



**HAL**  
open science

## Vers des micromousses stimulables

Yann Yip Cheung Sang

► **To cite this version:**

Yann Yip Cheung Sang. Vers des micromousses stimulables. Analyse de données, Statistiques et Probabilités [physics.data-an]. Université Paris-Diderot - Paris VII, 2009. Français. NNT: . tel-00440880v1

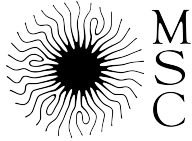
**HAL Id: tel-00440880**

**<https://theses.hal.science/tel-00440880v1>**

Submitted on 13 Dec 2009 (v1), last revised 4 Dec 2010 (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.



Université Paris Diderot - Paris 7  
Laboratoire Matière et Systèmes Complexes  
&

Université Paris Est Marne-la-Vallée  
Laboratoire de Physique des Matériaux Divisés et des Interfaces

Thèse de doctorat présentée pour obtenir le titre de  
Docteur de l'Université Paris Diderot

Spécialité : Physique

# Vers des micromousses stimulables

Yann YIP CHEUNG SANG

Soutenue le 3 juillet 2009 à Paris, devant le jury composé de :

Sylvie COHEN-ADDAD	Professeur, Université Paris Est, LPMDI	Invitée
Jean-Marc DI MEGLIO	Professeur, Université Paris 7, MSC	Encadrant de thèse
Reinhard HÖHLER	Professeur, Université Paris Est, LPMDI	Co-directeur de thèse
François LEQUEUX	Directeur de recherche CNRS, ESPCI, PPMD	Rapporteur
Régine PERZYNSKI	Professeur, Université Paris 6, PECSA	Présidente
Alain PONTON	Chargé de recherche CNRS, MSC	Directeur de thèse
Michel RAWISO	Directeur de recherche CNRS, Strasbourg, ICS	Rapporteur



# Remerciements

Ce travail de thèse, débuté en octobre 2005, s'est effectué au laboratoire *Matière et Systèmes Complexes* (MSC) de l'Université Paris 7 et au *Laboratoire de Physique des Matériaux Divisés et des Interfaces* (LPMDI) de l'Université Paris Est Marne-la-Vallée. De décembre 2006 à mars 2007 est apparu le grand évènement tant attendu qu'est le déménagement du laboratoire MSC. Les vieux et amiantés locaux de Jussieu (tour 33-34 et 33-43) ont été délaissés pour les beaux et spacieux locaux du bâtiment Condorcet du site Paris Rive Gauche.

Je remercie en premier lieu François Lequeux<sup>1</sup> et Michel Rawiso<sup>2</sup> d'avoir accepté d'être les rapporteurs de ce travail. Je remercie également Régine Perzynski<sup>3</sup> d'avoir accepté d'examiner ce travail, malgré une demande tardive.

C'est à la suite de mon stage de Master 2 effectué au LPMDI en 2005 sur le thème des mousses liquides ordonnées, que ce sujet de thèse original dans sa diversité m'a été proposé par Jean-Marc di Meglio, directeur du laboratoire MSC. Avant tout, je remercie Jean-Marc pour l'appareil photo reflex numérique greffé au bout du bras, qui m'a permis de réaliser de nombreux clichés en tout genre (non compromettants évidemment), comme par exemple lors de l'inauguration du 22 juin 2007 des nouveaux locaux du MSC. Plus sérieusement, sa présence a été déterminante pour le bon achèvement de ce projet. Ses multiples connaissances scientifiques m'ont offert des discussions très enrichissantes. Sa bienveillance et son investissement dans cette thèse l'ont amené jusqu'à se rendre à plusieurs reprises au LPMDI malgré un emploi du temps plus que chargé. Mais par dessus tout, je retiendrai la grande liberté qu'il m'a accordé, ainsi que ses encouragements et son aide pour m'approprier totalement cette thèse. Je sors de cette thèse avec la profonde conviction que les résultats sont d'autant meilleurs lorsque l'étudiant est impliqué et se sent concerné.

Je tiens à exprimer toute ma reconnaissance envers Reinhard Höhler, mon directeur de thèse LPMDI, qui m'a fait bénéficier de son encadrement dès mon stage de Master 2. À chaque fois que j'en ai eu besoin, Reinhard m'a gratifié de sa grande justesse et finesse d'esprit ; nul besoin de terminer la question pour avoir une réponse nette et précise. Je le remercie de m'avoir inculqué toute l'importance de la rigueur scientifique, de sans cesse s'interroger et de vérifier la cohérence de ses propos pour effectuer un travail de qualité. Et disons-le : sa facette d'expérimentateur est tout bonnement phénoménale !

---

1. PPMD - Laboratoire *Physico-chimie des Polymères et des Milieux Dispersés* de l'ESPCI Paris Tech  
2. ICS - *Institut Charles Sadron* de Strasbourg  
3. PECSA - Laboratoire *Physicochimie des Electrolytes, Colloïdes et Sciences Analytiques* de l'Université Pierre et Marie Curie – Paris 6

## Sur Paris

Pendant mes périodes Parisiennes, du 01/10/2005 au 31/03/2006 et du 01/11/2006 au 05/01/2008, cette thèse s'est effectuée en collaboration avec le laboratoire PECSA (anciennement appelé LI2C), le fournisseur du ferrofluide utilisé dans ce travail. Je remercie avant tout Delphine Talbot pour avoir synthétisé le ferrofluide, pour son aide dans sa caractérisation, et tout simplement pour le temps qu'elle m'a consacré malgré sa grosse charge de travail. Merci à Stéphane Roger (thèse précédant la mienne dans l'étude rhéologique des mélanges alginate/ferrofluide) et à Agnès Bée pour leurs réponses à mes questions. Merci à Alain Ponton pour les explications sur la manipulation du rhéomètre utilisé dans cette thèse.

Un immense MERCI à Caroline Derec et Florence Elias pour m'avoir permis le libre accès à leur salle de manip de novembre 2007 jusqu'à encore très récemment ; la dernière partie du Chapitre II et le Chapitre VIII de ce manuscrit n'auraient pu voir le jour sans cela. Une Grande salle de manip se reconnaît indéniablement par l'abondance et la diversité de son petit matériel (rubans adhésifs, colles, ciseaux, feutres indélébiles, caméra, ...).

Merci à Jean-Claude Bacri pour sa curiosité envers mon travail, et pour m'avoir suggéré l'étude consistant à observer la forme d'une goutte magnétique en fonction de l'intensité du champ magnétique. Merci à Jacques Servais de m'avoir fourni les bobines de cuivre du Chapitre II, pour son aide technique, et pour sa constante bonne humeur.

Le hasard est parfois plein de malice comme j'ai pu le constater. Quelle a été ma surprise de voir s'installer dans notre bureau 768A à 7 places Wiebke Drenckhan, la spécialiste en mousse s'intéressant tout comme moi aux mousses ordonnées liquides et gélifiées. De avril à octobre 2007, sa présence a créé une agitation positive dans ce grand bureau en raison des allers et venues de ses nombreux et imminents collègues et collaborateurs ; je l'en remercie car cela a été très instructif à observer. Je la remercie également de m'avoir confié ses astuces pour une bonne conception d'un poster.

Mes remerciements vont également à Aude Jobart-Malfait et Tristan Piolot de la *Plateforme d'Imagerie* de l'*Institut Jacques Monod*, pour leur aide et leur disponibilité dans la visualisation de mousses ordonnées gélifiées par microscopie confocale.

Je tiens particulièrement à remercier Sandra Lerouge pour son aide dans l'annihilation de mon oisiveté destructrice un jour de décembre 2005 à Jussieu. Merci également à Benoît Ladoux pour ses explications sur la création de systèmes microfluidiques en PDMS. Merci à Pierre Colinart de m'avoir fait participer à sa passion de l'animation et de la vulgarisation scientifique au travers de son animation *Les leçons de Marie Curie* lors de la *Fête de la Science* (2005 et 2007) ; je ne me lasserai sans doute jamais des *whaouuuu!*, des *ahhhhhhh!*, des *ohhhhhhh!* du grand public. Merci au groupe *Structure et Dynamique des Milieux Complexes* de m'avoir accueilli, et plus particulièrement à Imane Boucenna, Marie-Alice Guedau-Boudeville alias Booboo (*merci aussi pour ses réponses à mes questions de chimie, dont celle-ci : un acide capable de tout ronger comme celui des films Alien, ça existe ?!*), Laurent Royon (*qui m'a sympathiquement offert un peu de place dans sa salle de manip pendant que la mienne se faisait faire une nouvelle installation électrique*), et Ahmed Mourchid (*qui m'a pleinement fait réaliser lors d'un déjeuner ce qu'est un polyélectrolyte*). Merci à l'ensemble du secrétariat représenté par Nadine Beyer, Carole Barache, Danielle Champeau et Claudine Héneaux qui facilite grandement les choses.

Lors de vos promenades au MSC, vous rencontrerez probablement au détour d'un sombre couloir un de ces deux personnages que sont Alain Richert et Jean-Louis Counord. Alain Richert possède une grande aptitude à tourner les choses en dérision. Quant à Jean-Louis Counord, il possède l'art de la dédramatisation de situations absurdes grâce à ses nombreuses et bonnes blagues *Carambar*. Je les en remercie gracieusement.

Les non-permanents au rôle essentiel dans un laboratoire ont d'une certaine manière largement contribué à mon travail de thèse. Mes remerciements vont à Camilla Barbeta (*la fraîcheur dans un monde de brutes*), Kristina van Duijvendijk (*la toute première locataire du bureau 768A*), Étienne Couturier (*aux nombreuses et sages paroles, et en particulier sur le sens profond de la recherche*), les post-docs Abdelghani Oukhaled (*son robot biomimétique en gel magnétique est un émerveillement*) et Nishat Anjum (*trop gentille*) qui, de par sa présence, m'a empêché de très mal tourner. Une pensée aux stagiaires rencontrés au MSC, que l'on a trop tendance à oublier ; en particulier les stagiaires *poloxamères* dont certains seront bientôt docteur : Benjamin Helnan-Moussa en 2005 (*collègue de Master 2*), Olivier Biron en 2006, et Liem Chau Pham Trong en 2007, Shukun Zheng en 2008, et Revadhi Tamijarassane en 2009. Et encore bien d'autres, que je n'oublierai pas.

Je remercie tout particulièrement Julien Grondin, Baptiste Moreau, Mifdol Mohamed, Liem Chau Pham Trong, et Dara Tan (*la Quinte flush royale du divertissement en laboratoire*) qui ont su rendre de mars à août 2007 une vie de laboratoire extrêmement agréable. Merci également à Avin Babataheri (*fraîchement docteur*) pour m'avoir toujours accueilli à bras ouverts lorsque j'étais près de l'ESPCI.

Enfin, je remercie Claire Mangeney, Carole Connan et Mohamed Mehdi Chehimi du laboratoire *Interfaces, Traitements, Organisation et Dynamique des Systèmes (ITODYS)* de Paris 7, de m'avoir fait découvrir et apprécier le monde de la recherche pendant mon stage de maîtrise en 2004. Merci à Claire et Carole pour leurs conseils et leurs anecdotes lors de la phase difficile de ma thèse.

## **Et sur Champs-sur-Marne, LPMDI**

Je remercie Michèle Adler et Yamin Leprince, les directrices successives du LPMDI, pour m'avoir accueilli dans leur laboratoire et pour leurs petites astuces de présentation orale.

Attardons-nous un instant sur Élise Lorenceau ; en quoi dois-je la remercier ? Pour sa gentillesse, son dynamisme, son sourire permanent, son côté trop forte ? Cela n'est pas vraiment mon genre et n'est pas à mon avis l'essentiel. Patronne de mon stage de master 2, j'ai été impressionné par sa compréhension, son ouverture d'esprit, son altruisme ; le métier de chercheur conférerait-il des pouvoirs magiques ? ! Et à chaque fois que le besoin d'aide se faisait sentir, on pouvait assister à une envolée d'Élise pour venir à mon secours ; sa présence a été précieuse pour toute la Partie B de ce manuscrit. Et pour tout cela, je te dis un gigantesque : Merci !

1, 2, 3, 4, 5, 6, . . . pousse-seringues. Non ! Olivier Pitois ne peut se réduire à l'enseignant-chercheur possédant le plus de pousse-seringues au mètre carré ! Je le remercie d'avoir consacré du temps à la relecture des deux premiers chapitres de ce manuscrit, ses commentaires ont été précieux pour l'amélioration de la clarté. Son avis de spécialiste en drainage de mousse sur les

résultats du Chapitre VII a également été très instructif. De plus, ces conseils en tant que tuteur de monitorat m'ont été d'une grande aide pour mes premiers pas dans l'enseignement. Et n'oublions pas le plus important ! Merci de m'avoir prêté quelques-uns de tes pousse-seringues.

Je remercie Sylvie Cohen-Addad pour ses commentaires sur les deux premiers chapitres, Florence Rouyer pour son aide dans la recherche d'un post-doc, Anne-Laure Bianco pour son aide matériel dans le projet du Chapitre VI, Julien Léopoldès pour les discussions sur les polymères chargés en particules (*le véritable guerrier entre toi et moi... c'est sans aucun doute toi*), Kapil Krishan (*thank you for your help for the interfacial tension measurement with the pendant drop method*). Un grand merci aux ingénieurs mécaniciens David Hautemayou et son successeur Hubert Sizun sans qui la tâche serait bien plus difficile. De même à Jérôme Laurent (ingénieur électronicien et futur ingénieur de recherche) et Monika Roubert (gestionnaire administrative et comptable), qui s'efforcent toujours de contenter un maximum de personnes.

Je remercie chaleureusement Messieurs Yourdacoul et Joubert de la société *Perichrom* à Saulx les Chartreux au sud de Paris pour m'avoir permis d'effectuer des analyses d'échantillons par chromatographie en phase gazeuse (Chapitre VI). Et ceci n'aurait pu être possible sans l'aide d'Agnès Bée qui me mit en contact avec Claude Pepe du LADIR (Paris 6), qui lui-même me mit en contact avec cette société. Merci également à Martine Capochichi et Jean-Michel Riom pour leur aide dans une analyse préliminaire à Champs-sur-Marne.

Lors de vos promenades à Champs-sur-Marne, vous pourrez constater comme il est bon de travailler au contact de la nature ; il n'y a qu'à observer le poil brillant des étudiants. Travailler au LPMDI a été un réel plaisir grâce à la présence de très chouettes collègues thésards. Merci à Aline Delbos (*la fleur qui aime les fleurs, et les tomates cerises*), Sylvain Guignot (*toujours optimiste même dans les situations les plus miséreuses à mon sens, chapeau bas !*), Nicolas Louvet (*tu as mené ta soutenance de thèse d'une main de maître, Bravo !*), Guillaume Pierre (*mon initiateur à L<sup>A</sup>T<sub>E</sub>X*), Tayeb Brouri (*sûrement le plus lucide sur la condition du doctorant*), Kévin Laurent, et Amandine Miksic. Les discussions, votre aide, et votre soutien resteront dans ma mémoire. Merci aussi aux précédents thésards Sébastien Vincent-Bonnieu, Christelle Fritz, et Thomas Brunet pour leur sympathique accueil. Et n'oublions pas les stagiaires rencontrés : Marijo Marinic (*collègue stagiaire en 2005, grâce à lui mes powerpoints ont toujours du succès*), Adelaïde Calbry-Muzyka du MIT Massachusetts (*merci d'avoir corrigé mon cv, Aïe aïe aïe... don't speak english very well*), et Ahmed Helal (*merci pour ta patience lors de mes expériences dans le noir et bonne chance pour ta thèse au MIT; un joyeux mélange d'escargots et de matière molle*).

Pour terminer, je souhaite remercier toutes les personnes qui se sont spécialement déplacées sur Paris pour assister à ma soutenance de thèse, ainsi que celles qui m'ont aidé dans la préparation du pot de thèse. Merci à Michèle Adler, Julie Goyon, Salah Bouchaib, Sylvain Guignot, et bien d'autres encore. Merci à Nicolas Louvet et Ahmed Helal pour leur talent de déménageur, respectivement avant la soutenance et après le pot de thèse. Les gâteaux et amuse-bouches ont été gracieusement fournis par Florence Rouyer, Kapil Krishan, Nicolas Louvet, Camilla Barbeta, Aline Delbos (*je repense souvent à ton si délicieux cake aux groseilles*), et par ma mère et ma sœur Cindy. Enfin, je tiens à remercier toutes les personnes pour lesquelles je n'ai pas su voir leur contribution, pourtant bel et bien réelle...

Yann, décembre 2009





# Table des matières

<b>Introduction</b>	<b>1</b>
<b>Partie A Matrice gélifiante</b>	<b>3</b>
<b>Chapitre I Solutions de polymères et de polyélectrolytes</b>	<b>5</b>
1 Généralités . . . . .	6
1.a Longueur de persistance . . . . .	6
1.b Interaction de volume exclu . . . . .	6
1.c Qualité du solvant . . . . .	7
2 Dynamique des polymères neutres . . . . .	7
2.a Régime dilué . . . . .	7
2.b Régime semi-dilué . . . . .	8
2.c Conclusion . . . . .	13
3 Dynamique des polyélectrolytes . . . . .	14
3.a Introduction : description statique d'une chaîne . . . . .	15
3.b Régime dilué . . . . .	17
3.c Régime semi-dilué . . . . .	18
3.d Conclusion . . . . .	21
4 Effet du sel sur la dynamique des polyélectrolytes . . . . .	21
4.a Régime dilué . . . . .	21
4.b Régime semi-dilué . . . . .	22
5 Résumé . . . . .	24
6 Notations . . . . .	26
<b>Chapitre II Solutions mixtes alginate-ferrofluide</b>	<b>29</b>
1 Introduction . . . . .	30
2 Ferrofluide citraté . . . . .	30
2.a Présentation générale . . . . .	30
2.b Propriétés magnétiques et physico-chimiques . . . . .	32
3 Alginate de sodium . . . . .	35
3.a Présentation . . . . .	35
3.b Propriétés gélifiantes . . . . .	36
3.c Caractérisation . . . . .	37
3.d Discussion : viscosimétrie sans sel . . . . .	48
3.e Résumé . . . . .	50
4 Étude rhéophysique globale des solutions mixtes . . . . .	51

4.a	Aspect des solutions mixtes . . . . .	51
4.b	Viscosimétrie . . . . .	52
4.c	Conclusion . . . . .	56
5	Étude rhéophysique locale des solutions mixtes . . . . .	56
5.a	Procédure expérimentale . . . . .	57
5.b	Forme d'une goutte sous un champ magnétique uniforme . . . . .	58
5.c	Relaxation des gouttes de démixtion . . . . .	63
5.d	Formation de filaments magnétiques . . . . .	66
5.e	Discussion . . . . .	67
5.f	Conclusion . . . . .	71
6	Conclusion et perspective . . . . .	72
 <b>Partie B Mousse aqueuse cristalline et liquide à bulles</b>		<b>73</b>
 <b>Chapitre III Les mousses liquides</b>		<b>75</b>
1	Les mousses . . . . .	76
1.a	Généralités . . . . .	76
1.b	Éléments d'une mousse et lois de Plateau . . . . .	77
1.c	Un système métastable . . . . .	78
2	Les nouvelles mousses . . . . .	79
 <b>Chapitre IV Génération de mousses cristallines</b>		<b>81</b>
1	Générateur microfluidique . . . . .	82
1.a	Principe de fonctionnement . . . . .	82
1.b	Formation d'une bulle . . . . .	83
2	Aspect des mousses cristallines humides . . . . .	83
3	Conclusion . . . . .	86
 <b>Chapitre V Pression osmotique et structures d'une mousse cristalline</b>		<b>87</b>
1	Introduction . . . . .	88
1.a	Définition de la pression osmotique . . . . .	88
1.b	Transition de structure d'une mousse monodisperse . . . . .	89
1.c	Objectifs et intérêts de l'étude . . . . .	90
2	Montage expérimental . . . . .	91
2.a	Présentation . . . . .	91
2.b	Protocole expérimental . . . . .	92
3	Résultats . . . . .	92
3.a	Transition de structure : observations . . . . .	92
3.b	Article Langmuir 2008 . . . . .	95
4	Conclusion et perspective . . . . .	104
 <b>Chapitre VI Vers des dispersions monodisperses micrométriques stables</b>		<b>105</b>
1	Introduction . . . . .	106
2	Modélisation . . . . .	107
2.a	Modèle idéal . . . . .	107
2.b	Condensation du gaz insoluble . . . . .	113

