviations are only due to the external surface compression cycles as shown in figure 12 (a). The expression of the complex angular modulus reduces to:

$$A_1^* = \frac{2E^*}{\gamma_0 \sqrt{3}} \frac{r_{c0}^2}{2\pi R^2 - \pi r_{c0}^2} \quad (26)$$

- When  $\tau \gg 1$ , marangoni flows are negligible and the three double interfaces oscillates independently as shown in figure 12 (b). In this case the expression of the complex angular modulus reads:

$$A_2^* = \frac{2E^*}{\gamma_0 \sqrt{3}} \frac{4R^2}{2\pi R^2 - \pi r_{c0}^2} \quad (27)$$

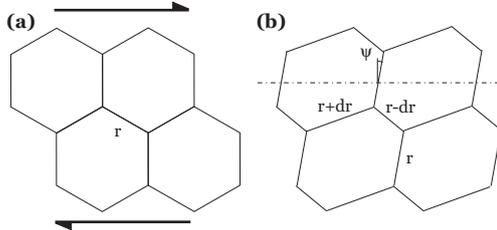
Figure 13 shows the frequency diagram of  $A'$  and  $A''$  and the two limiting predictions of  $A^*$  given by equations 26 and 27 using the Lucassen adjustment of  $E^*$ . Consistently, the experimental moduli lay within the limiting models over the whole range of frequency. The best fit of the data using equation 25 is also plotted which corresponds to a characteristic transition time  $\tau = 3.10^{-4}$ s. Although it compares correctly with the data at low frequency, significant deviation is observed at high frequency.



**Figure 13.** Comparison of the experimental angular moduli  $A'$  (closed circles) and  $A''$  (open circles) with the results of the double bubble model adjusted with  $\tau = 3.10^{-4}$ s. The dashed lines represent the results corresponding to the sliding monolayers model,  $A'_1$  and  $A''_1$  (dashed lines), and the independent films model,  $A'_2$  and  $A''_2$  (dashed dot lines).

## 6 Application to a 2D model foam

In this part, the consequence of such dynamic effects on the bulk rheology of foams is discussed. We attempt to estimate how the angular measurements provided by the double bubble set-up can be relevant to predict the contribution of the films (and Plateau borders) to the foam rheological properties. Such effects has been evidenced in macroscopic foam measurements



**Figure 14.** The Princen model for the deformation of a 2D hexagonal foam. (a) Initial configuration. (b) After a small quasistatic deformation, the angles of the Plateau border remain equal to  $120^\circ$ . To the first order, the vertical films length remains unchanged but their orientation change by an angle  $\psi$ . The other films length are modified by a quantity  $dr$  proportional to the applied strain.

[27]. Several models have been proposed to couple surface rheology to bulk mechanical response [4, 30, 31]. Here, our approach will be limited to a perturbative version of the Princen model.

This model pictures the foam as a 2D regular hexagonal lattice (figure 14(a)). Taking into account Plateau rule and the surface conservation of each cell, Princen derives the modification of lengths and orientations of the different films associated with an imposed quasistatic shear strain  $\epsilon$  (figure 14(b)), from which he derives various mechanical quantities.

The angle  $\Psi$  of the initially vertical films as well as the film length variation  $dr$  can be expressed as a function of  $\epsilon$  (see figure 14(b)):

$$\Psi = \frac{1}{2}\epsilon \quad (28)$$

$$\frac{dr}{r} = \frac{\sqrt{3}}{2}\epsilon \quad (29)$$

The shear stress on a horizontal line (indicated in figure 14(b)) can be evaluated by considering that each film crossing this line carries a contribution  $F = 2\gamma \sin(\Psi)$ . Since the width of a unit cell is  $r\sqrt{3}$ , the stress  $\sigma$  is written:

$$\sigma = F = \frac{2\gamma}{r\sqrt{3}} \sin(\Psi) \approx \frac{2\gamma}{r\sqrt{3}} \Psi \quad (30)$$

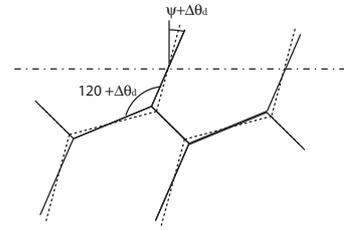
This allows one to write the shear modulus as:

$$G_0 = \frac{\sigma}{2\epsilon} = \frac{1}{\sqrt{3}} \frac{\gamma}{r} \quad (31)$$

The system is now submitted to an oscillating strain  $\epsilon(t) = \epsilon_0 \cos(\omega t)$ . At finite oscillating frequency, one expects the Plateau rule to no longer be obeyed, and a correction  $\Delta\theta_d(t)$  has to be added to the angle  $\Psi$  (see figure 15). By analogy with the double bubble measurements, we define  $A'$  and  $A''$  such as:

$$\Delta\theta_d(t) = A'(\omega) \frac{dr}{r} \cos(\omega t) + A''(\omega) \frac{dr}{r} \sin(\omega t) \quad (32)$$