2.c	Conclusion . . . . .	113
3	Expériences . . . . .	113
3.a	Mélange de gaz soluble et insoluble . . . . .	114
3.b	Solution moussante : eau et glycérol . . . . .	115
3.c	Montage expérimental : gouttes . . . . .	117
3.d	Montage expérimental : bulles et gouttes . . . . .	120
3.e	Protocole expérimental . . . . .	122
4	Résultats . . . . .	124
4.a	Bulles monodisperses . . . . .	125
4.b	Gouttes monodisperses . . . . .	126
5	Discussion . . . . .	128
5.a	Vers des tailles submicrométriques . . . . .	128
5.b	Stabilité des bulles . . . . .	130
5.c	Stabilité des gouttes . . . . .	135
5.d	Dégazage de la solution moussante . . . . .	136
6	Conclusion et perspective . . . . .	137
7	Notations . . . . .	138
 <b>Partie C Mousse gélifiée</b>		<b>141</b>
 <b>Chapitre VII Drainage de mousse gélifiante</b>		<b>143</b>
1	Introduction . . . . .	144
2	Procédure expérimentale . . . . .	144
2.a	Solution moussante d'alginate de sodium . . . . .	144
2.b	Montage expérimental . . . . .	145
2.c	Protocole expérimental . . . . .	145
3	Résultats . . . . .	146
3.a	Effet de la gélification sur le drainage . . . . .	146
3.b	Interprétations . . . . .	149
4	Conclusion et perspective . . . . .	151
 <b>Chapitre VIII Mousse cristalline et mousse stimulable gélifiées</b>		<b>153</b>
1	Introduction . . . . .	154
2	Gélification . . . . .	154
2.a	Gélification retardée . . . . .	154
2.b	Protocole expérimental . . . . .	155
3	Mousse cristalline gélifiée . . . . .	156
3.a	Observations . . . . .	156
3.b	Analyse de l'empilement des bulles . . . . .	158
4	Mousse gélifiée magnéto-stimulable . . . . .	160
5	Conclusion et perspective . . . . .	162

Conclusion	163
Annexes	167
A Temps de relaxation d'une chaîne de polymère en solution	167
B Rhéométrie	171
C Préparation des solutions aqueuses	173
D Potentiel chimique de l'espèce soluble dans une goutte	175
Bibliographie	177

# Introduction

Les matériaux *intelligents* (ou *smart materials*) sont des systèmes élaborés capables de s'adapter, de réagir, ou d'évoluer sous l'effet de *stimuli* externes [1–3]. Le développement de ce domaine de recherche s'est amorcé au début des années 80, avec les alliages à mémoire de forme, les matériaux piezo-électriques, ou les cristaux liquides sensibles à un champ électrique et utilisés pour la fabrication d'écrans de télévision. Aujourd'hui, ce champ des matériaux intelligents est devenu interdisciplinaire, il met en relation la biologie, la médecine, l'informatique, les nanomatériaux, la robotique, . . . Ce caractère interdisciplinaire est renforcé par le développement d'une autre thématique émergente, le *biomimétisme*, qui consiste à imiter ou s'inspirer de la nature pour optimiser des fonctions. En effet, la nature offre la possibilité de concevoir des matériaux mécaniquement plus résistants en adoptant une architecture *intelligente* résultante de millions d'années d'évolution, on peut citer par exemple la structure multi-échelle des coquillages ou celle du fil d'araignée [4, 5]. Le biomimétisme est également développé pour aborder les problèmes de locomotion. Ainsi, les chercheurs s'attachent à appliquer des stratégies de locomotion différentes de celle de la roue pour s'adapter à des environnements différents. Une équipe du MIT Massachusetts a reproduit le déplacement de l'escargot avec un robot muni d'un fluide à base de carbopol (polymère d'acide acrylique), dont les propriétés viscoélastiques sont équivalentes à celles de la bave d'escargot [6–8]. Ce robot escargot peut ainsi se mouvoir sur des pentes élevées, et même au plafond [9]. Ces mêmes chercheurs tentent de réaliser des mini-escargots qui auront la capacité de ramper au niveau des muqueuses à des fins médicales ou chirurgicales [9]. Dans le monde des micro-organismes, un déplacement nécessite un mouvement temporellement dissymétrique car les effets visqueux dominent les effets inertiels [10]; cette stratégie de locomotion peut être reproduite avec un assemblage de particules magnétiques sollicité de façon contrôlée par un champ magnétique [11, 12]. Ces derniers exemples illustrent tout particulièrement l'apport de la *matière molle* dans la thématique des matériaux intelligents [13, 14].

La matière molle est par définition une classe de la matière très susceptible à une sollicitation, elle offre une large palette d'éléments pour l'élaboration de matériaux fonctionnels, on peut citer : les polymères (conducteurs, polyélectrolytes, biopolymères), les milieux divisés (colloïdes, émulsions, mousses), les cristaux liquides, les membranes biologiques, les interfaces, et les phénomènes de capillarité, de mouillage, d'écoulement, d'auto-association. Ainsi de nombreux matériaux stimulables voient le jour, par exemple : des gels magnéto et thermo-stimulables [15], des fluides viscoélastiques magnétiques [16, 17], des fluides électrorhéologiques [18], des matériaux déformables photosensibles [19], des caoutchoucs auto-cicatrisants [20], des mousses liquides magnétiques [21, 22]. Il y a également des systèmes photoniques (ou opalescents) développés à partir de l'inclusion ordonnée de colloïdes mono-dispersés dans une matrice gélifiée; ces matériaux changent de couleur selon la qualité du solvant [23], sous une action mécanique [24], ou sous un champ électrique [25].

Le projet développé dans cette thèse est la création de mousses photoniques magnéto-réactives; des mousses aux propriétés optiques particulières de diffraction dans le domaine visible et modulables par un champ magnétique. Pour cela, nous proposons d'utiliser des gels physiques incorporant des particules magnétiques (les ferrogels), ces systèmes forment des milieux élastiques originaux dont l'élongation ou la courbure est contrôlée par un champ magnétique [26, 27]. Ce travail se divise en 3 grandes parties :

### **Partie A : matrice gélifiante**

Nous avons choisi comme matériau stimuable un système mixte composé d'alginate de sodium et de nanoparticules magnétiques. L'alginate de sodium est un polyelectrolyte, qui a la propriété de gélifier en présence d'ions  $\text{Ca}^{2+}$ . Cette partie comprend des rappels sur la dynamique des polyelectrolytes (**Chapitre I**) et l'étude rhéophysique du système mixte (**Chapitre II**). Ce travail a été réalisé au laboratoire *Matière et Systèmes Complexes* (MSC) en collaboration avec le laboratoire *Liquides Ioniques et Interfaces Chargées* (LI2C) de l'université Pierre et Marie Curie.

### **Partie B : mousse cristalline et liquide à bulles**

Les applications photoniques requièrent des matériaux structurés. Après une brève introduction aux mousses liquides (**Chapitre III**), nous présentons au **Chapitre IV** une technique microfluidique permettant la génération de mousses ordonnées constituées de bulles monodisperses. La structure et la pression osmotique de ces mousses aqueuses sont étudiées en fonction de la fraction liquide au **Chapitre V**. Des propriétés optiques dans le domaine visible impose de réaliser des mousses monodisperses avec des cellules de très petite taille, de l'ordre de  $1 \mu\text{m}$ . Ce défi expérimental est abordé au **Chapitre VI** à l'aide d'une méthode de rétrécissement de bulles, dont nous évaluons le potentiel pour la création de bulles micrométriques et submicrométriques stables. Ces études ont été réalisées au *Laboratoire de Physique et des Matériaux Divisés et des Interfaces* (LPMDI).

### **Partie C : mousse gélifiée**

Dans cette dernière partie, nous combinons nos connaissances sur les mousses liquides et les propriétés de gélification de l'alginate de sodium. Tout d'abord, nous exposons au **Chapitre VII** les premiers résultats d'expériences de gélification de mousses par un drainage forcé. Ensuite, nous montrons au **Chapitre VIII** qu'il est possible de figer la structure des mousses cristallines issues de la microfluidique par une méthode de gélification cinétiquement contrôlée. Enfin, nous dévoilerons les premières mousses rigides magnéto-stimulables.

**Première partie**  
**Matrice gélifiante**





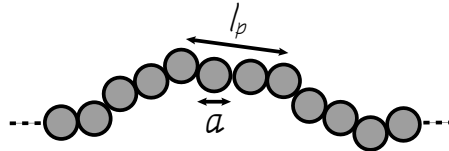
# Chapitre I

## Solutions de polymères et de polyélectrolytes

**Ce chapitre présente les descriptions théoriques des propriétés dynamiques des solutions de polymères linéaires en bon solvant. Les propriétés des polymères chargés (polyélectrolytes) sont également présentés et peuvent grandement différer de leurs homologues neutres. Les différents comportements sont résumés à la page 24.**

## 1 Généralités

Un polymère est une grande molécule (macromolécule) constituée par la répétition de motifs nommés monomères, comme l'illustre la **Figure I.1**. Le nombre de répétitions est appelé degré de polymérisation  $N$ .



**Figure I.1 – Schéma d'un polymère constitué de monomères de taille  $a$ .**

Suivant la nature chimique de la chaîne, une longueur de persistance  $l_p$  apparaît pour laquelle les monomères forment un segment rigide.

Les polymères peuvent être de différentes structures : ramifiées, en étoiles ou linéaires. Dans cette thèse, nous considérons seulement les polymères linéaires : les homopolymères (un seul type de monomère) et les copolymères (différents monomères ayant des enchaînements aléatoires ou réguliers). Ces grandes molécules abondent autour de nous, on peut citer par exemple : le polyéthylène et le polystyrène constituant des matières plastiques, le nylon et le polychlorure de vinyl dans le domaine des textiles, la cellulose constituant le bois, et également l'ADN un polymère chargé [28–31].

Dans ce chapitre, nous nous intéressons uniquement aux homopolymères. Afin de décrire leur comportement en solution, différentes notions sont introduites : la longueur de persistance, l'interaction de volume exclu, et la qualité du solvant.

### 1.a Longueur de persistance

Les monomères sont raccordés par des liaisons covalentes avec des angles de valence dictés par la chimie, ce qui entraîne l'apparition d'une longueur de persistance  $l_p$  : la distance au-delà de laquelle la chaîne perd la mémoire de son orientation. Une chaîne polymère peut donc être vue comme l'assemblage de segments rigides de longueur  $l_p$  décorrélés ou librement joints. Dans les descriptions théoriques, on peut réduire une chaîne à un nombre  $g_p$  de segments rigides de taille  $l_p$ , appelés *segments de Kuhn*<sup>1</sup>, au lieu de manipuler  $N$  monomères de taille  $a$ . On raisonne ainsi en terme de chaîne idéale où l'angle entre deux segments est libre. Par la suite, nous raisonnerons principalement en utilisant des lois d'échelle, et par simplicité nous utilisons le degré de polymérisation  $N$  et la taille du monomère  $a$ . Une chaîne idéale obéit à une statistique gaussienne, sa taille  $R$  est proportionnelle à  $N^{1/2}a$ . Ce modèle de la chaîne idéale ne prend pas en compte les interactions de volume exclu.

### 1.b Interaction de volume exclu

Deux monomères ne peuvent se rapprocher au point d'occuper la même position au même instant. Un certain volume est indisponible pour un monomère en raison de la présence de ces voisins, ce qui définit un volume exclu. L'interaction de volume exclu est donc une répulsion de type stérique entre monomères. Sa considération en complément de l'attraction

1. Dans le formalisme des polymères, la notion de *longueur de Kuhn* est récurrente. Ce n'est que la longueur de persistance à un facteur près, juste une question de définition [30].

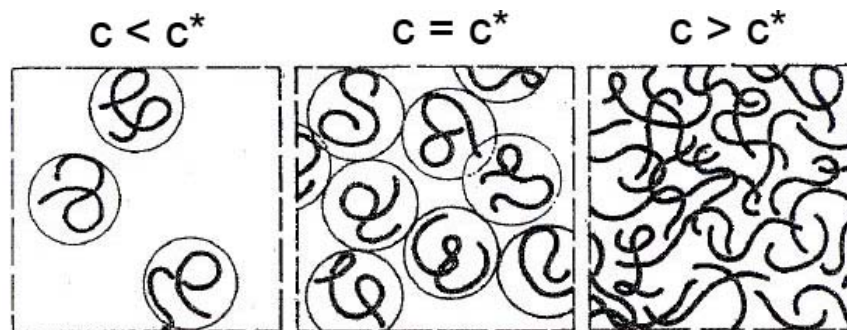
de van der Waals entre monomères permet une description physique beaucoup plus réaliste du comportement des polymères en solution.

### 1.c Qualité du solvant

Une chaîne polymère prend différentes conformations suivant le solvant. On qualifie de *bon solvant*, un solvant pour lequel la chaîne est gonflée; les monomères préfèrent être au contact du solvant, ainsi la taille de la chaîne est donnée par une marche auto-évitante de monomères ( $R \propto N^{3/5}$ ). Dans un *solvant  $\theta$* , l'interaction d'un monomère avec une molécule de solvant ou un autre monomère est identique, la conformation est donnée par la statistique gaussienne ( $R \propto N^{1/2}$ ). Enfin, en *mauvais solvant* les monomères évitent les molécules de solvant, la chaîne s'effondre et sa taille est proportionnelle à  $N^{1/3}$ . Pour un couple polymère-solvant donné, il est utile de mentionner qu'il existe une température  $\theta$  séparant les régimes de bon solvant ( $T > \theta$ ) et de mauvais solvant ( $T < \theta$ ). Dans tout le chapitre, il est supposé un régime de bon solvant.

## 2 Dynamique des polymères neutres

Différents régimes se présentent suivant la concentration en monomères  $c$  dans la solution, comme l'illustre la **Figure I.2**. Le comportement dynamique change drastiquement selon le régime considéré, comme on le verra dans la suite. Pour une concentration  $c$  inférieure à une concentration  $c^*$  dite de recouvrement, on a le régime dilué, où les chaînes forment des pelotes indépendantes les unes des autres.



**Figure I.2 – Solution diluée et semi-diluée (extrait de [28]).**

$c < c^*$  régime dilué,  $c = c^*$  recouvrement des pelotes de polymères, et  $c > c^*$  régime semi-dilué.

Lorsque  $c$  est supérieure à  $c^*$ , le système est en régime semi-dilué : les pelotes de polymère se recouvrent à mesure que la concentration augmente [28–30].

### 2.a Régime dilué ( $c < c^*$ )

Une solution diluée est un système de pelotes de polymères éloignées les unes des autres. On peut donc négliger leurs interactions et les assimiler raisonnablement à des sphères de rayon  $R$  non perméable au solvant (modèle de Zimm) [29, 32]. Le rayon  $R$  est donné par la description statique des polymères, basée sur le concept d'interaction de volume exclu :

$$R \approx N^\nu a \quad (\text{I.1})$$

avec  $\nu$  égal à :

- $3/5$ , en bon solvant (pelote gonflée, proportionnel au rayon de Flory) ;
- $1/2$ , en solvant  $\theta$  (comportement de chaîne idéale) ;
- $1/3$ , en mauvais solvant (pelote effondrée sur elle-même).

La viscosité d'une suspension de sphères dures à taux de cisaillement nul en fonction de leur fraction volumique  $\phi$  est donnée par la formule d'Einstein [29, 30] :

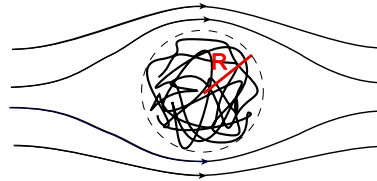
$$\eta_0 = \eta_s \left( 1 + \frac{5}{2} \phi \right) \quad (\text{I.2})$$

où  $\eta_0$  et  $\eta_s$  sont respectivement la viscosité dynamique de la suspension et du solvant. L'éq. (I.2) peut être écrite en faisant apparaître  $R$  et la concentration massique en polymère  $C_m$  :

$$\eta_0 = \eta_s \left( 1 + \frac{5}{2} \frac{4\pi N_A}{3M} R^3 C_m \right) \quad (\text{I.3})$$

où  $N_A$  est le nombre d'Avogadro, et  $M$  est la masse molaire du polymère. La viscosité  $\eta_0$  croît linéairement avec la concentration  $C_m$ .

**Figure I.3 – Ligne d'écoulement autour d'une pelote de polymère de rayon  $R$ , supposée non perméable au solvant.**



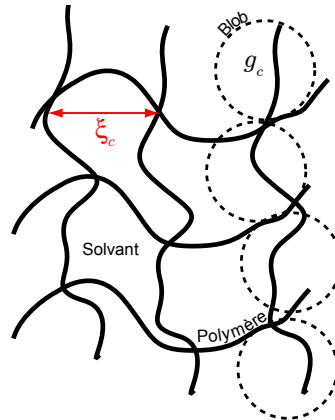
Il en est de même avec le volume de la pelote à concentration fixée : plus il est important, plus la viscosité est élevée. En effet, plus l'objet est volumineux et plus les lignes de courant autour de celui-ci sont déformées (voir **Figure I.3**), la dissipation d'énergie est accrue. La viscosité d'une solution diluée en polymère peut être alors modulée en modifiant la taille des pelotes, et donc en changeant la qualité du solvant.

## 2.b Régime semi-dilué ( $c \geq c^*$ )

Lorsque la distance entre les pelotes de polymère est comparable à la taille des pelotes, la concentration  $c$  est égale à la concentration critique de recouvrement  $c^*$  ; le système entre dans le régime semi-dilué. Dans une certaine gamme de concentration le système est non-enchevêtré, ce n'est qu'au-delà de la concentration d'enchevêtrement  $c_e$  que le polymère est considéré comme enchevêtré ; plusieurs recouvrements de chaînes sont nécessaires [31–36].

Dans cette partie, il sera mis en lumière la dépendance de la viscosité et du temps de relaxation des solutions en fonction de la concentration en polymère, pour les régimes non enchevêtré et enchevêtré. Pour ce faire, on utilise une approche en loi d'échelle développée par P.-G. de Gennes dans les années 70 [28]. En premier lieu, nous introduisons une grandeur essentielle : la longueur de corrélation  $\xi_c$ .

- Longueur de corrélation  $\xi_c$



**Figure I.4 – Illustration de la longueur de corrélation  $\xi_c$ .**

La longueur de corrélation est la maille caractéristique du réseau, le système peut être divisé en blobs de corrélation contenant chacun  $g_c$  monomères de taille  $\xi_c$ .

Sur des échelles inférieures à la longueur  $\xi_c$  et supérieures à la taille  $a$  du monomère, l'ensemble des monomères sont corrélés par des fluctuations locales de la concentration  $c$ . Au-delà de  $\xi_c$ , ces fluctuations sont décorrélées. C'est pourquoi la distance  $\xi_c$  est appelée *longueur de corrélation* [31].  $\xi_c$  apparaît seulement en régime semi-dilué, elle traduit la distance entre les contacts binaires interchaînes (voir **Figure I.4**). Elle s'interprète généralement comme étant :

- la maille du réseau de polymères ;
- la portée des interactions de volume exclu et hydrodynamiques (à un coefficient près) au sein d'une même chaîne, introduisant ainsi les blobs de corrélation ;
- la portée des interactions électrostatiques dans le contexte des polymères chargés sans sel [32, 37].

L'essentiel pour la suite est de connaître le comportement de  $\xi_c$  en fonction de la concentration en monomère  $c$ . De Gennes a évalué  $\xi_c$  par un raisonnement en loi d'échelle (éq. (I.4)), où  $\xi_c$  est tout simplement égale à la taille d'une pelote en régime dilué pour  $c = c^*$  et ne dépend pas du degré de polymérisation  $N$  [28].

$$\xi_c = R \left( \frac{c}{c^*} \right)^m \quad (\text{I.4})$$

où  $R$  est la taille d'une pelote en régime dilué donnée par l'éq. (I.1),  $m$  un exposant à déterminer, et  $c^* \approx N/R^3$  la concentration de recouvrement des pelotes, soit en bon solvant :

$$c^* \approx N^{-4/5} a^{-3} \quad (\text{I.5})$$

Ainsi, la loi d'échelle de  $\xi_c$  pour un polymère neutre en bon solvant est donnée par l'éq. (I.6).

$$\xi_c \propto c^{-3/4} \quad (\text{I.6})$$

On voit que la longueur de corrélation diminue avec la concentration en polymère. Le système peut être divisé en sous-unités de taille  $\xi_c$ , nommées blobs de corrélation, contenant  $g_c$  monomères. Au-delà de  $\xi_c$ , les interactions hydrodynamiques et de volumes exclus sont écrantées, la chaîne est alors un assemblage de  $N/g_c$  blobs librement joints, obéissant à la statistique gaussienne (**Figure I.4**). Sur des échelles inférieures à  $\xi_c$ , les monomères sont soumis aux interactions de volume exclu ; la conformation de cette portion de chaîne est identique à celle donnée en régime dilué, soit  $\xi_c \propto g_c^\nu a$  (voir **p. 7**). En bon solvant ( $\nu = 3/5$ ), on a :

$$g_c \propto c^{-5/4} \quad (\text{I.7})$$

**Remarque:** En régime dilué ou semi-dilué, une chaîne est intrinsèquement sous-divisée en blobs thermiques de taille  $\xi_T$  et contenant  $g_T$  monomères (ou plutôt segments de Kuhn, voir **Section 1.a p. 6**). À l'intérieur de ce blob, les effets thermiques dominent les interactions de volume exclu, cette portion de chaîne a ainsi une conformation idéale, soit  $\xi_T \approx g_T^{1/2} a$ . Aux échelles supérieures à  $\xi_T$ , les interactions de volume exclu dominant [31]. Nous n'aurons pas besoin d'utiliser les blobs thermiques par la suite.

### • Séparation d'échelles et critère d'enchevêtrement

Le régime semi-dilué se constitue d'une séparation d'échelle ou hiérarchisation. Selon l'échelle  $l$  observée, différents comportements peuvent être décrits :

1.  $a < l < \xi_c$  : les interactions hydrodynamiques couplent le mouvement des monomères et affectent la dynamique. Le comportement est décrit par le modèle de Zimm (voir **Annexe A**).
2.  $\xi_c < l < d_{tube}$  : les interactions hydrodynamiques sont écrantées par la présence des autres chaînes<sup>2</sup>. Le comportement est décrit par le modèle de Rouse (**Annexe A**).
3.  $l > d_{tube}$  : les interactions topologiques dominent, la dynamique est décrite par le modèle de reptation (pour les polymères enchevêtrés).

Dans la description des polymères enchevêtrés, l'idée principale est qu'une chaîne est confinée dans un tube formé par les autres chaînes, les mouvements transverses sont localement entravés ; la chaîne diffuse principalement suivant l'axe du tube. Pour cela, un certain nombre de chaînes doivent se recouvrir ; le diamètre du tube  $d_{tube}$  caractérisant l'ensemble des contraintes topologiques bloquant transversalement une chaîne est alors plus grande que  $\xi_c$  [31, 32]. Cela implique que la concentration  $c$  soit supérieure à une concentration  $c_e$  dite d'enchevêtrement.

Dans ce qui suit, nous déterminons la dépendance en concentration  $c$  de grandeurs telles que le temps de relaxation  $\tau$  du système<sup>3</sup> et la viscosité à taux de cisaillement nul  $\eta_0$ , dans les régimes non-enchevêtré et enchevêtré en bon solvant. Nous suivons pour cela la même démarche que Rubinstein et Colby en considérant les différentes échelles du système [31].

### • Polymères non enchevêtrés ( $c^* < c < c_e$ )

Sur des échelles inférieures à  $\xi_c$ , les interactions hydrodynamiques sont prédominantes. La dynamique du blob de taille  $\xi_c$  est régie par le modèle de Zimm (voir **Annexe A**). Son temps de relaxation est donné par :

2.  $d_{tube}$  est le diamètre du tube de reptation décrivant la dynamique d'une chaîne en régime semi-dilué enchevêtré, voir **p. 11**

3.  $\tau$  étant le temps relaxation le plus long

$$\tau_{Zimm} \approx \frac{\eta_s}{kT} \xi_c^3 \quad (\text{I.8})$$

où  $\eta_s$  est la viscosité du solvant,  $k$  la constante de Boltzmann et  $T$  la température. Sur des échelles supérieures à  $\xi_c$ , les interactions de volume exclu et hydrodynamique sur une même chaîne sont écrantées. On a alors une marche aléatoire de  $N/g_c$  blobs de corrélation relaxant par un processus de type Rouse, dont le temps  $\tau_{Rouse}$  est également le temps de relaxation le plus long du système. Son expression à partir de l'éq. (I.8) est la suivante :

$$\tau_{Rouse} \approx \tau_{Zimm} \left( \frac{N}{g_c} \right)^2 \quad (\text{I.9})$$

L'exposant 2 est relié à la présence d'une marche aléatoire de  $N/g_c$  blobs de corrélation (voir **Annexe A**). La dépendance en  $c$  du temps de relaxation du système non enchevêtré est déduite en utilisant les expressions (I.6), (I.7), et (I.8).

$$\tau_{Rouse} \propto c^{1/4} \quad (\text{I.10})$$

Finalement, on établit la dépendance de la viscosité  $\eta_0$  avec la concentration en sachant que  $\eta_0 \approx G(\tau_{Rouse})\tau_{Rouse}$  (relation de Maxwell), et que le module terminal  $G(\tau_{Rouse})$  pour les polymères non enchevêtrés est de l'ordre de  $kT$  par chaîne [31].

$$G(\tau_{Rouse}) \approx \frac{kTc}{N} \quad (\text{I.11})$$

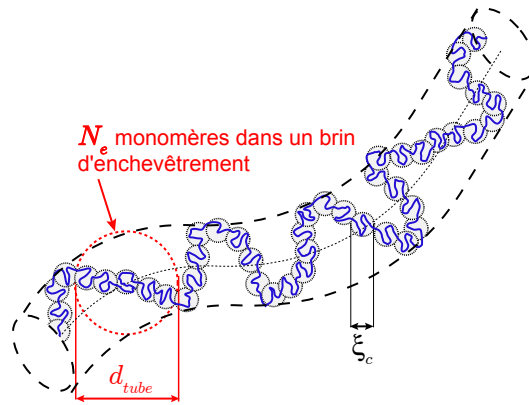
En conclusion, la viscosité dynamique à taux de cisaillement nul  $\eta_0$  en fonction de la concentration en régime non enchevêtré et en bon solvant est :

$$\eta_0 \propto c^{5/4} \quad (\text{I.12})$$

- **Polymères enchevêtrés ( $c > c_e$ ) : modèle de Doi-Edwards**

Le modèle de Doi-Edwards permet de prédire le comportement dynamique d'une solution de polymère enchevêtré à partir du modèle de reptation développée par de Gennes [28, 30]. Afin de se mouvoir, une chaîne doit se faufiler au travers de nombreux obstacles, matérialisés par les autres chaînes. Ces obstacles définissent un tube enveloppant/piégeant la chaîne polymère considérée. Comme l'illustre la **Figure I.5**, ce tube de diamètre  $d_{tube}$  représente toutes les contraintes topologiques s'exerçant sur elle, la chaîne ne peut *ramp*er que suivant l'axe du tube et toute évation latérale est bloquée [28–30, 38].





**Figure I.5 – Tube de reptation d’une chaîne de polymère.**

La chaîne de polymère ne peut glisser que le long de l’axe du tube, ce dernier représente les contraintes topologiques s’exerçant sur elle. Les blobs de corrélation des autres chaînes ne sont pas représentés.

Ce confinement nécessite un certain nombre de recouvrement avec les autres chaînes, la taille du tube est par conséquent proportionnelle et supérieure à la longueur caractéristique du système, soit  $d_{tube} \propto \xi_c$  et donc en bon solvant :

$$d_{tube} \propto c^{-3/4} \quad (\text{I.13})$$

De même que précédemment, on évalue les dépendances en concentration  $c$  de grandeurs dynamiques du système enchevêtré. Pour ce faire, examinons d’abord la plus petite échelle du système, à l’intérieur d’un blob de corrélation (voir **Figure I.5**). À cette échelle, l’expression du temps de relaxation  $\tau_{Zimm}$  est la même que celle utilisée en régime non-enchevêtré.

$$\tau_{Zimm} \approx \frac{\eta_s}{kT} \xi_c^3 \quad (\text{I.14})$$

Pour une échelle comprise entre  $\xi_c$  et  $d_{tube}$ , les interactions de volume exclu et hydrodynamiques au sein d’une même chaîne sont écrantées, et les interactions de type topologique sont négligeables. Un brin d’enchevêtrement est constitué de  $N_e/g_c$  blobs de corrélation librement joints, son mouvement est de type Rouse (voir **Figure I.5**). Ainsi, l’expression du temps de relaxation  $\tau_{Rouse}$  de ce fragment de chaîne à partir de  $\tau_{Zimm}$  est :

$$\tau_{Rouse} \approx \tau_{Zimm} \left( \frac{N_e}{g_c} \right)^2 \quad (\text{I.15})$$

Notons que la forme de cette relation est semblable à celle obtenue en régime non enchevêtré (voir **Annexe A**). Aux échelles supérieures au diamètre du tube de reptation, les interactions topologiques dominent. La dynamique de la chaîne est donnée par le modèle reptation. Son temps de relaxation est le temps de reptation  $\tau_{rept}$  au bout duquel la chaîne sort de son tube initial par un processus diffusif [28–31]. La relation  $\tau_{rept}/\tau_{Rouse} \approx (N/N_e)^3$  permet d’accéder aisément à  $\tau_{rept}$  (voir **Annexe A** pour la démonstration) :

$$\tau_{rept} \approx \frac{\eta_s}{kT} \xi_c^3 \left( \frac{N_e}{g_c} \right)^2 \left( \frac{N}{N_e} \right)^3 \quad (\text{I.16})$$

À ce stade, on doit d'abord déterminer la dépendance en  $c$  de  $N_e$ , le nombre de monomères dans un brin d'enchevêtrement (voir **Figure I.5**). En sachant que le diamètre du tube est constitué d'une assemblée librement jointe de  $N_e/g_c$  blobs de corrélation de taille  $\xi_c$ , on a :

$$d_{tube} \approx \left( \frac{N_e}{g_c} \right)^{1/2} \xi_c \quad (\text{I.17})$$

En combinant cette dernière avec les expressions **(I.6)**, **(I.7)** et **(I.13)**, on a :

$$N_e \propto c^{-5/4} \quad (\text{I.18})$$

Et on obtient immédiatement la dépendance en  $c$  de  $\tau_{rept}$  :

$$\tau_{rept} \propto c^{3/2} \quad (\text{I.19})$$

La viscosité  $\eta_0$  est déduite de la connaissance du module élastique  $E$  (valeur du plateau caoutchoutique).  $E$  est de l'ordre de l'énergie thermique multipliée par la densité de brin d'enchevêtrement  $1/(\xi_c^3 N_e/g_c) \approx 1/(d_{tube}^2 \xi_c)$  :

$$E \approx \frac{kT}{d_{tube}^2 \xi_c} \propto c^{9/4} \quad (\text{I.20})$$

Enfin, en utilisant la relation de Maxwell  $\eta_0 \approx E\tau_{rept}$ , la loi d'échelle en bon solvant de la viscosité dynamique  $\eta_0$  en fonction de la concentration en monomères  $c$  en régime enchevêtré est :

$$\eta_0 \propto c^{15/4} \quad (\text{I.21})$$

## 2.c Conclusion

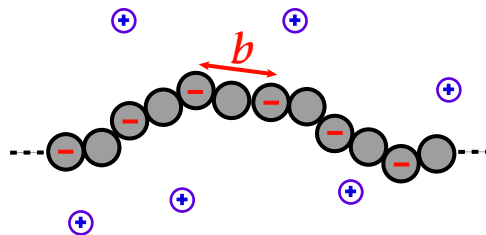
Dans cette partie, nous avons passé en revue les descriptions théoriques statiques et dynamiques des solutions de polymères neutres en bon solvant. La dépendance en concentration de la longueur de corrélation  $\xi_c \propto c^{-3/4}$  a été confirmée par des expériences de diffusion de neutrons [39]. Des études expérimentales sont en assez bon accord avec les lois d'échelle prédites, on peut citer Hervet *et al.* [40], Adam et Delsanti [41, 42] dans les années 80. Pour des solutions en régime semi-dilué enchevêtré, ces auteurs montrent que la viscosité à taux de cisaillement nul  $\eta_0$  et le temps de relaxation  $\tau$  ont des dépendances en concentration un peu plus élevées que les prédictions :  $\eta_0 \propto c^{4-5}$  et  $\tau \propto c^2$ . Selon Liliane Léger [29], ces écarts sont liés au fait qu'il n'est pas rigoureusement correct de considérer des obstacles fixes dans le modèle de reptation, surtout lorsque le nombre de recouvrements d'une chaîne de polymère avec les autres est inférieur à 10. Dans ce même régime, d'autres auteurs trouvent une valeur de 3,2 pour la viscosité, inférieure au 3,75 de la théorie [43]. En ce qui concerne le régime semi-dilué non-enchevêtré, peu d'attention semble y avoir été portée.

Qu'en est-il des polyélectrolytes ? Leur comportement différent de celui des polymères neutres aussi bien en régime dilué que semi-dilué. La section suivante introduit de nouvelles notions, et leurs propriétés dynamiques seront décrites.

### 3 Dynamique des polyélectrolytes

Un polyélectrolyte est un polymère dont les monomères portent une charge électrique. Il est par conséquent hydrosoluble. Une représentation schématique d'un polyélectrolyte de type anionique est donnée en **Figure I.6**, où deux charges consécutives sont séparées par une distance  $b$ . Les charges sont ici supposées être réparties uniformément sur la chaîne; un taux de charge peut être défini par  $f = a/b$  ou  $N_b/N$  ( $N_b$  étant le nombre de monomères chargés par chaîne),  $f$  étant compris entre 0 (chaîne neutre) et 1 (chaîne totalement chargée).

Les polyélectrolytes sont présents au quotidien, que ce soit à l'état naturel ou obtenus artificiellement. Parmi les polyélectrolytes artificiels, on peut citer le poly(acide acrylique) (PAAH), le polyacrylate de sodium (PAANa), le polystyrène sulfonate de sodium (PSSNa). Quant aux polyélectrolytes naturels qui sont biocompatibles et biodégradables, on peut citer l'ADN (chargé négativement), les protéines. Il y a également les polysaccharides tels que : l'alginate (extrait des algues brunes) ou le chitosane (extrait de la coquille des crustacés), qui sont utilisés en cosmétique et en pharmacologie pour leur propriété d'encapsulation et de protection, dans l'agro-alimentaire pour leur propriétés épaississantes et gélifiantes, ainsi que dans la nouvelle discipline nommée *cuisine moléculaire* qui structure et déstructure les aliments afin multiplier les formes et les saveurs [44–46].



**Figure I.6 – Schéma d'un polyélectrolyte et de ses contre-ions en solution.**

$b$  est la distance entre deux charges consécutives portées par des monomères de taille  $a$ .

La physique des polyélectrolytes fait l'objet de nombreux travaux aussi bien expérimentaux que théoriques [32, 47]. Des exemples d'études sont : l'adsorption sur des surfaces [48], les propriétés structurales en solution [49], les polyélectrolytes hydrophobes en solution (modèle du collier de perles) [45], la formation de couches alternées de polyélectrolytes de charges opposées [50], la complexation de polyélectrolytes en présence d'objets chargés, ou les propriétés dynamiques en solution, que nous énonçons dans la suite. Le comportement physique des polymères chargés diffère des polymères neutres en raison de la présence d'interactions électrostatiques. Parmi ces différences, on peut citer :

- une concentration de recouvrement  $c^*$  beaucoup plus basse ;
- un écart entre  $c^*$  et  $c_e$  plus important ;
- une viscosité  $\eta_0 \propto c^{1/2}$  en régime semi-dilué non enchevêtré (loi de Fuoss)<sup>4</sup> ;
- une pression osmotique plus grande, à une concentration donnée en polymère ;
- une longueur de persistance dépendant de la force ionique.

Comme précédemment, nous présentons les propriétés dynamiques des polyélectrolytes en bon solvant, en suivant la démarche de Dobrynin, Colby et Rubinstein [31, 32, 37]. Mais en premier lieu, intéressons-nous à une chaîne chargée en solution.

4. De nombreux travaux confirment cette loi, mais avec quelle rigueur expérimentale ? C'est ce dont Boris et Colby ont discuté en 1998 [51].

### 3.a Introduction : description statique d'une chaîne

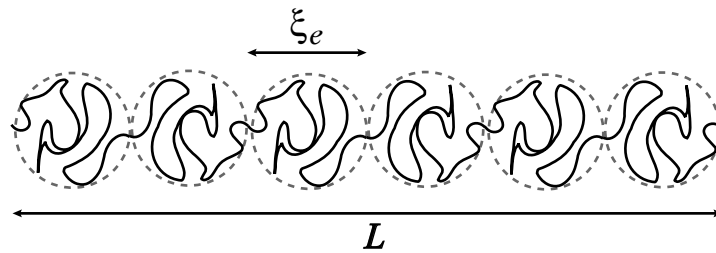
Dans cette partie, nous spécifions la conformation d'un polyélectrolyte en solution diluée, et donnons ses dimensions caractéristiques.

- **Blobs électrostatiques et conformation d'une chaîne, approche en loi d'échelle**

Une chaîne chargée peut être divisée en sous-unités de taille  $\xi_e$ , que l'on nomme blobs électrostatiques [32, 37, 52, 53]. À l'intérieur d'un blob, les interactions électrostatiques sont négligeables devant l'énergie thermique, la portion de chaîne se comporte alors comme une chaîne neutre, dont la conformation dépend de la qualité du solvant. En bon solvant,  $\xi_e$  est donnée par l'éq. (I.22).

$$\xi_e \approx g_e^{3/5} a \quad (\text{I.22})$$

où  $g_e$  est le nombre de monomères dans un blob électrostatique, et  $a$  la taille d'un monomère. Au-delà de la distance  $\xi_e$ , les blobs sont soumis à une répulsion électrostatique, et adoptent une conformation étirée minimisant l'énergie électrostatique, comme le schématise la **Figure I.7**.



**Figure I.7 – Conformation d'une chaîne de polyélectrolyte en régime dilué.**

La chaîne est divisée en blobs électrostatiques de taille  $\xi_e$ . Au-delà de  $\xi_e$ , les répulsions électrostatiques dominent les effets thermiques : la chaîne forme un bâtonnet de longueur  $L$ .