In the limit where the structure is weakly modified with regards to its equilibrium configuration (i.e.  $\Delta\theta_d \ll \Psi$ ), the



**Figure 15.** Effect of the dynamic contact angle correction on the deformation of a 2D hexagonal structure. Contrary to the classical quasistatic deformation (dashed line), the angle of the central Plateau border is no longer  $120^\circ$ . This deviation induces an additional rotation of the vertical line of an angle equal to the dynamic correction  $\Delta\theta_d$ .

expression of  $dr/r$  provided by Princen (equation 29) remains valid to the first order. Substituting  $\psi$  by  $\psi + \Delta\theta_d$  in equation 30 yields a corrected foam modulus which complex form now writes:

$$G^* = G_0 [1 + \sqrt{3}(A' + iA'')] \quad (33)$$

It should be noticed that this result is independent of the physical origin of the viscoelastic process which sets  $A'$  and  $A''$ . With the solution used in the present study, it appears that the viscoelastic behavior of the films is responsible for the observed deviation to Plateau rule. But one might expect for other systems that the dominating effect is the viscous dissipation localized in the Plateau border. Regardless of this underlying mechanism, the frequency diagram obtained by the double bubble angular measurement directly provides the contribution of the film and Plateau border rheology to the foam modulus.

One limitation of this approach however needs to be underlined. The Princen model of foam elasticity is based on a perfectly regular network. In a real foam,  $r$  is largely distributed and one expects  $A'$  and  $A''$  to depend on the relative lengths of the films connecting the given vertex. One is actually confronted with the same averaging problem when trying to evaluate the macroscopic modulus  $\mu$  of a disordered film network. This structure parameter should control the prefactor of  $A' + iA''$ . But this limitation should still allow one to compare different systems (with different film rheological properties) provided that the foam structure is identical (same polydispersity).

## Conclusion

A device has been developed to measure the contact angle between two soap bubbles in static and dynamic adhesion. This set-up allows us to confirm the existence of a negative line tension associated with the presence of a Plateau border at the intersection of three soap films: the static contact angle is systematically larger than  $120^\circ$  and the deviation amplitude can be quantitatively predicted given the central film radius and volume of the Plateau border. By varying the distance between bubbles, one can modulate the radius  $r_c$  of the central film. This induces a further deviation of the contact angle  $\Delta\theta_d$  which

maximum value scales linearly with the amplitude of  $\Delta r_c/r_c$ . The amplitude and phase shift of  $\Delta\theta_d$  with regards to  $\Delta r_c/r_c$  has been systematically studied as a function of the modulation frequency.

The resulting phase diagram exhibits a transition from a viscous to an elastic regime with a crossover at a frequency of order  $1\text{rad}\cdot\text{s}^{-1}$ . This behavior of the double bubble cannot be deduced in a straightforward way from measurements of the film rheology obtained by single oscillating bubble measurements since exchanges can occur between adjacent surfaces. We constructed a model taking into account flows of surfactants from both the bulk phase and the adjacent surfaces for each monolayer. This leads to an expression of the angular module as a function of the dilational module and a characteristic time  $\tau$ . Two limiting models correspond to extreme values of  $\omega\tau$ : the first one considers the three films in the double bubble experiment as being independently stretched and overestimate the stored and dissipated energy in the oscillating experiment. The second one corresponds to the situation in which surfactant layers are free to slide over one another and underestimates the experimental measurements.

In order to test this hypothesis, we intend to modulate the rheological properties of the surfactant monolayer and the bulk solution. Surface shear viscosity can be increased by adding dodecanol in the solution. In contrast, the interstitial film can be rendered more viscous by increasing glycerol concentration or by adding soluble polymers such as PEO (Polyethylene Oxide).

We have illustrated the possibility to use these angular measurements as a way to predict the contribution of the films and vertices to macroscopic foam rheology. The proposed approach is based on a perturbative version of the Princen 2D regular foam model. It is therefore extremely naive and will need further work in order to be adapted to 3D foams and to take into account structural disorder. However, it suggests that this type of geometrical measurements might provide most of the relevant information. In particular, it integrates the different modes of energy dissipation, including the viscous drag associated with the Plateau borders motion. In order to test these ideas, such dynamical adhesion data need to be confronted to standard rheological measurements on 3D foams for various chemical solutions.

We would like to thank K.Brakke for his help with Surface Evolver simulations as well as J.-F. Géminard, I. Cantat, S. Cohen-Addad and R.Höhler for fruitful discussions.

## References

1. S.A. Khan, C.A. Schnepfer, R.C. Armstrong, *J. Rheol.* **32**(1), 69 (1988)
2. D. Weaire, S. Hutzler, *The Physics of Foams* (Oxford University Press, New York, 1999)
3. R. Höhler, S. Cohen-Addad, *Journal of Physics: Condensed Matter* **17**, R1041 (2005)
4. D. Buzza, C.Y. Lu, M. Cates, *Journal de Physique II* **5**(1), 37 (1995)
5. L. Schwartz, H. Princen, *Journal of Colloid and Interface Science* **118**(1), 201 (1987)
6. J. Lucassen, M. Van den Tempel, *Journal of Colloid and Interface Science* **41**(3), 491 (1972)
7. J. Lucassen, M. Van den Tempel, *Chemical Engineering Science* **27**(3), 1283 (1972)
8. V. Bergeron, *Journal of Physics: Condensed Matter* **11**, R215 (1999)
9. H. Fruhner, K.D. Wantke, *Colloids and Surfaces, A: Physicochemical and Engineering Aspects* **114**, 53 (1996)
10. H. Fruhner, K.D. Wantke, K. Lunkenheimer, *Colloids and Surfaces, A: Physicochemical and Engineering Aspects* **162**, 193 (1999)
11. K.D. Wantke, H. Fruhner, *Journal of Colloid and Interface Science* **237**(2), 185 (2001)
12. P. Aussillous, D. Quéré, *Europhysics Letters* **59**(3), 370 (2002)
13. I. Cantat, R. Delannay, *Physical Review E* **67**(3), 031501 (2003)
14. N. Denkov, V. Subramanian, D. Gurovich, A. Lips, *Colloids and Surfaces, A: Physicochemical and Engineering Aspects* **263**, 129 (2005)
15. E. Terriac, J. Etrillard, I. Cantat, *Europhysics Letters* **74**(5), 909 (2006)
16. M. Durand, H.A. Stone, *Physical Review Letters* **97**(22), 226101 (4) (2006)
17. H.M. Princen, *Journal of Colloid and Interface Science* **91**(1), 160 (1983)
18. J. Plateau, *Statique Expérimentale et Théorique des Liquides Soumis aux Seules Forces Moléculaires* (Clemm, Paris, 1873)
19. M. Fortes, M. Rosa, *Journal of Colloid and Interface Science* **241**(1), 205 (2001)
20. J. Rodriguez, B. Saramago, M. Fortes, *Journal of Colloid and Interface Science* **239**, 577 (2001)
21. J.C. Géminard, A. Zywockinski, F. Caillier, P. Oswald, *Philosophical Magazine Letters* **84**(3), 199 (2004)
22. M. Fortes, P. Teixeira, *Philosophical Magazine Letters* **85**(1), 21 (2005)
23. M. Fortes, P. Teixeira, *Physical Review E* **71**, 051404 (2005)
24. A. Neimark, M. Vignes-Adler, *Physical Review E* **51**(1), 788 (1995)
25. G. Han, A. Dussaud, B. Prunet-Foch, A. Neimark, M. Vignes-Adler, *Journal of Non-Equilibrium Thermodynamics* **25**, 325 (2000)
26. K. Brakke, *Experimental Mathematics* **1**, 141 (1992)
27. S. Cohen-Addad, R. Höhler, Y. Khidas, *Physical Review Letters* **93**(2), 028302 (2004)
28. D. Langevin, *Advances in Colloid and Interface Science* **88**, 209 (2000)
29. J. Lucassen, *Faraday Discussions of the Chemical Society* **59**, 76 (1975)
30. D. Edwards, H. Brenner, D. Wasan, *Interfacial Transport Processes and Rheology* (Butterworth-Heinemann, 1991)
31. D. Stamenovic, *Journal of Colloid and Interface Science* **145**(1), 255 (1991)