Un raisonnement en loi d'échelle permet d'évaluer les grandeurs  $\xi_e$  et  $g_e$ , et par conséquent la longueur  $L$  du polymère chargé. Dans un blob électrostatique, l'énergie totale d'interaction électrostatique  $U_e$  entre tous les monomères chargés est de l'ordre de  $kT$ . On écrit alors :

$$U_e \approx \frac{(efg_e)^2}{4\pi\epsilon_r\epsilon_0\xi_e} \approx kT \quad (\text{I.23})$$

où  $\epsilon_0$  et  $\epsilon_r$  sont respectivement les permittivités électriques du vide et relative du solvant, et  $efg_e$  la charge totale dans un blob électrostatique. On peut introduire une grandeur caractéristique du solvant, la longueur de Bjerrum  $l_B$  : la distance entre deux charges élémentaires  $e$ , telle que l'énergie d'interaction électrostatique est égale à l'énergie thermique  $kT$ .

$$l_B = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r kT} \quad (\text{I.24})$$

Dans le cas de l'eau pure à 25 °C, on a  $l_B = 0,71$  nm. En combinant l'éq. (I.23) avec l'éq. (I.24), et en remplaçant  $g_e$  par son expression (I.22), on obtient l'éq. (I.25) :

$$\frac{l_B(fg_e)^2}{g_e^{3/5}a} \approx 1 \quad (\text{I.25})$$

On en déduit alors successivement les expressions de  $g_e$  et  $\xi_e$  :

$$g_e \approx \left(\frac{l_B}{a} f^2\right)^{-5/7} \quad (\text{I.26})$$

$$\xi_e \approx a \left(\frac{l_B}{a} f^2\right)^{-3/7} \quad (\text{I.27})$$

Les répulsions électrostatiques dominent aux échelles supérieures à  $\xi_e$ , les blobs électrostatiques se repoussent et tendent à s'aligner, et la chaîne forme un bâtonnet constitué de  $N/g_e$  blobs électrostatiques de taille  $\xi_e$ ; sa longueur est alors  $L \approx (N/g_e)\xi_e$ . En bon solvant, on a :

$$L \approx Na \left(\frac{l_B}{a}\right)^{2/7} f^{4/7} \quad (\text{I.28})$$

On voit que la chaîne croît linéairement avec le degré de polymérisation  $N$  (chaîne étirée), et une augmentation du taux de charge  $f$  crée un allongement supplémentaire. Une approche de type *Flory* est également possible, la minimisation de l'énergie libre d'une chaîne (contenant à la fois un terme entropique et d'interaction) en fonction de sa taille donne une expression similaire à un terme correctif près [32].

### ● Chaîne et contre-ions

Nous discutons brièvement de la modification de l'éq. (I.28) lorsque le taux de charge  $f$  élevé. Une chaîne fortement chargée en solution voit son taux de charge intrinsèque  $f$  réduit à un taux de charge effectif  $f'$ ; une condensation des contre-ions sur la chaîne se produit pour diminuer les répulsions électrostatiques. Plusieurs modèles décrivent ce phénomène de condensation [32], dont le plus simple est le modèle d'Oosawa-Manning [32, 54, 55]. Ce modèle considère deux états des contre-ions : libres et condensés (localisés et sans la possibilité de se mouvoir le long de la chaîne). On introduit le paramètre  $\zeta$  d'Oosawa-Manning, qui vaut pour des contre-ions monovalents :

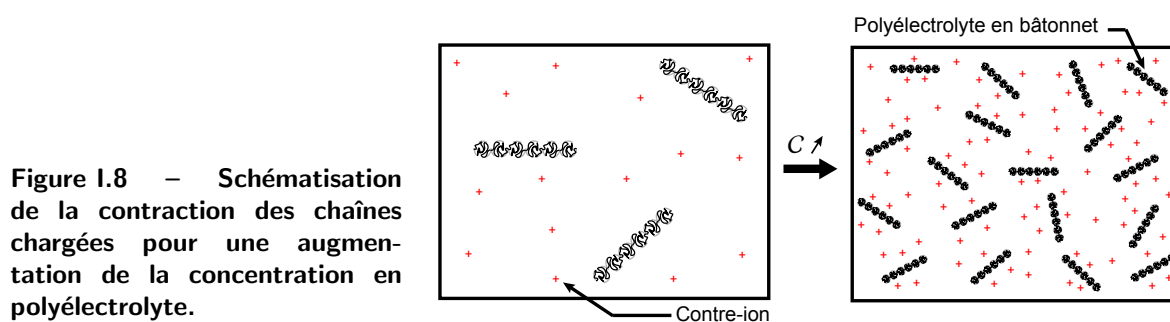
$$\zeta = \frac{l_B}{b} \quad (\text{I.29})$$

Pour  $\zeta > 1$ , la chaîne est considérée comme fortement chargée, l'agitation thermique n'est pas suffisante pour compenser l'interaction électrostatique, et il apparaît une condensation des contre-ions. La chaîne possède alors un taux de charge effectif  $f' = a/l_B$ , pour lequel la distance entre deux charges successives non compensées est la longueur de Bjerrum  $l_B$ . Pour  $\zeta < 1$ , la chaîne est considérée comme faiblement chargée, l'énergie thermique domine les interactions électrostatiques, et les contre-ions restent dans leur état libre : le taux de charge conserve sa valeur  $f$ . Dans la suite, toutes les relations sont établies pour des polyélectrolytes faiblement chargés, le taux de charge se traduit par  $f$ . Pour les polyélectrolytes forts, il suffit de remplacer  $f$  par  $f'$ .

### 3.b Régime dilué

Ce régime présente sa part de complication dans la dynamique des polyélectrolytes, principalement liée à la conformation des chaînes et aux répulsions électrostatiques qui dépendent de la concentration des contre-ions en solution, autrement dit de la concentration en polyélectrolyte [32, 37, 45]. En régime très dilué, pour une concentration  $c$  inférieure à une concentration seuil d'interaction électrostatique forte  $c_{int}$ , les répulsions électrostatiques sont à longue portée : la longueur de Debye sur laquelle les interactions électrostatiques sont écrantées est plus grande que la distance entre chaînes [37], la majeure partie des contre-ions sont libres en solution pour des raisons de coût entropique. Dans la gamme de concentration  $c_{int} < c < c^*$ , la longueur d'écrantage électrostatique  $r_{ecr}$  est de l'ordre de la distance entre chaînes<sup>5</sup> ; les répulsions électrostatiques de ces dernières sont plus faibles<sup>6</sup>. Ces considérations mènent à dire que les solutions diluées de polyélectrolytes présentent un certain ordre cristallin [52, 56].

Selon la concentration  $c$ , la dynamique des polyélectrolytes en régime dilué est donc influencée par différents effets de type électrovisqueux, qui dominent les interactions hydrodynamiques et modifient la conformation des chaînes [47, 57–59]. Pour  $c < c_{int}$ , on peut qualitativement énoncer que les chaînes sont fortement couplées entre elles par la longue portée des répulsions électrostatiques ; l'écoulement d'une telle solution nécessite le réarrangement de l'ensemble du réseau électrostatique, ce qui contribue à la dissipation énergétique. Ensuite, comme l'illustre la **Figure I.8** et comme le démontre des simulations numériques [60, 61], une augmentation de la concentration génère une modification de la répartition des contre-ions autour des chaînes, qui se contractent en raison d'une diminution des répulsions électrostatiques par écrantage ; les effets de taille contribuent moins à la viscosité. Dans la gamme de concentration  $c_{int} < c < c^*$ , le système est composé de bâtonnets associés à leur nuage de contre-ions, l'ensemble peut être assimilé à des sphères de rayon effectif  $r_{ecr}$  avoisinant la distance interchaînes (conjecture de Dobrynin *et al.* [32, 37]). Lors d'une sollicitation, ces objets interagissent par contact entre proches voisins contribuant à une dissipation de l'énergie. À cela s'ajoute une interaction entre les chaînes et leur couche diffuse de contre-ions, dont la répartition statistique est modifiée par un cisaillement [57, 62]. Comme on peut s'y attendre, l'ajout de sel entraînera une modification de cette riche dynamique (voir p. 21).



Cette dynamique particulière a été observée dans de nombreuses expériences [56, 58, 62,

5. Dobrynin *et al.* suppose l'existence d'une longueur d'écrantage électrostatique  $r_{ecr}$  plus grande et proportionnelle à la longueur de Debye, cette dernière menant à une pénalité entropique plus grande par un confinement plus élevé des contre-ions [37].

6. Le cas  $c^* < c_{int}$  est possible mais rare, correspondant aux polyélectrolytes très faiblement chargés [37, 45].

63]. Elle se manifeste par une évolution non monotone de la viscosité réduite<sup>7</sup> en fonction de la concentration en polyélectrolyte (solutions sans sel ou à très faible force ionique). À titre de comparaison, la viscosité réduite d'une solution de polymères neutres est toujours croissante avec la concentration.

### 3.c Régime semi-dilué

#### • Longueur de corrélation $\xi_c$ d'un polyélectrolyte

La longueur de corrélation d'un polyélectrolyte est établie comme dans le cas des polymères neutres, en supposant une loi de puissance en concentration  $c$  :

$$\xi_c = L \left( \frac{c}{c^*} \right)^m \quad (\text{I.30})$$

où  $L$  est la taille de la chaîne de polyélectrolyte en régime dilué,  $m$  est un exposant à déterminer compte tenu de l'hypothèse que  $\xi_c$  ne dépende pas du degré de polymérisation  $N$ .  $c^* \approx N/L^3$  est la concentration de recouvrement (modèle isotrope), et en utilisant l'éq. (I.28) on a :

$$c^* \approx N^{-2} a^{-3} \left( \frac{l_B}{a} f^2 \right)^{-6/7} \quad (\text{I.31})$$

Ainsi, l'expression de  $\xi_c$  d'un polyélectrolyte en bon solvant est :

$$\xi_c \approx a^{-1/2} \left( \frac{l_B}{a} \right)^{-1/7} f^{-2/7} c^{-1/2} \quad (\text{I.32})$$

La décroissance de  $\xi_c$  en fonction de la concentration  $c$  est la même, que ce soit en bon solvant ou en solvant  $\theta$ . Par contre les exposants de  $a$ ,  $l_B$  et  $f$  diffèrent légèrement [32, 45]. On peut ensuite obtenir l'expression du nombre de monomères  $g_c$  dans un blob de corrélation de taille  $\xi_c$ . Par définition  $g_c \approx c \xi_c^3$ , et on a :

$$g_c \approx a^{-3/2} \left( \frac{l_B}{a} \right)^{-3/7} f^{-6/7} c^{-1/2} \quad (\text{I.33})$$

En somme, la longueur de corrélation  $\xi_c$  d'un polyélectrolyte a une dépendance en concentration différente de celle des polymères neutres ( $\xi_c \propto c^{-3/4}$ ). Plusieurs auteurs tels que de Gennes *et al.* [52], Dobrynin *et al.* [32, 37] supposent l'existence d'une unique longueur caractéristique dans les solutions semi-diluées de polyélectrolytes; cette longueur étant  $\xi_c$ , se confondant avec la longueur de persistance électrostatique [60]. Sur une échelle inférieure à  $\xi_c$ , la conformation d'une chaîne est la même qu'en régime dilué : les répulsions électrostatiques intrachaîne ne sont pas écrantées, et on a un alignement des  $g_c/g_e$  blobs électrostatiques de taille  $\xi_e$ . Quant aux échelles supérieures à  $\xi_c$ , toutes les interactions sont écrantées même celle de type électrostatique : la solution est constituée de blobs de corrélation de charge globalement nulle par la présence des contre-ions. Tout comme les polymères neutres, la taille d'une

7. La viscosité réduite caractérise la contribution du polyélectrolyte dans la viscosité de la solution, normalisée par sa concentration (voir éq. (II.18)).

chaîne chargée est donnée par une marche aléatoire de ses  $N/g_c$  blobs de corrélation de taille  $\xi_c$ .

À noter qu'une augmentation de la concentration jusqu'à la concentration de recouvrement des blobs électrostatiques  $c_b$  diminue le volume de corrélation jusqu'à ce qu'il ne contienne plus qu'un seul blob électrostatique. Dans la situation où  $c > c_b$ , la notion de blobs électrostatiques n'a plus lieu d'être : la solution a vraisemblablement un comportement de polymère neutre à toutes les échelles (voir **p. 21**).

- **Polyélectrolytes non-enchevêtrés ( $c^* < c < c_e$ )**

On suit pour les polymères chargés la même démarche que pour les polymères neutres (voir **p. 10**). À partir du temps de relaxation d'un blob de corrélation (suivant un processus de Zimm, éq. **(I.34)**) et des équations **(I.32)** et **(I.33)**, on en déduit le temps de relaxation le plus long du système  $\tau_{Rouse}$ .

$$\tau_{Zimm} \approx \frac{\eta_s}{kT} \xi_c^3 \quad (\text{I.34})$$

$$\tau_{Rouse} \approx \tau_{Zimm} \left( \frac{N}{g_c} \right)^2 = \frac{\eta_s}{kT} a^{3/2} \left( \frac{l_B}{a} \right)^{3/7} f^{6/7} N^2 c^{-1/2} \quad (\text{I.35})$$

et retenons simplement :

$$\tau_{Rouse} \propto c^{-1/2} \quad (\text{I.36})$$

En régime semi-dilué non enchevêtré, cette décroissance du temps de relaxation en fonction de la concentration  $c$  est propre aux polyélectrolytes. L'expression de la viscosité  $\eta_0$  est ensuite déterminée en fonction des différents paramètres du système. En utilisant la relation de Maxwell  $\eta_0 \approx G\tau_{Rouse}$ , avec  $G \approx kTc/N$  le module élastique terminal de l'ordre de l'énergie thermique par chaîne, on obtient :

$$\eta_0 \approx \eta_s a^{3/2} \left( \frac{l_B}{a} \right)^{3/7} f^{6/7} N c^{1/2} \quad (\text{I.37})$$

On s'intéresse seulement à la dépendance en concentration donnée par l'éq. **(I.38)**, qui n'est autre que celle établie empiriquement par Fuoss dans les années 40 **[58]**.

$$\eta_0 \propto c^{1/2} \quad (\text{I.38})$$

- **Polyélectrolytes enchevêtrés ( $c_e < c < c_b$ )**

La dynamique des polyélectrolytes en régime enchevêtré est décrite avec la démarche utilisée pour les polymères neutres (voir **p. 11**). En utilisant les expressions suivantes  $\tau_{Rouse} \approx \tau_{Zimm}(N_e/g_c)^2$  et  $\tau_{rept}/\tau_{Rouse} \approx (N/N_e)^3$ , on déduit l'expression du temps de reptation  $\tau_{rept}$ , où  $N_e$  est le nombre de monomères de la chaîne dans un brin d'enchevêtrement illustré en **Figure I.5**.



$$\tau_{rept} \approx \tau_{Zimm} \left( \frac{N_e}{g_c} \right)^2 \left( \frac{N}{N_e} \right)^3 \quad (\text{I.39})$$

Nous détaillons davantage les calculs en comparaison du cas neutre. On a<sup>8</sup> :

$$N_e \approx n^2 g_c \quad (\text{I.40})$$

où  $n$  est le nombre de chaînes impliquées dans la formation du tube de reptation, qui est généralement compris entre 5 et 10 [32]. À l'aide des équations (I.34), (I.40), (I.32) et (I.33), il apparaît l'expression finale du temps de reptation :

$$\tau_{rept} \approx \frac{\eta_s}{kT} a^3 \left( \frac{l_B}{a} \right)^{6/7} f^{12/7} n^{-2} N^3 \quad (\text{I.41})$$

Et retenons la dépendance en  $c$ , soit :

$$\tau_{rept} \propto c^0 \quad (\text{I.42})$$

Cette étonnante dépendance a été vérifiée expérimentalement pour des solutions aqueuses de polystyrène sulfonate [51], et pour des copolymères de 2-vinyl pyridine et de chlorure N-méthyl-2-vinyl pyridinium dans de l'éthylène glycol [64]. Pour accéder à l'expression de la viscosité, il est nécessaire de calculer  $E$  le module élastique, de l'ordre de l'énergie thermique  $k_B T$  multipliée par la densité de brins d'enchevêtrements  $1/(\xi_c^3 N_e/g_c)$  soit  $1/(\xi_c^3 n^2)$ . En utilisant l'éq. (I.32), on a :

$$E \approx \frac{kT}{\xi_c^3 n^2} \approx kT a^{3/2} n^{-2} \left( \frac{l_B}{a} \right)^{3/7} f^{6/7} c^{3/2} \quad (\text{I.43})$$

Et on obtient la viscosité à taux de cisaillement nul  $\eta_0$  d'un polyélectrolyte en régime enchevêtré en bon solvant par la relation de Maxwell  $\eta_0 \approx E \tau_{rept}$  :

$$\eta_0 \approx \eta_s a^{9/2} n^{-4} N^3 \left( \frac{l_B}{a} \right)^{9/7} f^{18/7} c^{3/2} \quad (\text{I.44})$$

En bon solvant ou en solvant  $\theta$ , on a :

$$\eta_0 \propto c^{3/2} \quad (\text{I.45})$$

8. Le diamètre du tube de reptation est donné en considérant la marche aléatoire des  $N_e/g_c$  blocs de corrélations, soit  $d_{tube} \approx (N_e/g_c)^{1/2} \xi_c$ . De plus, il y a  $n$  portions de chaînes ou brins d'enchevêtrements dans le volume  $d_{tube}^3$ , ce qui se traduit par  $(d_{tube}/\xi_c)^3 \approx n N_e/g_c$ . Et de ces deux équations, on obtient la relation utile  $n \approx d_{tube}/\xi_c$ .

- **Recouvrement des blobs électrostatiques ( $c > c_b$ )**

À la concentration  $c_b$ , la longueur de corrélation  $\xi_c$  est égale à la taille d'un blob électrostatique, on a alors  $c_b \approx g_e/\xi_c^3$ . En utilisant les équations (I.26) et (I.32), on a une expression de  $c_b$  indépendante de  $N$  :

$$c_b \approx a^{-3} \left( \frac{l_B}{a} f^2 \right)^{4/7} \quad (\text{I.46})$$

Pour  $c > c_b$ , la longueur de corrélation est plus petite que la taille d'un blob électrostatique, les effets électrostatiques sont supposés négligeables en comparaison des interactions topologiques (voir p. 18). Dans ce domaine de concentration, il est donc légitime de penser que la dynamique des polyélectrolytes est identique à celle des polymères neutres [32, 37], on a donc :

$$\tau \propto c^{3/2} \quad \text{et} \quad \eta_0 \propto c^{15/4} \quad (\text{I.47})$$

### 3.d Conclusion

Des expériences de diffusion de lumière ont montré que la dépendance en concentration de la longueur de corrélation d'une solution de polyélectrolyte sans sel est en accord avec la théorie soit  $\xi_c \propto c^{-1/2}$  [65–67]. De plus, des expériences de rhéologie confirment la dynamique prédite pour la viscosité et le temps de relaxation dans différents régimes de concentration en polyélectrolyte [51, 62, 67–70]. Mais la théorie de Dobrynin, Rubinstein et Colby [32, 37] possède des lacunes sur la prédiction de certaines grandeurs dans le régime concentré telles que le temps de relaxation et la concentration  $c_b$  [64].

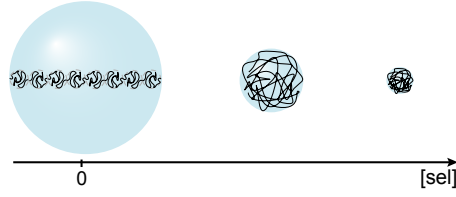
## 4 Effet du sel sur la dynamique des polyélectrolytes

L'ajout d'un électrolyte (sel) à une solution aqueuse de polyélectrolyte change ses propriétés dynamiques. Qualitativement, le comportement général tend vers celui des polymères neutres avec l'augmentation de la force ionique.

### 4.a Régime dilué

L'ajout d'un électrolyte a pour conséquence d'écranter les répulsions électrostatiques, ces dernières influencent l'écoulement en couplant les chaînes entre elles. À une certaine concentration en sel (dépendant de la concentration en polyélectrolyte), les répulsions électrostatiques intrachaîne sont écranées, entraînant une modification de la conformation des chaînes. Les chaînes deviennent flexibles, elles passent d'une conformation en bâtonnet à celle de pelote [32, 37]. Leur taille diminue avec l'augmentation de la force ionique jusqu'à une taille limite, correspondant à l'écrantage total des répulsions électrostatiques (voir Figure I.9). Ainsi, la diminution du rayon hydrodynamique des chaînes (et des effets électrovisqueux) a pour effet d'abaisser la viscosité de la solution.

Figure I.9 – Illustration schématique de l'effet de la concentration en sel sur la conformation d'une chaîne chargée.



## 4.b Régime semi-dilué

Dobrynin *et al.* ont analysé la modification du comportement de polyélectrolyte en régime semi-dilué en présence d'un électrolyte 1 : 1 [32,37]. On considère pour cela un volume d'écrantage électrostatique  $r_{ecr}^3$ , contenant une portion de chaîne de charge globale  $Qe$  et ses  $Q$  contre-ions monovalents de charge élémentaire  $-e$ , et des ions provenant de l'ajout de sel à une concentration  $c_s$ . De plus, nous supposons un électrolyte de type 1 :  $z$ , où les ions et les contre-ions portent respectivement 1 et  $z$  charges élémentaires  $|e|$ . Le volume  $r_{ecr}^3$  étant supposé neutre, on peut écrire la relation suivante :

$$c_{ion}r_{ecr}^3 = (cf + (1+z)c_s)r_{ecr}^3 \approx Q \quad (\text{I.48})$$

L'expression de  $Q$  dans ce volume  $r_{ecr}^3$  est la suivante :

$$Q \approx fg_e \frac{r_{ecr}}{\xi_e} = f^{3/7} \left( \frac{l_B}{a} \right)^{-2/7} \frac{r_{ecr}}{a} \quad (\text{I.49})$$

où  $f$  est le taux de charge du polyélectrolyte,  $g_e$  le nombre de monomère dans un blob électrostatique de taille  $\xi_e$  (voir éq. (I.26) et (I.27)). En substituant l'éq. (I.49) dans l'éq. (I.48), l'expression de  $r_{ecr}$  en fonction des concentrations en ions est :

$$r_{ecr} \approx a^{-1/2} \left( \frac{l_B}{a} \right)^{-1/7} f^{-2/7} c^{-1/2} \left( 1 + \frac{(1+z)c_s}{fc} \right)^{-1/2} = \xi_c \left( 1 + \frac{(1+z)c_s}{fc} \right)^{-1/2} \quad (\text{I.50})$$

où  $\xi_c$  est la longueur de corrélation sans l'addition de sel (voir l'éq. (I.32)). La longueur de corrélation  $\xi_c^s$  de la solution de polyélectrolyte en présence de sel est obtenue par séparation d'échelles (voir Figure I.10). Dans un blob de taille  $r_{ecr}$ , la portion de chaîne est étirée et constituée de  $g_{ecr} \approx g_e r_{ecr} / \xi_e$  monomères. Sur une échelle comprise entre  $r_{ecr}$  et  $\xi_c^s$ , les  $g_c^s / g_{ecr}$  blobs d'écrantage électrostatique de taille  $r_{ecr}$  suivent une marche auto-évitante, où  $g_c^s = c \xi_c^{s3}$  étant le nombre de monomère dans un blob de corrélation. Ainsi  $\xi_c^s$  est donné par l'éq. (I.51). Au-delà de  $\xi_c^s$ , les blobs de corrélation suivent une marche aléatoire.

$$\xi_c^s \approx \left( \frac{g_c^s}{g_{ecr}} \right)^{3/5} r_{ecr} = \xi_c \left( 1 + \frac{(1+z)c_s}{fc} \right)^{1/4} \quad (\text{I.51})$$

Dans la limite des hautes concentrations en sel ( $c_s \gg c$ ), on retrouve un comportement de polymère neutre et la dépendance en concentration de  $\xi_c^s$  est celle des polymères neutres ( $\propto c^{-3/4}$ ). Pour les faibles concentrations telles que  $c_s \ll c$ , on a  $\xi_c^s \propto c^{-1/2}$  comme pour les solutions de polyélectrolyte sans sel.

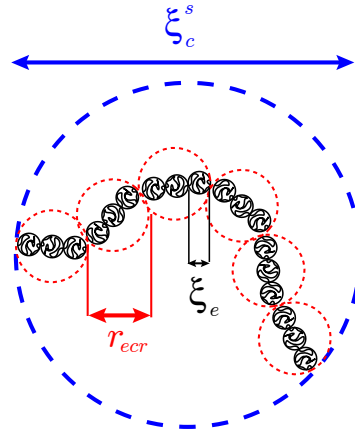


Figure I.10 – Blob de corrélation d’une solution de polyélectrolyte en présence de sel.

En utilisant l’éq. (I.51) et en suivant la démarche précédente pour l’établissement des lois sur la dynamique des solutions semi-diluées, les expressions des grandeurs caractérisant la dynamique d’une solution de polyélectrolyte en présence de sel se mettent sous la forme générique suivante [32, 37] :

$$X^s = X \left( 1 + \frac{(1+z)c_s}{fc} \right)^\alpha \quad (\text{I.52})$$

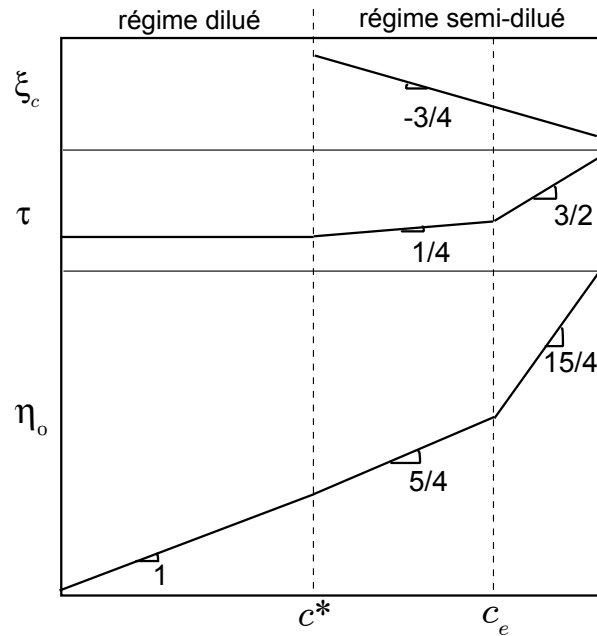
où  $X$  est la grandeur considérée en l’absence de sel, et  $\alpha$  un coefficient dépendant de la grandeur et du régime considéré [32] :

Table I.1 – Valeurs de l’exposant  $\alpha$  en régime non enchevêtré et enchevêtré.

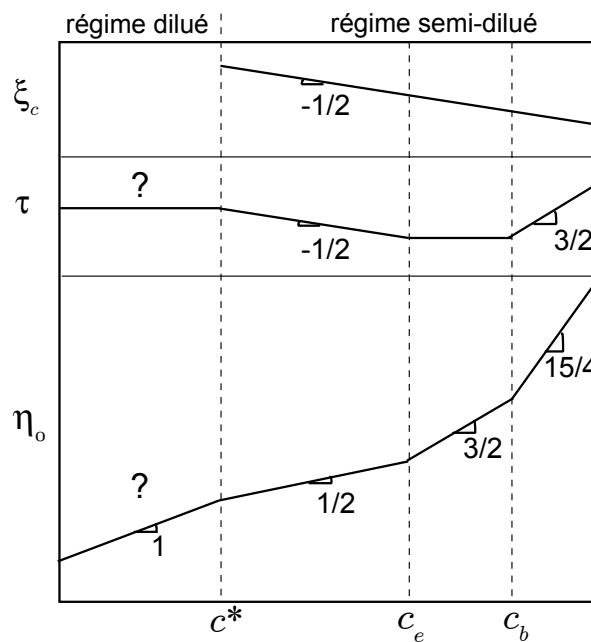
	$c^* < c < c_e$	$c_e < c < c_b$
$\tau$	-3/4	-3/2
$\eta_0$	-3/4	-9/4

Ces équations prédisent que l’ajout de sel entraîne une diminution du temps de relaxation et de la viscosité, ce qui est généralement observé dans les expériences. Et qu’une solution semi-diluée de polyélectrolyte tend à se comporter comme une solution de polymère neutre.

## 5 Résumé



(a) Polymère neutre



(b) Polyélectrolyte

Figure I.11 – Prédictions théoriques en échelle logarithmique pour une solution de polymère neutre (bon solvant) et une solution de polyélectrolyte (bon solvant et solvant  $\theta$ ), pour un même degré de polymérisation  $N$ . ( $\eta_0$ ) : viscosité à taux de cisaillement nul<sup>9</sup>; ( $\tau$ ) : temps de relaxation; ( $\xi_c$ ) : longueur de corrélation; ( $c^*$ ) : concentration de recouvrement des chaînes; ( $c_e$ ) : concentration d'enchevêtrement; et ( $c_b$ ) : concentration de recouvrement des blobs électrostatiques.

La **Figure I.11** résume les différences de comportement entre les solutions de polymères neutres et de polyélectrolytes en bon solvant, en fonction de la concentration en monomères  $c$ . Ces solutions sont caractérisées par la longueur de corrélation  $\xi_c$ , le temps de relaxation  $\tau$  et la viscosité à taux de cisaillement nul<sup>9</sup>  $\eta_0$ . En régime dilué,  $c$  est inférieure à la concentration de recouvrement des chaînes de polymères  $c^*$ ; contrairement au cas neutre, le comportement dynamique d'une solution de polyélectrolyte n'est pas si simple en raison de l'influence de  $c$  sur la conformation des chaînes par l'intermédiaire des contre-ions. En régime semi-dilué ( $c > c^*$ ), il apparaît une grandeur essentielle : la longueur de corrélation  $\xi_c$ . Ce n'est qu'à partir de cette dernière que  $\tau$  et  $\eta_0$  sont obtenus. Nous avons pour cela suivi la démarche de Dobrynin *et al.* [31, 32, 37] basée sur la description en loi d'échelle introduite et développée par de Gennes [28, 52]. Les solutions semi-diluées sont caractérisées par une concentration d'enchevêtrement  $c_e$ , avec un régime non enchevêtré pour  $c^* < c < c_e$  et enchevêtré pour  $c > c_e$ . Dans le cas des polyélectrolytes, un régime supplémentaire de type polymère neutre apparaît pour une concentration supérieure à la concentration de recouvrement des blobs électrostatiques  $c_b$ .

Une solution de polyélectrolyte a une concentration de recouvrement plus faible  $c^* \propto N^{-2}$  (voir éq. (I.31)) que celle de leur équivalent neutre  $c^* \propto N^{-4/5}$  (voir éq. (I.5)). Cela est liée à une expansion des chaînes de polyélectrolyte en régime dilué sous l'effet des répulsions électrostatiques. Pour des raisons similaires, il en va de même pour  $c_e$ . Quant à la concentration  $c_b$  elle ne dépend pas du degré de polymérisation  $N$  (voir éq. (I.46)), elle devrait généralement être supérieure à la concentration  $c_e$  d'une solution de polymère neutre. Néanmoins, les expériences de Dou et Colby en 2006 mettent en défaut certains points de la théorie de Dobrynin *et al.* en régime concentré; des interactions dipolaires entre monomères par l'intermédiaire des contre-ions pourraient modifier la conformation des chaînes [64, 71]. La dynamique des solutions de polyélectrolytes pures n'est pas complètement élucidée.

En présence de sel, les solutions de polyélectrolytes diluées ou semi-diluées tendent à se comporter comme des solutions de polymères neutres. De plus, une diminution du temps de relaxation et de la viscosité apparaît.

9. Dans la réalité expérimentale, en particulier dans le régime dilué voire semi-dilué, les dépendances en concentration prédites pour la viscosité  $\eta_0$  sont retrouvées en utilisant plutôt la viscosité spécifique  $\eta_{sp0} \equiv (\eta_0 - \eta_s)/\eta_s$ , où  $\eta_s$  est la viscosité du solvant. Les constantes multiplicatives et additives sont généralement délaissées par les théoriciens.

## 6 Notations

$a$	taille d'un monomère (m)
$b$	distance entre deux charges consécutives sur une chaîne (m)
$c$	concentration en monomères ( $\text{m}^{-3}$ )
$c^*$	concentration de recouvrement des pelotes de polymère ( $\text{m}^{-3}$ )
$c_b$	concentration de recouvrement des blobs électrostatiques ( $\text{m}^{-3}$ )
$c_e$	concentration d'enchevêtrement ( $\text{m}^{-3}$ )
$C_m$	concentration massique en polymère ( $\text{kg.m}^{-3}$ )
$c_s$	concentration en sel ( $\text{m}^{-3}$ )
$d_{tube}$	diamètre du tube de reptation (m)
$E$	module élastique (plateau caoutchoutique) (Pa)
$e$	charge élémentaire (C)
$f$	taux de charge
$f'$	taux de charge effectif
$G$	module terminal (Pa)
$g_c^s$	nombre de monomères dans blob de corrélation en présence de sel
$g_c$	nombre de monomères dans un blob de corrélation
$g_e$	nombre de monomères dans un blob électrostatique
$g_p$	nombre de monomères dans un segment de Kuhn
$k$	constante de Boltzmann ( $\text{J.K}^{-1}$ )
$L$	taille d'un bâtonnet de polyélectrolyte (m)
$l_B$	longueur de Bjerrum (m)
$l_p$	longueur de persistance (m)
$M$	masse molaire du polymère ( $\text{g.mol}^{-1}$ )
$N$	degré de polymérisation
$n$	nombre de brins d'enchevêtrement
$\mathcal{N}_A$	nombre d'Avogadro ( $\text{mol}^{-1}$ )
$Q$	charge d'une portion de chaîne de polyélectrolyte
$R$	rayon d'une pelote (m)
$r_{ecr}$	longueur d'écrantage électrostatique (m)
$T$	température (K)
$z$	nombre de charges d'un ion
$\eta_0$	viscosité à taux de cisaillement nul (Pa.s)
$\eta_s$	viscosité du solvant (Pa.s)
$\tau$	temps de relaxation le plus long (s)
$\tau_{rept}$	temps de reptation (s)

$\tau_{Rouse}$	temps de Rouse (s)
$\tau_{Zimm}$	temps de Zimm (s)
$\xi_c^s$	longueur de corrélation en présence de sel (m)
$\xi_c$	longueur de corrélation (m)
$\xi_e$	taille d'un blob électrostatique (m)
$\zeta$	paramètre de Manning





## Chapitre II

# Solutions mixtes alginate-ferrofluide

Nous décrivons le comportement rhéophysique de solutions aqueuses constituées de nanoparticules magnétiques négativement chargées et d'un polyélectrolyte anionique, l'alginate de sodium, en régime dilué et enchevêtré.

# 1 Introduction

L'étude de l'association particules-polymères est un domaine de recherche très vaste, allant de la physique à la chimie, en passant par la biologie. Les possibilités sont multiples [72] : mélange dilué ou concentré de particules micrométriques ou nanométriques, associées à de longs ou de courts polymères (en régime dilué ou enchevêtré), et en présence ou non d'interactions (électrostatique, adsorption, fonctionnalisation).

Ces mélanges interviennent dans le renforcement mécanique des structures (pneumatiques) ou la modulation des propriétés rhéologiques de solutions de polymères et de fondus [73, 74]. L'association est également utilisée dans les études de transition de phase du type gaz-liquide, dont les particules sont alors équivalentes à des objets élémentaires ; le polymère est généralement dilué avec des pelotes plus petites que ces dernières (phénomène de déplétion) [75–77]. Plus classiquement, l'utilisation de polymère en petite quantité permet de stabiliser des colloïdes par effet stérique [78]. Selon les formulations, un effet inverse peut se produire, un pontage par les chaînes de polymère apparaît et génère des agrégats [79]. Dans le même ordre d'idées, il y a la combinaison de polyélectrolyte et de nanoparticules de charges opposées, dont le pH ou la force ionique modifie l'état de dispersion ou l'organisation structurale des chaînes sur les particules ; ce type de système offre la possibilité de créer des assemblages [80–82]. Mais manifestement peu de choses concernent le comportement de polymères enchevêtrés en présence de nanoparticules de taille inférieure au rayon de giration des chaînes. Lorsque c'est le cas le résultat est surprenant : la loi d'Einstein sur la viscosité est pour la première fois mise en défaut par Mackay *et al.* en 2003 [83, 84]. Ces auteurs ont montré pour un fondu de polystyrène linéaire contenant des nanoparticules de polystyrène, une diminution de la viscosité avec l'augmentation de la fraction massique en nanoparticules (au maximum 80 % en masse). En fait, les nanoparticules ne voient plus un milieu continu [85, 86]. Néanmoins des questions subsistent sur l'état de dispersion [87] et l'influence des nanoparticules sur la conformation du polymère.

Dans cette thèse s'inscrivant dans le contexte des matériaux *intelligents*, le système est plus complexe. Il met en jeu de longues chaînes de polyélectrolyte anionique en présence de nanoparticules magnétiques négatives en solution aqueuse. Les nanoparticules magnétiques sont de la maghémite, et le polyélectrolyte est de l'alginate de sodium aux propriétés gélifiantes. Les propriétés structurales de ce système mixte sont déterminées par des méthodes rhéophysiques en l'absence et en présence d'un champ magnétique.

## 2 Ferrofluide citraté

### 2.a Présentation générale

Un ferrofluide est une suspension stable de particules colloïdales ferromagnétiques ou ferrimagnétiques<sup>1</sup>, dont la taille avoisine la dizaine de nanomètres ; une nanoparticule est un monodomaine magnétique caractérisé par un moment dipolaire. À l'échelle macroscopique, le ferrofluide ne porte pas d'aimantation, car les dipôles magnétiques associés aux nanoparticules sont orientés aléatoirement sous l'effet de l'agitation thermique. Un gradient de

1. Dans un matériau ferromagnétique, tous les moments magnétiques des atomes sont de même direction, de même sens et de même intensité. Quant au cas ferrimagnétique, les moments sont alternés et d'intensités inégales.

champ magnétique oriente et déplace les nanoparticules dans une direction engendrant ainsi la déformation du fluide (sans séparation de phase), comme le montre la **Figure II.1(a)**. Lorsque le champ disparaît, le ferrofluide retrouve son état initial et ne possède pas d'aimantation rémanente. En présence d'un champ magnétique uniforme, le moment dipolaire des particules tend seulement à s'aligner dans la direction de ce dernier.

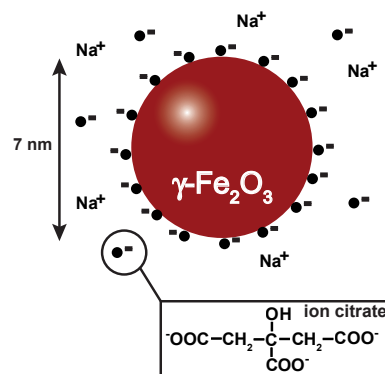
Avant de poursuivre, il semble utile de rappeler les mécanismes de déstabilisation d'une solution colloïdale, qui sont généralement les suivants :

- la modification du pH ou l'ajout de sel dans un système comportant des charges peut conduire à une déstabilisation par une atténuation de ces charges ou un écrantage de leur portée d'interaction, pour laisser place à l'attraction de van der Waals ;
- l'interaction de déplétion liée à la présence de polymère non adsorbant et de taille bien inférieure à celle des particules, peut créer une sédimentation mais également des transitions de phase de type gaz-liquide-solide [72,75–77]. Un phénomène de déplétion apparaît également dans des solutions concentrées en polymère, où les nanoparticules sont plus petites que les chaînes [75,88] ;
- l'adsorption de polymère sur la surface des particules peut créer une adhésion de type pontage avec l'apparition d'une phase solide [72,79,89].