# Bibliographie

- [1] D. Weaire and S. Hutzler, *The Physics of Foams*. New York : Oxford University Press, 1999.
- [2] R. Höhler and S. Cohen-Addad, “[Rheology of liquid foam,](#)” *Journal of Physics : Condensed Matter*, vol. 17, pp. R1041–1069, 2005.
- [3] S. A. Khan, C. A. Schnepper, and R. C. Armstrong, “[Foam rheology : III. Measurement of shear flow properties,](#)” *Journal of Rheology*, vol. 32, pp. 69–92, Jan. 1988.
- [4] T. Mason, J. Bibette, and D. Weitz, “[Elasticity of compressed emulsions,](#)” *Physical Review Letters*, vol. 75, no. 10, pp. 2051–2054, 1995.
- [5] A. M. Kraynik, “[Foam flows,](#)” *Annual Review of Fluid Mechanics*, vol. 20, no. 1, pp. 325–357, 1988.
- [6] R. Miller, R. Wustneck, J. Kragel, and G. Kretzschmar, “[Dilational and shear rheology of adsorption layers at liquid interfaces,](#)” *Colloids and Surfaces A : Physicochemical and Engineering Aspects*, vol. 111, pp. 75–118, June 1996.
- [7] A. M. Kraynik and M. G. Hansen, “[Foam rheology : a model of viscous phenomena,](#)” *Journal of Rheology*, vol. 31, pp. 175–205, Feb. 1987.
- [8] D. Buzza, C.-Y. Lu, and M. Cates, “[Linear shear rheology of incompressible foams,](#)” *Journal de Physique II*, vol. 5, pp. 37–52, January 1995.
- [9] Y. Hemar, R. Hocquart, and F. Lequeux, “[Effect of interfacial rheology on foams viscoelasticity, an effective medium approach,](#)” *Journal de Physique II*, vol. 5, pp. 1567–1576, 1995.
- [10] J. Plateau, *Statique Expérimentale et Théorique des Liquides Soumis aux Seules Forces Moléculaires*. Paris : Clemm, 1873.
- [11] H. M. Princen, “[Rheology of foams and highly concentrated emulsions : I. Elastic properties and yield stress of a cylindrical model system,](#)” *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 91, pp. 160–175, Jan. 1983.
- [12] I. Ivanov, *Thin Liquid Films : Fundamental and Applications*. New York : M. Dekker Inc., 1988.
- [13] P.-G. de Gennes, F. Brochard-Wyart, and D. Quéré, *Gouttes, bulles, perles et ondes*. Paris : Belin, 2002.
- [14] V. Bergeron, “[Disjoining pressures and film stability of alkyltrimethylammonium bromide foam films,](#)” *Langmuir*, vol. 13, no. 13, pp. 3474–3482, 1997.
- [15] V. Bergeron, “[Forces and structure in thin liquid soap films,](#)” *Journal of Physics : Condensed Matter*, vol. 11, pp. R215–R238, 1999.

- [16] A. Neimark and M. Vignes-Adler, "Variations from the Plateau law in foams," *Physical Review E*, vol. 51, no. 1, pp. 788–791, 1995.
- [17] K. Mysels and M. Jones, "Direct measurement of variation of double-layer repulsion with distance," *Discussions Of The Faraday Society*, vol. 42, no. 42, pp. 42–50, 1966.
- [18] C. Stubenrauch and R. von Klitzing, "Disjoining pressure in thin liquid foam and emulsion films-new concepts and perspectives," *Journal of Physics : Condensed Matter*, vol. 15, no. 27, pp. R1197–R1232, 2003.
- [19] V. Bergeron and C. Radke, "Equilibrium measurements of oscillatory disjoining pressures in aqueous foam films," *Langmuir*, vol. 8, no. 12, pp. 3020–3026, 1992.
- [20] P.-S. d. Laplace, *Traité de mécanique céleste*, ch. Supplément au chapitre X, pp. 349–501. Gauthier-Villars, 1806.
- [21] T. Young, "An essay on the cohesion of fluids," *Philosophical Transactions of the Royal Society of London*, vol. 95, pp. 65–87, 1805.
- [22] J. Gibbs, *Collected Works*, vol. 1. New York : Dover Publishing Co. Inc, 1961.
- [23] J. Boussinesq, "Sur l'existence d'une viscosité superficielle dans la mince couche de transition séparant un liquide d'un autre fluide contigu," *Annales de Chimie et de Physique*, vol. 29, pp. 349–357, 1913.
- [24] F. van Voorst Vader, T. Erkens, and M. van den Tempel, "Measurement of dilatational surface properties," *Transactions of the Faraday Society*, vol. 60, pp. 1170–1177, 1964.
- [25] Y. Couder, J. Chomaz, and M. Rabuad, "On the hydrodynamics of soap films," *Physica D*, vol. 37, pp. 384–405, 1989.
- [26] J. Chomaz and B. Cathalau, "Soap films as two-dimensional classical fluids," *Physical Review A*, vol. 41, no. 4, pp. 2243–2245, 1990.
- [27] D. Langevin, "Influence of interfacial rheology on foam and emulsion properties," *Advances in Colloid and Interface Science*, vol. 88, pp. 209–222, 2000.
- [28] J. Lucassen and M. Van den Tempel, "Longitudinal waves on visco-elastic surfaces," *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 41, no. 3, pp. 491–498, 1972.
- [29] J. Lucassen and M. Van den Tempel, "Dynamic measurements of dilational properties of a liquid interface," *Chemical Engineering Science*, vol. 27, pp. 1283–1291, 1972.
- [30] H. Fruhner and K.-D. Wantke, "A new oscillating bubble technique for measuring surface dilational properties," *Colloids and Surfaces, A : Physicochemical and Engineering Aspects*, vol. 114, pp. 53–59, 1996.
- [31] H. Fruhner, K.-D. Wantke, and K. Lunkenheimer, "Relationship between surface dilational properties and foam stability," *Colloids and Surfaces, A : Physicochemical and Engineering Aspects*, vol. 162, pp. 193–202, 1999.
- [32] K.-D. Wantke and H. Fruhner, "Determination of surface dilational viscosity using the oscillating bubble method," *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 237, no. 2, pp. 185–199, 2001.
- [33] E. Janiaud, *Élasticité, Morphologie et Drainage Magnétique dans les Mousses liquides*. PhD thesis, Université Denis Diderot (Paris VII), 2004.