Nous utilisons un ferrofluide aqueux constitué de particules de maghémite  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  (ferromagnétique) de diamètre moyen égal à 7,2 nm et avec un indice de polydispersité égal à 0,35 (loi log-normale) ; ces valeurs étant obtenues par des mesures d'aimantation. Les nanoparticules sont stabilisées électrostatiquement par l'adsorption d'ions citrate de charges négatives, à un pH de 7,2 (voir **Figure II.1**). Ce ferrofluide citraté a été synthétisé par Delphine Talbot du laboratoire *Liquides Ioniques et Interfaces Chargées* (LI2C). Les résultats présentés dans ce chapitre seront majoritairement confrontés et discutés en regard des différentes études issues de ce laboratoire, en raison de la spécificité de ce ferrofluide [15,16,46,90,91].



(a) Solution de ferrofluide aqueux



(b) Particule magnétique citratée

**Figure II.1 – Ferrofluide citraté à pH 7,2.**

(a) La fraction volumique en particules  $\phi_{\text{ff}}$  est de 3,28 %. (b) Des ions citrate sont libres en solution (contre-ion :  $\text{Na}^+$ ). Un ion citrate s'absorbe sur la surface par l'intermédiaire d'un groupement hydroxyde ( $-\text{OH}$ ) et de 1,5 groupement carboxylate ( $-\text{COO}^-$ ) en moyenne ; soit 1,5 charge contribue à la répulsion électrostatique [46]. L'épaisseur de la couche adsorbée est de 0,5 nm [92].

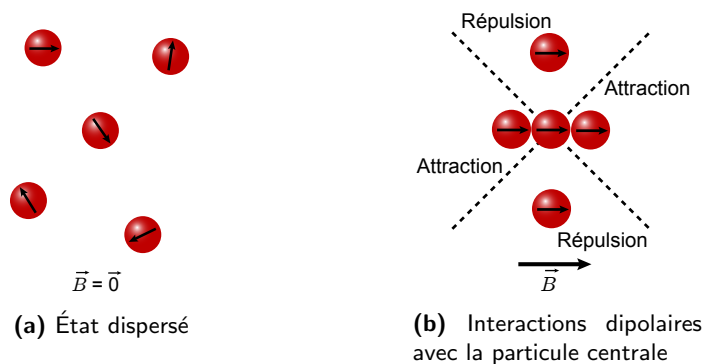
## 2.b Propriétés magnétiques et physico-chimiques

### • Propriétés magnétiques

En raison de leur petite taille, les nanoparticules de maghémite ( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) constituent un monodomaine magnétique. Chaque particule est donc caractérisée par un moment magnétique  $\vec{\mu}$  d'intensité donnée par  $\mu = m_s V$ , où  $m_s = 3,1 \cdot 10^5$  A/m est l'aimantation de la maghémite des particules (inférieure à celle du matériau massif  $4 \cdot 10^5$  A/m) et  $V$  le volume d'une particule [15, 16]. Pour des nanoparticules, monodomaines et uniaxes, d'énergie d'anisotropie  $E_{ani}$ , dispersées dans un liquide, il existe deux régimes dans la dynamique d'orientation [93–95]. En fait, on distingue :

- un régime de *dipôle dur* ( $E_{ani} \gg kT$ ) pour lequel le moment magnétique  $\vec{\mu}$  est au premier ordre bloqué dans la direction de facile aimantation de la nanoparticules ;
- un régime superparamagnétique ( $E_{ani} \ll kT$ ) pour lequel le mouvement de la nanoparticules est complètement décorrélé du mouvement du moment magnétique.

Dans le cas de nos nanoparticules de maghémite  $E_{ani}$  est de l'ordre de  $2 kT$  et la situation est qualifiée de *dipôle mou*. En l'absence de champ magnétique extérieur  $\vec{B}$ , le ferrofluide possède une aimantation nulle en moyenne en raison de l'orientation aléatoire des moments magnétiques sous l'effet de l'agitation thermique (**Figure II.2(a)**). Néanmoins, il existe une attraction entre particules pouvant entraîner une agglomération de façon semblable à l'interaction de van der Waals. En présence d'un champ magnétique, les moments tendent à s'aligner dans le sens et la direction de  $\vec{B}$  (compétition entre l'énergie magnétique et l'agitation thermique), le ferrofluide possède alors une aimantation qui sature au-delà d'une certaine valeur de  $B$ . Comme l'illustre la **Figure II.2(b)**, l'alignement des moments entraîne l'apparition d'interactions dipolaires répulsives ou attractives selon la position relative des particules.



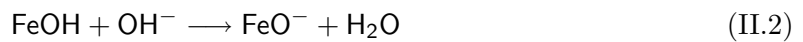
**Figure II.2 – Dispersion de particules magnétiques sans et avec la présence d'un champ magnétique  $B$  (absence de fonctionnalisation des particules).**

Dans ce travail, le diamètre des particules est compris entre 3 et 20 nm (mesure d'aimantation), par conséquent il existe une certaine proportion de nanoparticules capables de tourner mécaniquement sous l'action d'un champ (les plus grosses en taille). Ceci est à considérer puisque ce ferrofluide sera associé à des chaînes de polymère enchevêtrées, bloquant sans doute la rotation mécanique des nanoparticules par une adsorption. Ainsi, la présence d'un

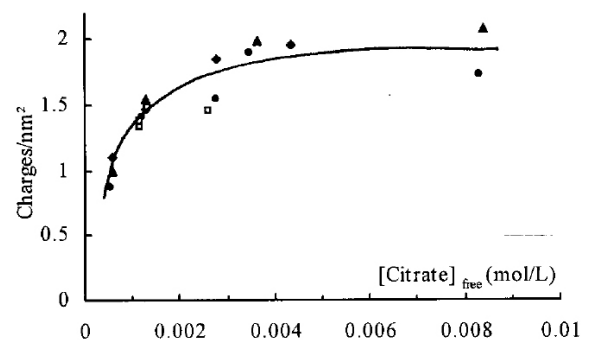
champ magnétique peut modifier la structure de l'ensemble par un alignement et/ou une rotation des particules.

### ● Stabilité colloïdale et citrate libre

Il est nécessaire de bien adapter ces nanoparticules pour assurer une stabilité colloïdale même en présence d'un champ magnétique. Des nanoparticules de  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> issues directement de la synthèse et dispersées dans l'eau à un pH de 7,2 sont instables, car leur surface d'oxyde résultante (FeOH) possède une charge globale nulle (point isoélectrique). Il est possible de leur conférer des charges de surfaces pour un pH < 7,2 (éq. (II.1)) ou pH > 7,2 (éq. (II.2)), et ainsi assurer une stabilité [15, 90, 96, 97].



Dans notre étude, le ferrofluide doit être stabilisé à un pH proche de 7, pour perturber au minimum le polymère lors d'une association. Pour cela, il est adsorbé sur les nanoparticules des ions citrate de charge négative, empêchant l'agrégation par des répulsions électrostatiques (groupement carboxylate COO<sup>-</sup>) et par un effet stérique en raison de leur taille imposante (voir **Figure II.1(b)**). L'ensemble constitue ainsi un ferrofluide citraté stable sous un champ magnétique, ayant un comportement paramagnétique géant<sup>2</sup>. Néanmoins, une déstabilisation est possible par une modification de la force ionique ou du pH, les pKa du citrate étant 3,08 ; 4,74 ; et 5,4 à 18 °C [15]. La stabilité est également régie par le taux de citrate adsorbé, qui dépend de la concentration en citrate libre dans la solution comme le montre l'isotherme d'adsorption de la **Figure II.3**, indépendante de la fraction volumique et de la taille des nanoparticules. Un plateau est présent pour des concentrations en citrate libre supérieures à 2.10<sup>-3</sup> mol/L [90]. Si pour une raison quelconque les répulsions électrostatiques sont affaiblies, la présence d'un champ magnétique peut entraîner une floculation du ferrofluide ou une transition de phase [16, 90].



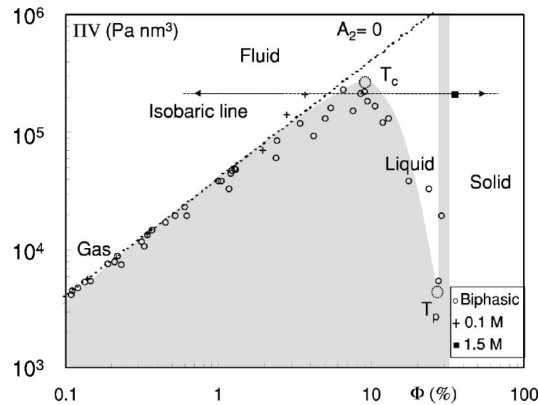
**Figure II.3** – Isotherme d'adsorption des ions citrate sur des nanoparticules de maghémite en fonction de la concentration en citrate libre à pH 7 (extrait de [90, 98]).

### ● Transition du type gaz-liquide

De façon analogue aux corps simples, des dispersions colloïdales électrostatiquement stabilisées présentent une transition de type gaz-liquide (et solide) en augmentant la force ionique

2. L'aimantation est plus élevée que celle d'un simple solide paramagnétique [21].

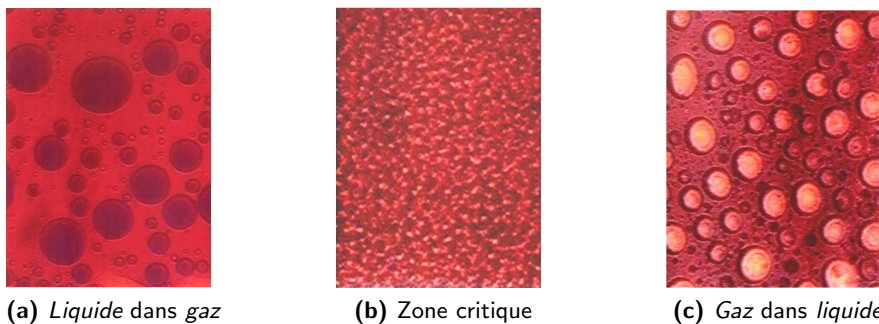
ou de façon équivalente en diminuant la température, ou en réalisant des compressions osmotiques. Cette transition réversible est particulièrement étudiée au laboratoire LI2C pour les ferrofluids citratés [16, 90, 92, 96, 98–100]. Le système est caractérisé par un diagramme de phase pression osmotique  $\Pi$  en fonction de la fraction volumique en nanoparticules  $\phi_{ff}$ . Le *liquide* correspond à une phase concentrée en nanoparticules non organisées, contrairement à la phase *solide*, et le *gaz* est une phase diluée [99]. Un tel diagramme est présenté en **Figure II.4**.



**Figure II.4 – Diagramme de phase d'un ferrofluide citaté de maghémite (extrait de [96]).**

( $\Pi$ ) est la pression osmotique, ( $\Phi \equiv \phi_{ff}$ ) la fraction volumique en nanoparticules, ( $V$ ) le volume moyen d'une nanoparticule, ( $A_2$ ) le coefficient du Viriel, ( $T_c$ ) caractérise le point critique, et la zone grisée représente le système biphasique gaz-liquide.

Qualitativement, l'ajout d'une certaine quantité de sel à une solution homogène entraîne un affaiblissement des répulsions électrostatiques entre les nanoparticules. Ainsi comme le montre la **Figure II.5**, pour  $T < T_c$  une coexistence de deux phases peut apparaître, dont les proportions dépendent de la fraction  $\phi_{ff}$  considérée. Un point critique est observé au sommet de la courbe de coexistence. Pour un excès de sel, il apparaît un précipité.



**Figure II.5 – Coexistence de phases dans un ferrofluide citaté (extrait de [100]).**  
Les fractions volumiques  $\phi_{ff}$  en nanoparticules sont : (a) 5 %, (b) 9 %, (c) 15,5 % [92].

Dans ce travail, nous utilisons une fraction  $\phi_{ff}$  de l'ordre de 1 %, et nous serons éventuellement dans le cas d'une phase concentrée en nanoparticules dispersée dans une phase moins dense (**Figure II.5(a)**). D'après les études antérieures et comme le montre la **Fi-**

Figure II.4, cette phase dispersée (composée de *gouttes de démixtion*) a une fraction volumique  $\phi_{ff}^l$  en nanoparticules de l'ordre de 31 % [90–92, 96, 98, 99]. Ces gouttes se déforment en présence d'un champ magnétique même faible, contrairement à la phase diluée qui n'est quasiment pas magnétique [91, 101]. Il est à souligner que cette phase concentrée contient majoritairement les plus grosses nanoparticules de la distribution initiale<sup>3</sup> [91, 102].

- **Caractéristiques du ferrofluide citraté utilisé**

Ferrofluide citraté mère	Valeur	Technique
Diamètre des particules	7,2 nm	mesure d'aimantation
Indice de polydispersité (loi log-normale)	0,35	mesure d'aimantation
[Fe]	2,08 mol/L	absorption atomique
Fraction volumique en particules $\phi_{ff}$	3,28 %	
pH	7,2	
Citrate total	0,0948 mol/L	absorption atomique
Citrate libre	0,0788 mol/L	absorption atomique

Table II.1 – Ferrofluide citraté (FFD70).

## 3 Alginate de sodium

### 3.a Présentation

L'alginate de sodium est un polysaccharide extrait des algues brunes (*Laminaria digitata*, *Cystoseira*, *Ascophyllum*,...), dont une photographie est présentée en Figure II.6. Sous sa forme commerciale, l'alginate de sodium se présente comme une poudre fine de couleur beige, soluble dans l'eau, où il est totalement ionisé en raison de la très bonne solvation des ions  $\text{Na}^+$ . On est en présence d'un polyélectrolyte fort, constituée de deux types de monomères : le mannuronate (M) et le guluronate (G), portant chacun une charge négative par l'intermédiaire de groupement carboxylate ( $\text{pK}_a = 3-4$ ), comme l'illustre la Figure II.7.



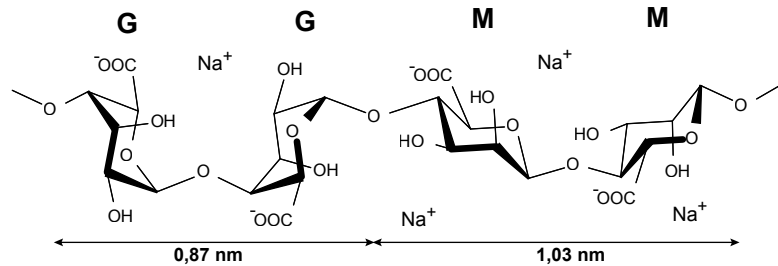
Figure II.6 – Photographie d'algues brunes [103].

3. Cet effet est utilisé comme méthode de fractionnement pour réduire la polydispersité.



Ces deux monomères de formule chimique  $C_6H_7O_6$  diffèrent seulement par l'orientation de leur groupement  $COO^-$  sur le cycle. Suivant les proportions en blocs G ou M, la conformation de la chaîne est différente. Par conséquent, les propriétés rhéologiques peuvent varier d'un lot à l'autre [104, 105].

**Figure II.7 – Formule semi-développée de l'alginate de sodium, où M et G sont respectivement les monomères mannuronate et guluronate.**



Les applications de ce polysaccharide sont diverses et variées, car biocompatible et biodégradable. On l'utilise principalement pour ses propriétés gélifiantes en présence d'ions divalents  $Ca^{2+}$ . Dans le domaine de l'agroalimentaire, il permet d'ajuster l'onctuosité grâce à ses propriétés épaississantes, de créer des restructurations (purée de fruits, viande, poivron reconstitué,...). En *cuisine moléculaire*, la nouvelle tendance du moment, on crée des billes craquantes à l'extérieur et liquide à l'intérieur. Enfin, il peut être aussi utilisé comme un aliment diététique ou de régime. Dans le domaine médical ou de la biologie, l'alginate permet d'encapsuler et de protéger des principes actifs, de créer un milieu de culture biologique, ou de créer des empreintes dentaires. Et on peut citer également son utilisation en décontamination, dans les cosmétiques, ou la biotechnologie [46, 106, 107].

Tous ces exemples soulignent la grande simplicité d'utilisation de l'alginate de sodium pour le façonnage et le *design* d'objets. Comme on le verra dans la dernière partie de cette thèse, ces propriétés gélifiantes seront mises à profit pour obtenir des mousses d'un nouveau genre.

### 3.b Propriétés gélifiantes

Un gel est constitué d'une grande quantité de solvant (ex. l'eau) et s'oppose à sa déformation sous une faible contrainte. Le solvant est piégé par un réseau de chaînes polymères ou de particules reliées entre elles par des ponts. Ainsi, un gel se définit par l'existence d'un module élastique et d'une pression osmotique qui s'oppose à l'effondrement du réseau. Selon la nature des ponts, on distingue habituellement deux catégories de gel [97] :

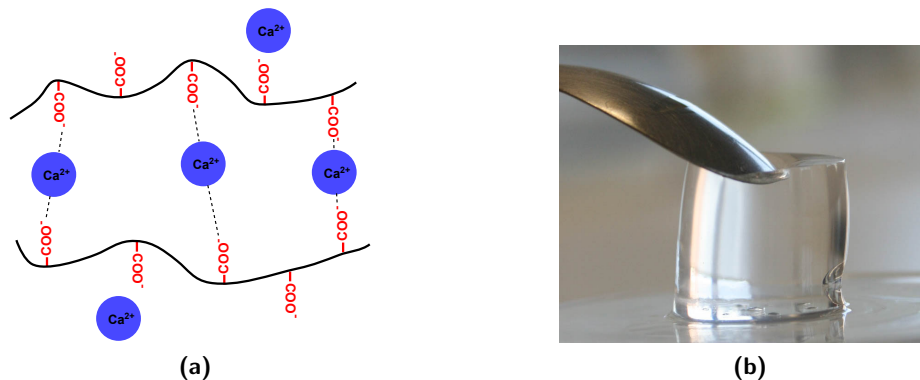
- les gels physiques, dont les ponts entre les chaînes sont des liaisons dites physiques (réversibles) telles que les liaisons H, dipolaires, hydrophobes, ou électrostatiques ;
- les gels chimiques, dont les ponts entre les chaînes sont des liaisons covalentes (fortes et irréversibles).

L'alginate forme un gel physique aqueux en présence d'ions divalents (à l'exception de  $Mg^{2+}$  car trop petit [97]), mais également en présence d'ions trivalents. Pour notre part, nous considérons seulement les ions calcium  $Ca^{2+}$  introduit sous forme de chlorure de calcium  $CaCl_2$ . Une gélification s'obtient simplement par l'établissement de ponts électrostatiques entre les chaînes et les ions  $Ca^{2+}$ , comme l'illustre la **Figure II.8(a)**. Un ajout direct de  $Ca^{2+}$  à une solution d'alginate provoque une gélification instantanée, et donne un gel très hétérogène, où des zones de rigidité différente coexistent. Pour obtenir un gel homogène, il existe deux méthodes :

- la gélification par dialyse : une solution d'alginate contenue dans une poche de dialyse fermée par une membrane semi-perméable est plongée dans une solution de chlorure de calcium, ainsi les ions  $\text{Ca}^{2+}$  diffusent dans tout l'échantillon [108]. Cette méthode a le défaut d'être très lente.
- la gélification interne : les ions  $\text{Ca}^{2+}$  préalablement complexés (séquestrés) avec des molécules chargées négativement (ex. EDTA, EGTA) sont ajoutés à la solution d'alginate; la gélification est amorcée par la diminution lente du pH, qui entraîne une libération des ions  $\text{Ca}^{2+}$  au cœur du réseau de polymères [109]. Le gel de la **Figure II.8(b)** est obtenu par cette méthode.

L'avantage de la méthode par séquestration est de pouvoir contrôler la cinétique de gélification. Nous utiliserons cette dernière pour la réalisation de nouvelles mousses.

Comme il l'a été expliqué précédemment, les proportions en monomères G et M influent sur la conformation des chaînes et par conséquent sur les propriétés mécaniques du gel. Effectivement, les séquences GG ont une plus grande affinité avec les ions divalents car leur conformation forme une cavité (voir **Figure II.7**), ces interactions sont décrites par le modèle de boîte à œufs [110,111]. En somme, de l'alginate riche en monomère G forme un gel rigide, et de l'alginate riche en monomère M forme un gel plus mou.



**Figure II.8** – (a) Illustration schématique de la formation du réseau d'un gel physique à partir d'alginate de sodium et d'ions calcium divalent. (b) Gel d'alginate de sodium à 5 g/L obtenu par la méthode de gélification interne.

### 3.c Caractérisation

Cette partie décrit la caractérisation de la poudre d'alginate de sodium, achetée chez *Fluka*. Les caractéristiques principales sont : la masse molaire viscosimétrique  $M_v$ , la concentration d'enchevêtrement des chaînes  $C_e$ , le taux de sodium. Les techniques utilisées sont les suivantes :

- l'absorption atomique ;
- la rhéométrie rotationnelle ;
- la viscosimétrie capillaire (pour les faibles viscosités).

### ● Spectrométrie d'absorption atomique : dosage du sodium

Afin de déterminer le taux de sodium de l'alginate, trois solutions aqueuses à différentes concentrations en alginate de sodium sont préparées. De l'acide chlorhydrique à 12 mol/L est ajouté pour protoner tous les groupements carboxylates ; un gel blanchâtre d'acide alginique apparaît. Le surnageant contenant l'ensemble des ions  $\text{Na}^+$  est analysé par spectrométrie d'absorption atomique avec l'aide de Delphine Talbot du LI2C, les résultats sont présentés dans le tableau qui suit :

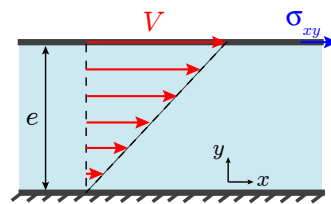
**Table II.2 – Quantité de sodium par gramme d'alginate de sodium.**

$C_{alg}$ (g/L)	$[\text{Na}^+]$ (mol/L)	$\text{Na}^+$ (mol/g)
2,5	0,0117	0,0047
5	0,0206	0,0041
10	0,0445	0,0044
	Moyenne	$0,0044 \pm 0,0003$

La connaissance du taux de sodium est importante pour les études comportant une gélification. Le gel synthétisé est plus ou moins rigide suivant le rapport des concentrations  $[\text{Ca}^{2+}]/[\text{Na}^+]$  en ions introduits et en ions contenus dans une solution d'alginate de concentration donnée [46].

### ● Rhéomètre : courbes d'écoulement

Des mesures en écoulement sont réalisées sur des solutions aqueuses d'alginate de sodium, de concentration comprise entre 2,5 et 50 g/L, à une température régulée de  $25,0 \pm 0,5$  °C (pour les méthodes de préparation voir l'Annexe C). Les mesures de viscosité supposent un régime d'écoulement cisailé laminaire et sans glissement. Pour illustrer ce propos, nous considérons une géométrie simple, schématisée en **Figure II.9** : un fluide cisailé entre deux plans parallèles, l'un fixe et l'autre mobile, et maintenus à une distance  $e$  (écoulement de Couette)



**Figure II.9 – Cisaillement d'un fluide entre deux plaques.**

Les deux plaques sont séparées par une distance  $e$ . La plaque inférieure est immobile, tandis que la seconde se déplace à une vitesse  $V$  et exerce une contrainte de cisaillement  $\sigma_{xy}$  sur le fluide. Le profil de vitesse est supposé linéaire.

Ainsi, il apparaît un taux de cisaillement  $\dot{\gamma}$  du fluide, qui représente le taux de déformation  $\dot{\gamma} \equiv du/dy$  par unité de temps, avec  $u$  le déplacement du fluide selon  $x$  à une ordonnée  $y$ . L'expression de  $\dot{\gamma}$  est alors :

$$\dot{\gamma} \equiv \frac{d\gamma}{dt} = \frac{d}{dt} \left( \frac{u}{e} \right) = \frac{V}{e} \quad (\text{II.3})$$

Concrètement, un taux de cisaillement de  $1 \text{ s}^{-1}$  signifie que le système est déformé de 100 % en 1 seconde. Et de façon générale, un cisaillement de  $\dot{\gamma}$  déforme le système de 100 % en  $1/\dot{\gamma}$  s. Un système avec un temps intrinsèque de relaxation  $\tau$  aura une réponse différente selon le cisaillement  $\dot{\gamma}$  considéré [112] :

- si  $\dot{\gamma}\tau \ll 1$ , le système a le temps de relaxer et sa structure n'est pas affectée ;
- si  $\dot{\gamma}\tau \gg 1$ , le système subit une déstructuration.

Le cisaillement du fluide s'effectue sous une contrainte de cisaillement  $\sigma_{xy}$ , qui est la force appliquée par unité de surface. La viscosité dynamique ou apparente  $\eta$  se définit alors comme :

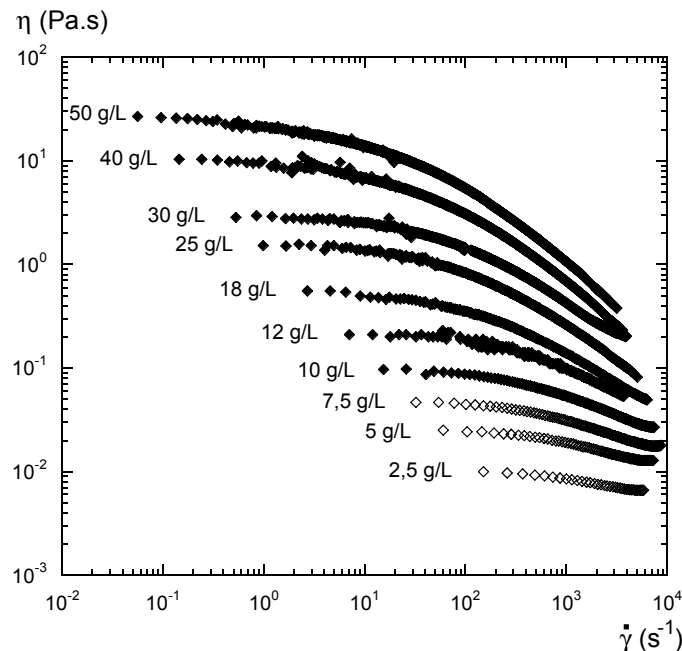
$$\eta \equiv \frac{\sigma_{xy}}{\dot{\gamma}} \quad (\text{II.4})$$

Lorsque  $\eta$  demeure constant quelque soit la valeur de  $\sigma_{xy}$  et  $\dot{\gamma}$ , le fluide est qualifié de *newtonien*<sup>4</sup>.

Les mesures de viscosité en fonction du taux de cisaillement sont effectuées à l'aide d'un rhéomètre de marque *Haake RS150*, à contrainte imposée (balayage de 0,5 à 800 Pa) avec une géométrie cône-plan. La température est contrôlée par un élément Peltier, et l'évaporation de la solution est limitée par un piège à solvant. Le régime stationnaire du système est atteint (au bout d'une dizaine de secondes) avant chaque incrémentation de la contrainte. Selon la concentration, un cône spécifique est choisi :

- de 2,5 à 18 g/L : cône en titane tronqué de 0,104 mm, de diamètre 60 mm, d'angle 1° ;
- de 25 à 50 g/L : cône en titane tronqué de 0,052 mm, de diamètre 35 mm, d'angle 2°.

Les mesures sont présentées en **Figure II.10**.

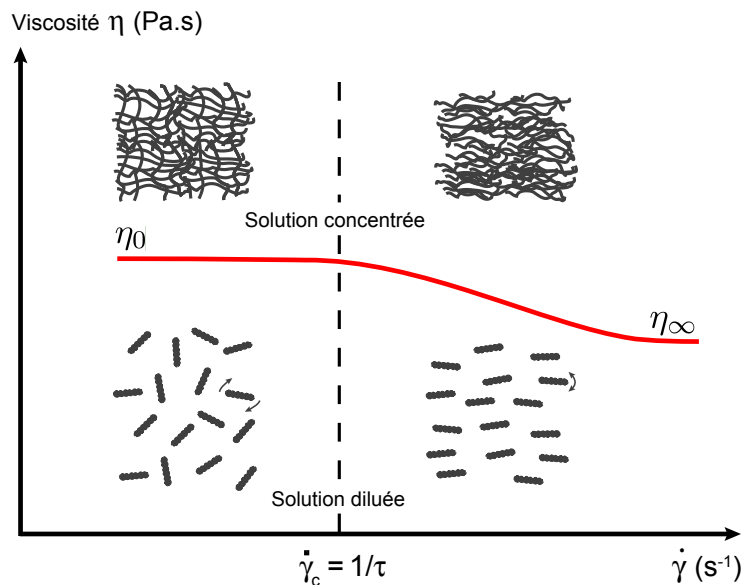


**Figure II.10** – Viscosité de cisaillement  $\eta$  en fonction du taux de cisaillement  $\dot{\gamma}$ , pour différentes concentrations en alginate de sodium, sans sel ( $T = 25,0 \pm 0,5 \text{ }^\circ\text{C}$ ).

4. L'eau est un fluide newtonien, sa viscosité est de 0,001 Pa.s à 20 °C.

On observe que la viscosité augmente avec la concentration en alginate. Toutes les courbes présentent deux parties distinctes. La première est un comportement newtonien, où la viscosité est indépendante du taux de cisaillement  $\dot{\gamma}$ . Le second est un comportement rhéofluidifiant, se manifestant par une diminution de la viscosité avec l'accroissement de  $\dot{\gamma}$ . Pour un cisaillement donné, la structure du système est régie par la compétition entre les effets thermodynamiques (topologie, interactions électrostatiques, élasticité entropique) et hydrodynamiques. Les uns tendent à maintenir l'isotropie (le désordre), les autres induisent une anisotropie par un alignement des chaînes polymères dans le sens de l'écoulement [30,57]. La chute de viscosité est ainsi liée à l'alignement progressif dans le sens de l'écoulement et/ou aux désenchevêtrements progressifs des chaînes, comme l'illustre schématiquement la **Figure II.11**.

Pour des concentrations inférieures à 10 g/L (comme on le verra en p. 49, la concentration d'enchevêtrement est de 10 g/L), il y a l'apparition d'un second plateau newtonien à haute vitesse de cisaillement. La viscosité redevient constante. Ce phénomène est associé à l'alignement de l'ensemble des chaînes dans le sens de l'écoulement : les effets hydrodynamiques dominent les effets thermiques. Pour les concentrations supérieures à 10 g/L, le second plateau newtonien n'est pas présent ; il n'apparaît qu'à des vitesses de cisaillement plus élevées nécessaires pour totalement désenchevêtrer les chaînes [57]. Les conditions expérimentales et la géométrie cône-plan utilisée ne permettent pas d'atteindre de telle gamme sous peine de provoquer une expulsion de la solution de l'entrefer.



**Figure II.11 – Illustration schématique de la rhéofluidication des solutions de polyelectrolyte.**

La diminution de la viscosité à taux de cisaillement nul  $\eta_0$  (première viscosité newtonnienne) à la viscosité à taux de cisaillement infini  $\eta_\infty$  (seconde viscosité newtonnienne) s'explique de la même manière quelque soit le régime de concentration de la solution. En régime dilué, pour  $\dot{\gamma} < \dot{\gamma}_c$ , les chaînes de polyelectrolyte sont orientées aléatoirement sous l'effet de l'agitation thermique, la viscosité est newtonnienne. Lorsque  $\dot{\gamma} > \dot{\gamma}_c$ , les bâtonnets s'alignent progressivement dans le sens de l'écoulement à mesure que  $\dot{\gamma}$  augmente : la viscosité diminue. En régime concentré, le raisonnement est le même ; les chaînes se désenchevêtrent progressivement et s'alignent en raison des contraintes hydrodynamiques dominantes, d'autant plus importantes lorsque  $\dot{\gamma}$  augmente.

Néanmoins, une question se pose compte tenu du fort taux de cisaillement appliqué aux solutions (près de  $8\,000\text{ s}^{-1}$ ) : s'échauffent-elles dans l'entrefer du rhéomètre ? Si oui, la variation de viscosité est-elle importante<sup>5</sup> ? L'augmentation de la température au sein de la solution peut être estimée par un simple calcul [30]. On considère la géométrie de Couette présentée en **Figure II.9**, où la température  $T_0$  des plaques est maintenue constante. De plus, la viscosité  $\eta$  de la solution étudiée est supposée constante. À partir de ces hypothèses et en résolvant l'équation de la chaleur en régime stationnaire, on déduit la température  $T$  de la solution cisailée en fonction de la position  $y$  :

$$T = T_0 + \frac{\eta}{2\chi_T} \left(\frac{V}{e}\right)^2 [y(e-y)] \quad (\text{II.5})$$

avec  $V/e \equiv \dot{\gamma}$ , et  $\chi_T$  la conductivité thermique de la solution. L'accroissement de température est maximale au centre de l'entrefer ( $y = e/2$ ), on obtient alors l'éq. (II.6) :

$$\Delta T = \frac{\eta}{8\chi_T} e^2 \dot{\gamma}^2 \quad (\text{II.6})$$

De cette équation, nous estimons l'échauffement des solutions à 2,5 et 50 g/L en alginate (les concentrations extrémales étudiées). Les solutions sont aqueuses, nous prenons donc la conductivité thermique de l'eau à 25 °C soit  $\chi_T = 0,58\text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ , et  $\eta$  égale à  $10^{-2}$  et 30 Pa.s (voir **Figure II.10**).  $e$  est égale à  $10^{-4}$  et  $5\cdot 10^{-5}$  m, respectivement pour la solution la moins et la plus concentrée. Ainsi, l'estimation de l'accroissement de température en fonction de  $\dot{\gamma}$  est donnée par les équations suivantes :

$$\Delta T \approx 5\cdot 10^{-12} \dot{\gamma}^2 \quad \text{pour } C_{alg} = 2,5\text{ g/L} \quad (\text{II.7})$$

$$\Delta T \approx 6\cdot 10^{-8} \dot{\gamma}^2 \quad \text{pour } C_{alg} = 50\text{ g/L} \quad (\text{II.8})$$

Aux faibles viscosités, l'accroissement de température est négligeable. Mais pour la plus forte, on peut estimer par l'éq. (II.8) que  $\Delta T \simeq 0,5$  et  $1\text{ °C}$  pour un taux de cisaillement respectivement égal à  $3\,000$  et  $4\,000\text{ s}^{-1}$ . En résumé, nous pouvons affirmer que les mesures rhéologiques à  $25,0 \pm 0,5\text{ °C}$  reportées en **Figure II.10** sont correctes, car la gamme de cisaillement explorée n'engendre qu'un faible échauffement, au maximum  $1\text{ °C}$  dans des *conditions extrêmes*, ne modifiant que très peu la viscosité.

Les résultats sont exploités en ajustant chaque courbe de la **Figure II.10** par une relation empirique, le modèle de Cross [30, 57] :

$$\eta(\dot{\gamma}) = \eta_\infty + \frac{\eta_0 - \eta_\infty}{1 + (\tau\dot{\gamma})^p} \quad (\text{II.9})$$

Cette équation a 4 paramètres, dont trois d'entre eux sont illustrés en **Figure II.11** :

- $\eta_0$  : viscosité du premier plateau newtonien ;
- $\eta_\infty$  : viscosité du second plateau newtonien ;

5. Plus un fluide est visqueux, plus sa viscosité sera sensible à une variation de température [30].

- $\tau$  : temps de relaxation caractéristique du système<sup>6</sup> ;
- $p$  : indice de rhéofluidification compris entre 0 (comportement newtonien) et 1.

Les résultats de ces ajustements sont présentés en **Annexe B**. Seuls les paramètres  $\eta_0$  et  $\tau$  en fonction de la concentration en polyélectrolyte seront discutés et confrontés à la théorie et à la littérature (p. 48).

**Remarque:** Dans le modèle de Cross,  $\tau$  est défini pour une viscosité égale à  $(\eta_0 + \eta_\infty)/2$  voire  $\eta_0/2$  lorsque  $\eta_0 \gg \eta_\infty$ . L'utilisation d'un autre modèle tel que celui de Carreau a un critère différent ; il donne des valeurs 6 fois plus élevées que celui de Cross, mais les variations relatives sont compatibles.

### ● Viscosimétrie capillaire

La viscosimétrie capillaire est utilisée pour mesurer les faibles viscosités des solutions d'alginate de sodium de concentration inférieure à 2,5 g/L. Nous décrivons tout d'abord l'appareil et la méthode. Mais l'essentiel réside dans les précautions à prendre vis-à-vis de cet outil de mesure, car le taux de cisaillement ne peut être imposé. Cela est donc parfaitement adapté pour les fluides newtoniens, ce qui n'est pas notre cas comme on a pu le constater dans les pages précédentes. Un moyen simple de diagnostiquer si nous mesurons ou pas une viscosité newtonienne est d'évaluer le taux de cisaillement  $\dot{\gamma}_{cap}$  appliqué dans le capillaire. Cela permet de savoir si le fluide est dans une phase newtonienne ou de rhéofluidification. Ces précautions concernent essentiellement les solutions d'alginate sans sel, afin d'établir précisément la dépendance de la viscosité newtonienne  $\eta_0$  en fonction de la concentration en alginate  $C_{alg}$ . Cette technique permet également de déterminer la masse molaire  $M_v$  de l'alginate de sodium en ajoutant du chlorure de sodium NaCl aux solutions aqueuses.

Les mesures de viscosimétrie capillaire ont été effectués au laboratoire LI2C, à l'aide d'un dispositif automatisé *Ubbelohde* schématisé en **Figure II.12**. Nous obtenons la viscosité de solutions aqueuses d'alginate de sodium pur et de solutions en présence de NaCl, à  $25,0 \pm 0,5$  °C, pour les concentrations suivantes : 0,05 ; 0,1 ; 0,2 ; 0,3 ; 0,4 ; 0,5 ; 0,7 ; 1 ; 1,5 ; 2 et 2,5 g/L. Le protocole et les détails du système sont fournis en **Annexe B**.

### Principe de fonctionnement et précautions

Comme l'illustre la **Figure II.12**, la technique de mesure repose sur l'utilisation d'un capillaire surmonté d'un réservoir. L'ensemble est rempli de la solution à caractériser. Celle-ci est aspirée jusqu'au trait supérieur, puis mise à la pression atmosphérique. Le fluide se met alors à s'écouler sous l'effet de la gravité. Deux photodiodes repèrent le passage du ménisque et mesurent le temps de vidange  $\Delta t$  du réservoir (avec une éventuelle correction de Hagenbach sur l'énergie cinétique). La viscosité cinématique est simplement  $\nu = K\Delta t$ , où  $K$  est un coefficient caractéristique du capillaire utilisé. La viscosité dynamique  $\eta$  est reliée à la viscosité cinématique par  $\eta \equiv \nu\rho$  ( $\rho$  étant la masse volumique du fluide).