- [34] A. Kabla and G. Debrégeas, “Quasistatic rheology of foams I. Oscillating strain,” *Journal of Fluid Mechanics*, vol. 587, pp. 23–44, 2007.
- [35] A. Aradian, E. Raphaël, and P.-G. de Gennes, “Marginal pinching in soap films,” *Europhysics Letters*, vol. 55, no. 6, pp. 834–840, 2001.
- [36] C. Breward and P. Howell, “The drainage of a foam lamella,” *Journal of Fluid Mechanics*, vol. 458, pp. 379–406, 2002.
- [37] C. Breward, *The Mathematics of Foam*. PhD thesis, University of Oxford, 1999.
- [38] G. Verbist, D. Weaire, and A. Kraynik, “The foam drainage equation,” *Journal of Physics : Condensed Matter*, vol. 8, pp. 3715–3731, 1996.
- [39] S. Koehler, S. Hilgenfeldt, and H. Stone, “A generalized view of foam drainage : Experiment and theory,” *Langmuir*, vol. 16, pp. 6327–6341, 2000.
- [40] M. Durand, *Contributions théorique et expérimentale à l’étude du drainage d’une mousse aqueuse*. PhD thesis, Université Paris Sud - Paris XI, 2002.
- [41] M. Durand and D. Langevin, “Physicochemical approach to the theory of foam drainage,” *European Physical Journal E : Soft Matter*, vol. 7, pp. 35–44, 2002.
- [42] W. W. Mullins, “The statistical self-similarity hypothesis in grain growth and particle coarsening,” *Journal of Applied Physics*, vol. 59, pp. 1341–1349, Feb. 1986.
- [43] D. Durian, D. Weitz, and D. Pine, “Dynamics and coarsening in three-dimensional foams,” *Journal of Physics : Condensed Matter*, vol. 2, no. S, pp. SA433–SA436, 1990.
- [44] H. Hoballah, R. Höhler, and S. Cohen-Addad, “Time evolution of the elastic properties of aqueous foam,” *Journal de Physique II*, vol. 7, pp. 1215–1224, 1997.
- [45] M. Durand and H. A. Stone, “Relaxation time of the topological T1 process in a two-dimensional foam,” *Physical Review Letters*, vol. 97, no. 22, p. 226101, 2006.
- [46] A. Kabla, *Désordre et plasticité dans les milieux divisés : mousses et matériaux granulaires*. PhD thesis, Université Denis Diderot (Paris VII), Septembre 2003.
- [47] A. Kabla, J. Scheibert, and G. Debrégeas, “Quasistatic rheology of foams II. Continuous shear flow,” *Journal of Fluid Mechanics*, vol. 587, pp. 45–72, 2007.
- [48] A. Gopal and D. Durian, “Relaxing in foam,” *Physical Review Letters*, vol. 91, no. 18, p. 188303, 2003.
- [49] S. Cohen-Addad, H. Hoballah, and R. Höhler, “Viscoelastic response of a coarsening foam,” *Physical Review E*, vol. 57, no. 6, pp. 6897–6901, 1998.
- [50] S. Cohen-Addad, R. Höhler, and Y. Khidas, “Origin of the slow linear viscoelastic response of aqueous foams,” *Physical Review Letters*, vol. 93, no. 2, p. 028302, 2004.
- [51] S. Vincent-Bonnieu, R. Höhler, and S. Cohen-Addad, “Slow viscoelastic relaxation and aging in aqueous foam,” *Europhysics Letters*, vol. 74, no. 3, pp. 533–539, 2006.
- [52] A. J. Liu, S. Ramaswamy, T. G. Mason, H. Gang, and D. A. Weitz, “Anomalous viscous loss in emulsions,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 76, pp. 3017–3020, Apr. 1996.
- [53] P. Aussillous and D. Quéré, “Bubbles creeping in a viscous liquid along a slightly inclined plane,” *Europhysics Letters*, vol. 59, no. 3, pp. 370–376, 2002.

- [54] I. Cantat, N. Kern, and R. Delannay, "Dissipation in foam flowing through narrow channels," *Europhysics Letters*, vol. 65, no. 5, pp. 726–732, 2004.
- [55] N. Denkov, V. Subramanian, D. Gurovich, and A. Lips, "Wall slip and viscous dissipation in sheared foams : Effect of surface mobility," *Colloids and Surfaces, A : Physicochemical and Engineering Aspects*, vol. 263, pp. 129–145, 2005.
- [56] E. Terriac, J. Etrillard, and I. Cantat, "Viscous force exerted on a foam at a solid boundary : Influence of the liquid fraction and of the bubble size," *Europhysics Letters*, vol. 74, no. 5, pp. 909–915, 2006.
- [57] F. Bretherton, "The motion of long bubbles in tubes," *Journal of Fluid Mechanics*, vol. 10, pp. 166–188, 1961.
- [58] K. Khristov, D. Exerowa, L. Christov, A. Makievski, and R. Miller, "Foam analyzer : An instrument based on the foam pressure drop technique," *Review of Scientific Instruments*, vol. 75, no. 11, pp. 4797–4803, 2004.
- [59] A. Patist, V. Chhabra, R. Pagidipati, R. Shah, and D. Shah, "Effect of chain length compatibility on micellar stability in sodium dodecyl sulfate/alkyltrimethylammonium bromide solutions," *Langmuir*, vol. 13, pp. 432–434, 1997.
- [60] C. Beltran, S. Guillot, and D. Langevin, "Stratification phenomena in thin liquid films containing polyelectrolytes and stabilized by ionic surfactants," *Macromolecules*, vol. 36, pp. 8506–8512, 2003.
- [61] A. C. F. Ribeiro, V. M. M. Lobo, A. J. M. Valente, E. F. G. Azevedo, M. d. G. Miguel, and H. D. Burrows, "Transport properties of alkyltrimethylammonium bromide surfactants in aqueous solutions," *Colloid & Polymer Science*, vol. 283, pp. 277–283, Dec. 2004.
- [62] C. Stubenrauch, V. Fainerman, E. Aksenenko, and R. Miller, "Adsorption behavior and dilational rheology of the cationic alkyl trimethylammonium bromides at the water/air interface," *Journal of Physical Chemistry B*, vol. 109, pp. 1505–1509, 2005.
- [63] C. Stubenrauch and K. Khristov, "Foams and foam films stabilized by cntab : Influence of the chain length and of impurities," *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 286, pp. 710–718, 2005.
- [64] J. Schulze-Schlarmann, N. Buchavzov, and C. Stubenrauch, "A disjoining pressure study of foam films stabilized by tetradecyl trimethyl ammonium bromide C14TAB," *Soft Matter*, vol. 2, no. 7, pp. 584–594, 2006.
- [65] O. Pitois, C. Fritz, and M. Vignes-Adler, "Hydrodynamic resistance of a single foam channel," *Colloids and Surfaces, A : Physicochemical and Engineering Aspects*, vol. 261, no. 1-3, pp. 109–114, 2005.
- [66] O. Pitois, C. Fritz, and M. Vignes-Adler, "Liquid drainage through aqueous foam : study of the flow on the bubble scale," *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 282, pp. 458–465, 2005.
- [67] C. Fritz, *Transport de liquide et de particules dans un bord de Plateau*. PhD thesis, Université de Marne la Vallée, 2006.
- [68] M. Safouane, *Drainage des Mousses Aqueuses : Rôle de La Rhéologie du Fluide Mousseux*. PhD thesis, Université Paris Sud - Paris XI, décembre 2003.

- [69] M. Safouane, A. Saint-Jalmes, V. Bergeron, and D. Langevin, “Viscosity effects in foam drainage : Newtonian and non-newtonian foaming fluids,” *European Physical Journal E : Soft Matter*, vol. 19, pp. 195–202, 2006.
- [70] J. Canny, “A computational approach to edge detection,” *IEEE Transactions on Pattern Analysis and Machine Intelligence*, vol. 8, no. 6, pp. 679–698, 1986.
- [71] A. Rutenberg and M. McCurdy, “Scaling state of dry two-dimensional froths : Universal angle-deviations and structure,” *Physical Review E*, vol. 73, p. 011403, 2005.
- [72] G. Han, A. Dussaud, B. Prunet-Foch, A. Neimark, and M. Vignes-Adler, “Foam micro-geometry,” *Journal of Non-Equilibrium Thermodynamics*, vol. 25, pp. 325–335, 2000.
- [73] J. Glazier and J. Stavans, “Nonideal effects in the two-dimensional soap froths,” *Physical Review A*, vol. 40, no. 12, pp. 7398–7401, 1989.
- [74] D. Weaire, “Comment on “Soap froth revisited : Dynamical scaling in the two-dimensional froth”,” *Physical Review Letters*, vol. 64, no. 26, p. 3202, 1990.
- [75] F. Bolton and D. Weaire, “The effects of plateau borders in the two-dimensional soap froths. ii. general simulation and analysis of rigidity loss transition,” *Philosophical Magazine B*, vol. 65, no. 3, pp. 473–487, 1992.
- [76] J. Rodriguez, B. Saramago, and M. Fortes, “Apparent contact angle and triple-line tension of a soap bubble on a substrate,” *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 239, pp. 577–580, 2001.
- [77] J.-C. Géminard, A. Zywockinski, F. Caillier, and P. Oswald, “Observation of negative line tensions from Plateau borders region in dry foam films,” *Philosophical Magazine Letters*, vol. 84, no. 3, pp. 199–204, 2004.
- [78] M. Fortes and P. Teixeira, “Triple-line decoration and line tension in simple three-dimensional foam clusters,” *Physical Review E*, vol. 71, p. 051404, 2005.
- [79] M. Fortes and P. Teixeira, “Excess energy of a Plateau border at a wall,” *Philosophical Magazine Letters*, vol. 85, no. 1, pp. 21–25, 2005.
- [80] P. Teixeira and M. Fortes, “Decoration Plateau borders in two-dimensional liquid foams : geometry and excess energy,” *Philosophical Magazine*, vol. 85, no. 12, pp. 1303–1322, 2005.
- [81] K. Brakke, “The Surface Evolver,” *Experimental Mathematics*, vol. 1, pp. 141–165, 1992.
- [82] K. Brakke, “The Surface Evolver and the stability of liquid surfaces,” *Philosophical Transactions of the Royal Society of London, Series A*, vol. 354, pp. 2143–2157, 1996.
- [83] R. Phelan, D. Weaire, and K. Brakke, “Computation of equilibrium foam structures using the Surface Evolver,” *Experimental Mathematics*, vol. 4, no. 3, pp. 181–192, 1995.
- [84] M. Vaz, M. Fortes, and P. Teixeira, “Symmetry-breaking transitions and dissociation of two-dimensional Plateau borders,” *European Physical Journal E : Soft Matter*, vol. 16, no. 4, pp. 401–407, 2005.
- [85] A. Kabla and G. Debrégeas, “Local stress relaxation and shear-banding in dry foams,” *Physical Review Letters*, vol. 90, no. 25, p. 258303, 2003.
- [86] N. Kern, D. Weaire, A. Martin, S. Hutzler, and S. Cox, “Two-dimensional viscous froth model for foam dynamics,” *Physical Review E*, vol. 70, no. 4, p. 041411, 2004.

- [87] N. Kern and D. Weaire, "Approaching the dry limit in foam," *Philosophical Magazine*, vol. 83, no. 26, pp. 2973–2987, 2003.
- [88] W. Press, B. Flannery, S. Teukolsky, and W. Vetterling, *Numerical Recipes in C : The Art of Scientific Computing*. Cambridge University Press, 2002.
- [89] I. Cantat and R. Delannay, "Dynamical transition induced by large bubbles in two-dimensional foam flows," *Physical Review E*, vol. 67, no. 3, p. 031501, 2003.
- [90] J. Lucassen, "Adsorption kinetics in micellar systems," *Faraday Discussions of the Chemical Society*, vol. 59, pp. 76–87, 1975.
- [91] R. Verrall, "Kinetics studies of alcohol–surfactant mixed micelles," *Chemical Society Reviews*, vol. 24, pp. 135–142, 1995.
- [92] T. Tominaga and M. Nishinaka, "Tracer diffusion of ionic micelles : effects of size and interactions," *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions*, vol. 89, pp. 3459–3464, 1993.
- [93] V. I. Kovalchuk, G. Loglio, V. B. Fainerman, and R. Miller, "Interpretation of surface dilational elasticity data based on an intrinsic two-dimensional interfacial compressibility model," *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 270, pp. 475–482, Feb. 2004.
- [94] S. Koehler, S. Hilgenfeldt, E. Weeks, and H. Stone, "Drainage of single Plateau borders : Direct observation of rigid and mobile interfaces," *Physical Review E*, vol. 66, p. 040601, 2002.
- [95] M. Durand, G. Martinoty, and D. Langevin, "Liquid flow through aqueous foams : From the Plateau border-dominated regime to the node-dominated regime," *Physical Review E*, vol. 60, no. 6, pp. R6307–R6308, 1999.
- [96] B. Folmer and B. Kronberg, "Effect of surfactant-polymer association on the stabilities of foams and thin films : dodecylsulfate and poly(vinyl pyrrolidone)," *Langmuir*, vol. 16, pp. 5987–5992, 2000.
- [97] S. Guillot, D. McLoughlin, N. Jain, M. Delsanti, and D. Langevin, "Polyelectrolyte-surfactant complexes at interfaces and in bulk," *Journal of Physics : Condensed Matter*, vol. 15, no. 1, pp. S219–S224, 2003.
- [98] D. Bonn and J. Meunier, "Viscoelastic free-boundary problems : Non-newtonian viscosity vs normal stress effects," *Physical Review Letters*, vol. 79, pp. 2662–2665, Oct. 1997.
- [99] V. Bergeron, D. Bonn, J. Y. Martin, and L. Vovelle, "Controlling droplet deposition with polymer additives," *Nature*, vol. 405, pp. 772–775, June 2000.
- [100] C. Monteux, G. Fuller, and V. Bergeron, "Shear and dilatational surface rheology of oppositely charged polyelectrolyte/surfactant microgels adsorbed at the air-water interface. influence on foam stability," *Journal of Physical Chemistry B*, vol. 108, no. 42, pp. 16473–16482, 2004.
- [101] C. Monteux, C. Williams, J. Meunier, O. Anthony, and V. Bergeron, "Adsorption of oppositely charged polyelectrolyte/surfactant complexes at the air/water interface : Formation of interfacial gels," *Langmuir*, vol. 20, no. 1, pp. 57–63, 2004.

- [102] C. Monteux, M.-F. Llauro, D. Baigl, C. Williams, O. Anthony, and V. Bergeron, “Interfacial microgels formed by oppositely charged polyelectrolytes and surfactants. 1. Influence of polyelectrolyte molecular weight,” *Langmuir*, vol. 20, no. 13, pp. 5358–5366, 2004.
- [103] C. Monteux, C. Williams, and V. Bergeron, “Interfacial microgels formed by oppositely charged polyelectrolytes and surfactants. 2. Influence of surfactant chain length and surfactant/polymer ratio,” *Langmuir*, vol. 20, no. 13, pp. 5367–5374, 2004.
- [104] C. Monteux, *Adsorption et rhéologie interfaciale de complexes polyélectrolytes-tensioactifs*. PhD thesis, Université Pierre et Marie Curie (Paris VI), 2004.
- [105] V. Labiausse, *Rhéologie non linéaire des mousses aqueuses*. PhD thesis, Université de Marne-la-Vallée, 2004.
- [106] M. Vera, A. Saint-Jalmes, and D. Durian, “Scattering optics of foam,” *Applied Optics*, vol. 40, pp. 4210–4214, 2001.
- [107] H. M. Princen, “Highly concentrated emulsions. I. Cylindrical systems,” *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 71, pp. 55–66, Aug. 1979.
- [108] D. Weaire and J. Kermode, “Computer simulation of a two-dimensional soap froth II. Analysis and results,” *Philosophical Magazine B*, vol. 50, no. 3, pp. 379–395, 1984.
- [109] S. Marze, A. Saint-Jalmes, and D. Langevin, “Protein and surfactant foams : linear rheology and dilatancy effect,” *Colloids and Surfaces, A : Physicochemical and Engineering Aspects*, vol. 263, pp. 121–128, 2005.
- [110] D. Stamenovic, “A model of foam elasticity based upon the laws of Plateau,” *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 145, pp. 255–259, Aug. 1991.

**Propriétés adhésives entre deux bulles de savon**

Cette thèse a pour objet d'étudier les propriétés d'adhésion, statique et dynamique, entre deux bulles de savon. Nous avons réalisé un montage expérimental permettant de mettre au contact deux bulles de composition contrôlée. Dans un premier temps, nous observons et modélisons la déviation statique de l'angle de contact, mesuré par analyse d'images, par rapport à la valeur attendue de  $120^\circ$ . Nous nous concentrons ensuite sur la réponse du système à une excitation sinusoïdale. Des modules angulaires locaux sont définis à partir de l'angle dynamique de contact et de la déformation du rayon de contact et tracés en fonction de la fréquence. Le comportement viscoélastique obtenu est comparée aux modules d'élasticité des films de savon à l'aide d'un modèle microscopique. Les propriétés de la phase liquide sont modulées et l'effet des différents paramètres sur les propriétés de la double bulle est discuté. Enfin, le lien entre ces propriétés locales et la rhéologie macroscopique de mousse est abordé au travers d'une correction au modèle de Princen.

**Mots-clés :**

*Mousses, films liquides, bulles, adhésion, rhéologie, angle de contact*

**Adhesive properties between two soap bubbles**

This work aims to characterize the static and dynamical adhesive properties of soap bubbles. To do so, we developed an experimental device allowing one to put into contact two soap bubbles of known composition. First, we observe and model the static deviation of the contact angle measured by image analysis from the predicted value of  $120^\circ$ . Next, we focus on the response of two bubbles submitted to a sinusoidal solicitation. Local angular modules are defined from the dynamic contact angle and the deformation of the contact radius and plotted as a function of the frequency. The observed viscoelastic behavior is compared to the dilational elasticity of the liquid films through a microscopic model. Liquid properties are modulated and their effect on the frequential diagram is discussed. Finally, we try to relate these adhesion properties to the macroscopic rheology of aqueous foams by correcting Princen model of elasticity.

**Keywords :**

*Foams, liquid films, soap bubbles, adhesion, rheology, contact angle*