L'étude de solutions fluides par cette technique présente l'avantage d'être facile à mettre en œuvre et d'être peu coûteuse. Mais, l'inconvénient est un certain nombre de corrections à

6. L'inverse de ce temps caractéristique correspond au taux de cisaillement  $\dot{\gamma}_c$  pour lequel débute la phase de rhéofluidification.

effectuer (lié au fluide et à l'appareillage), contraignantes, voire difficile à mettre en œuvre, quand elles ne sont pas considérées comme négligeables [57, 113] :

- état de surface du capillaire : il peut modifier la forme du ménisque du fluide et donc son écoulement. Des effets de glissement peuvent exister, ou inversement une certaine affinité polymère/paroi modifient l'écoulement. Notre seule parade a consisté à nettoyer le capillaire avec de l'eau déionisée (voire avec de l'acide) et de le rincer préalablement avec la solution à étudier ;
- échauffement : l'écoulement produit une hausse de température, que nous considérons comme négligeable ;
- énergie cinétique : elle surévalue la viscosité du fluide considérée. Dans notre cas, elle est complètement négligeable (d'après la notice d'utilisation du capillaire) ;
- effets de bouts : la formule appliquée pour obtenir la viscosité par la mesure de la durée de vidange du capillaire suppose un écoulement de Poiseuille pleinement établi, l'entrée et la sortie du capillaire entraîne un écoulement singulier. Heureusement, le capillaire utilisé réduit ces effets par sa forme d'entonnoir en aval et en amont ;
- contrainte ou vitesse de cisaillement non imposée : cela est préjudiciable pour les fluides non newtoniens et il faut alors faire des corrections.

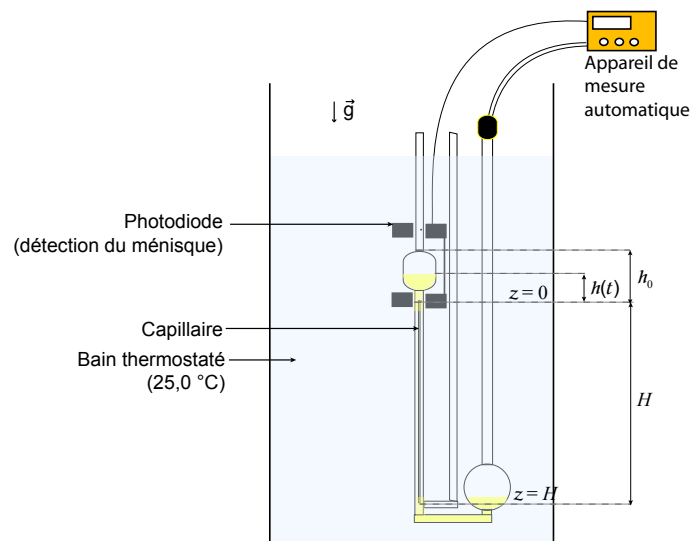


Figure II.12 – Schéma d'un viscosimètre capillaire automatisé.

Nous abordons le principal inconvénient de cet instrument : le taux de cisaillement non imposé. Pour les solutions de polyélectrolyte, la question à résoudre est de savoir si le taux de cisaillement maximum conduit-il dans un domaine rhéofluidifiant ? Il faut donc évaluer la gamme de vitesse de cisaillement à laquelle sont soumises les solutions. Le calcul qui suit est largement inspiré de la référence [30]. Pour cela, on suppose un fluide newtonien soumis au champ de pesanteur, dont l'écoulement est de type Poiseuille (**Figure II.13**). La résolution de l'équation de Navier-Stokes en géométrie cylindrique et en régime stationnaire, donne le gradient de vitesse  $dv_z(r)/dr$  en chaque point :



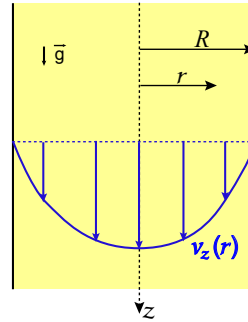


Figure II.13 – Écoulement de Poiseuille de champ de vitesse  $v_z(r)$  dans un capillaire de rayon  $R$ .

$$\frac{dv_z(r)}{dr} = \frac{\Delta \bar{P}}{\Delta z} \frac{r}{2\eta} \quad (\text{II.10})$$

avec  $\Delta \bar{P} = \bar{P}_{z=0} - \bar{P}_{z=H}$  et  $\Delta z \approx H$ . Les expressions de  $\bar{P}_{z=H}$  et  $\bar{P}_{z=0}$  sont données ci-dessous.

$$\bar{P}_{z=0} = P_{z=0} - \rho g 0 = P_{atm} + \rho g h(t) \quad (\text{II.11})$$

$$\bar{P}_{z=H} = P_{atm} - \rho g H \quad (\text{II.12})$$

De ces équations, on estime le taux de cisaillement  $\dot{\gamma}_{cap}$  :

$$\dot{\gamma}_{cap}(r) = \rho g \frac{r}{2\eta} \left( \frac{H + h(t)}{H} \right) \quad (\text{II.13})$$

L'éq. (II.13) peut se simplifier compte tenu que  $h(t) \ll H$ . Au final, on obtient la formule (II.14) du taux de cisaillement maximal, c'est-à-dire pour  $r = R$  :

$$\dot{\gamma}_{cap} \approx \rho g \frac{R}{2\eta} \quad (\text{II.14})$$

Pour l'estimation du taux de cisaillement maximal dans le capillaire, nous prenons  $\rho \simeq 1000 \text{ kg.m}^{-3}$ ,  $g = 9,81 \text{ m.s}^{-2}$ , le capillaire utilisé a pour rayon  $R = 0,20 \text{ mm}$ . Les taux de cisaillement appliqués aux solutions la plus concentrée ( $\eta \simeq 0,01 \text{ Pa.s}$ ) et la plus diluée ( $\eta \simeq 0,001 \text{ Pa.s}$ ) sont évalués et reportés en **Table II.3**.

**Table II.3 – Estimation du taux de cisaillement maximale pour deux concentrations en alginate.**

$C_{alg}$ (g/L)	$\eta_0$ (Pa.s)	$\dot{\gamma}_{cap}$ (s <sup>-1</sup> )
0,05	$\simeq 0,001$	981
2,5	$\simeq 0,01$	98

Il convient de considérer avec attention cette évaluation dans le cas des polyélectrolytes sans sel en régime semi-dilué non enchevêtré, en raison de la diminution du taux de cisaillement critique de rhéofluidification (augmentation de  $\tau$ ) à mesure que la concentration diminue (voir **Figure I.11(b)**). En se référant à la **Figure II.10**, pour une solution à 2,5 g/L, on a bien  $\dot{\gamma}_{cap} \simeq 98 \text{ s}^{-1}$  inférieur au taux de cisaillement critique de rhéofluidification : la viscosité est indépendante de  $\dot{\gamma}$ . En ce qui concerne les concentrations inférieures à 2,5 g/L, il en est de

même. Cette conclusion est le résultat d'une extrapolation (qui ne sera pas présentée) utilisant la théorie des polyélectrolytes et l'hypothèse de l'atténuation du phénomène rhéofluidifiant. Les résultats obtenus sur les solutions d'alginate de sodium sans sel seront discutés dans le cadre de la théorie des polyélectrolytes en solution et confrontés à la littérature (voir p. 48).

### Détermination de la masse molaire $M_v$ de l'alginate de sodium

La masse molaire  $M_v$  de la poudre d'alginate de sodium est déterminée par des mesures de viscosimétrie capillaire en présence de chlorure de sodium à 0,5 mol/L ; l'alginate se comporte alors comme un polymère neutre. À cela, nous affirmons que les viscosités mesurées de ces solutions sont des viscosités newtoniennes  $\eta_0$  (contrairement au cas des solutions sans sel, plus ambigu comme on l'a vu).

La masse molaire  $M_v$  est déduite de la détermination de la viscosité intrinsèque  $[\eta]$ , dont la définition est rappelée par la formule (II.15).

$$[\eta] \equiv \lim_{C \rightarrow 0} \frac{\eta - \eta_s}{C\eta_s} \quad (\text{II.15})$$

où  $C$  est la concentration en polymère (g/L),  $\eta$  et  $\eta_s$  sont respectivement la viscosité de la solution de polymère et du solvant. Ces deux grandeurs sont liées par la relation empirique de Mark-Houwink, éq. (II.16).

$$[\eta] = \alpha M_v^a \quad (\text{II.16})$$

où  $\alpha$  et  $a$  sont des constantes caractéristiques du couple polymère/solvant [31,57] Que représente concrètement la viscosité intrinsèque  $[\eta]$ ? Dans le cas des polymères neutres, elle permet d'évaluer le rayon hydrodynamique  $R$  des pelotes de polymère en solutions diluées [28]. En utilisant l'équation d'Einstein (I.2) et l'éq. (II.15), on obtient une relation entre  $[\eta]$  et  $R$  :

$$[\eta] \approx \frac{5}{2} \frac{4\pi\mathcal{N}_A}{3M_v} R^3 + \dots \quad (\text{II.17})$$

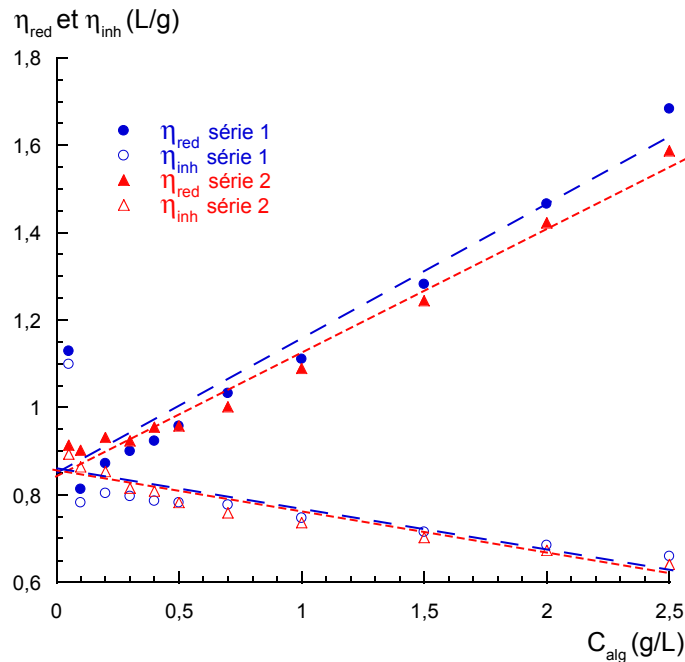
où  $\mathcal{N}_A$  est le nombre d'Avogadro. La viscosité intrinsèque est expérimentalement obtenue en mesurant la viscosité  $\eta_0$  de solutions diluées d'alginate à différentes concentrations. L'ajout de NaCl est destiné à écranter la totalité des charges portées par le polyélectrolyte, les interactions électrostatiques intra et interchaîne sont annihilées. Les solutions ont ainsi un comportement de polymères neutres, on a affaire à des sphères de rayon hydrodynamique  $R$ . Expérimentalement, la viscosité intrinsèque est déterminée en reportant la viscosité réduite<sup>7</sup>  $\eta_{red}$  et inhérente  $\eta_{inh}$  en fonction de la concentration en polymère. Ces données expérimentales sont ensuite ajustées par les équations de Huggins et Kraemer, respectivement éq. (II.18) et (II.19).

$$\eta_{red} \equiv \frac{\eta - \eta_s}{C\eta_s} \approx [\eta] + k_1[\eta]^2C + \dots \quad (\text{II.18})$$

$$\eta_{inh} \equiv \frac{\ln(\eta/\eta_s)}{C} \approx [\eta] + k_2[\eta]^2C + \dots \quad (\text{II.19})$$

7. La viscosité réduite  $\eta_{red}$  indique la contribution de l'espèce dispersée dans la viscosité de la solution.

où  $k_1$  et  $k_2$  sont les coefficients de Huggins<sup>8</sup> et de Kraemer ( $k_2=k_1 - 1/2$ ). Nous présentons les mesures et les ajustements en **Figure II.14** ; deux séries de mesures sont effectuées dans les mêmes conditions expérimentales (illustrant par ailleurs la reproductibilité).  $[\eta]$  est accessible par la détermination des ordonnées à l'origine des droites.



**Figure II.14 – Viscosité réduite  $\eta_{red}$  et inhérente  $\eta_{inh}$  en fonction de la concentration en alginate ( $[NaCl] = 0,5$  mol/L et  $T = 25$  °C).**

La viscosité intrinsèque moyenne est :

$$[\eta] = 8,54 \pm 0,08 \text{ dL/g}$$

De cette valeur, nous déduisons la masse molaire du polyélectrolyte en utilisant l'éq. (II.16). Pour ce faire, nous utilisons les valeurs numériques  $\alpha = 1,228 \cdot 10^{-4}$  et  $a = 0,963$  pour des alginates proches du nôtre à 25 °C reportées dans diverses références [104, 114]. Mais un de nos paramètres diffère de ces références : la concentration en NaCl est légèrement supérieure à celle mentionnée (0,1 mol/L). Nous supposons cela comme étant sans conséquence, car nous considérons que l'ensemble des charges sont totalement écrantées à ce niveau de concentration. On trouve :

$$M_v = (1,07 \pm 0,01) \cdot 10^5 \text{ g/mol}$$

Cette valeur est en accord avec celle de Stéphane Roger [46] pour un lot d'alginate de sodium de la même provenance (*Fluka*) et une même méthode de détermination. Par la même occasion,

8. Le coefficient de Huggins a le même rôle que le second coefficient du Viriel mais pour la viscosité ; il décrit les interactions hydrodynamiques entre les pelotes de polymère et le solvant [31, 47].

en utilisant l'éq. (II.17) nous avons accès au rayon hydrodynamique  $R$  des pelotes d'alginate en présence de 0,5 mol/L de NaCl :

$$R \simeq 24 \text{ nm}$$

**Remarque:** Le non ajout de sel aux solutions d'alginate rend difficile la détermination de la viscosité intrinsèque. La raison est une expansion des bâtonnets de polyelectrolytes pour les solutions les plus diluées, les répulsions électrostatiques intrachaine croissent (voir p. 16). On constate alors expérimentalement une décroissance de la viscosité réduite  $\eta_{red}$  avec l'augmentation de la concentration en alginate comme le montre la **Figure II.15**, alors qu'il y a toujours croissance dans le cas des polymères neutres. Zhang et al. ont étudié l'influence de la force ionique sur la viscosité de solutions diluées d'alginate de sodium [56]. Leurs courbes de viscosité réduite  $\eta_{red}$  en fonction de la concentration en polymère montrent l'apparition d'un pic, dont l'amplitude et la position dépendent de la concentration en NaCl (faible force ionique). Cette caractéristique des polyélectrolytes est à attribuer raisonnablement à des effets électrovisqueux [37, 45, 57]. À noter que des études sur d'autres systèmes non chargés (PVA, PEG, ...) considèrent ce genre de comportement comme étant un artefact expérimental; du polymère s'adsorberait sur les parois du viscosimètre capillaire modifiant ainsi ses caractéristiques [115–118].

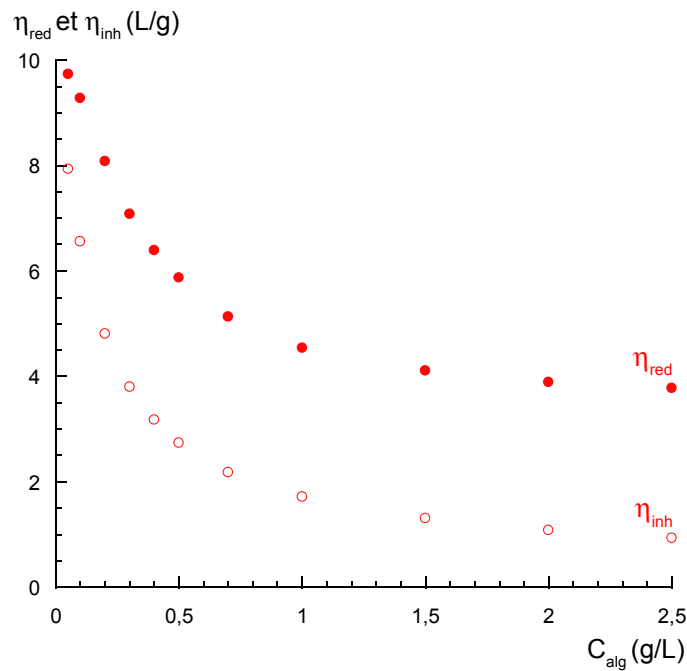


Figure II.15 – Viscosité réduite  $\eta_{red}$  et inhérente  $\eta_{inh}$  en fonction de la concentration en alginate, sans adjonction de sel.

### 3.d Discussion : viscosimétrie sans sel

Les mesures de rhéométrie rotationnelle et de viscosimétrie capillaire effectuées sur les solutions aqueuses d'alginate de sodium sans sel sont réunies et discutées. La **Figure II.16** présente la viscosité spécifique<sup>9</sup>  $\eta_{sp0}$  à taux de cisaillement nul en fonction de la concentration en polyélectrolyte (échelle log-log). On observe différents régimes, qui se distinguent par des ruptures de pente bien nettes. Comme cela a été présenté au **Chapitre I** à la **p. 24**, chaque pente est associée à un régime : dilué, semi-dilué non enchevêtré et enchevêtré, et concentré. Ainsi, les différents points de rupture correspondent respectivement à la concentration de recouvrement des chaînes  $C^* \simeq 0,2$  g/L, à la concentration d'enchevêtrement  $C_e \simeq 2,5$  g/L, et à la concentration de recouvrement des blobs électrostatiques  $C_b \simeq 10$  g/L. Ces valeurs concordent avec d'autres études comportant de l'alginate [68, 70].

En régime semi-dilué enchevêtré, la **Figure II.16** montrent un bon accord avec la théorie de Dobrynin *et al.* [32, 37], résumée à la **p. 24**. Pour  $C_e < C_{alg} < C_b$ , nous trouvons une dépendance en concentration de 1,7, assez proche à la prédiction ( $\eta_0 \propto c^{3/2}$ ). Et pour  $C_{alg} > C_b$ , la dépendance est de 3,53, montrant ainsi comme prévu un comportement de type polymère neutre ( $\eta_0 \propto c^{15/4}$ ). Dans le cas du régime semi-dilué non enchevêtré, la valeur 0,73 s'écarte de la valeur théorique ( $\eta_0 \propto c^{1/2}$ ) pour être plus proche de 1 (polymère neutre). Nous imputons cet écart à la présence d'ions  $\text{HCO}_3^-$  associés à la dissolution du dioxyde de carbone de l'air dans l'eau : une eau distillée exposée à l'air a une concentration de  $4 \cdot 10^{-6}$  mol/L en acide carbonique, soit un pH de 5,4 et une conductivité de  $10 \mu\text{S/cm}$  [51, 58, 64]. Les solutions peu concentrées en polyélectrolytes sont particulièrement sensibles au sel résiduel car la concentration des contre-ions des chaînes devient négligeable. La conformation des chaînes est ainsi affectée, ce qui modifie fortement la dynamique et la valeur de la concentration de recouvrement, voire d'enchevêtrement [32, 37, 56, 62]. Enfin, en régime dilué la dépendance est de 0,84 soit proche de 1 comme le prédit la formule d'Einstein.

Il est reporté en **Figure II.17**, la dépendance en concentration du temps de relaxation obtenue par l'ajustement du modèle de Cross aux courbes d'écoulement précédemment présentées (voir **Annexe B**) ; les mesures de viscosimétrie capillaire n'y figurent donc pas. Le temps de relaxation  $\tau$  présente une rupture de pente caractéristique d'un changement de régime. Comme pour la viscosité spécifique, nous obtenons une valeur de  $C_b$  proche de 10 g/L. Pour  $C_{alg} < C_b$ , le temps de relaxation ne dépend pratiquement pas de la concentration (théorie :  $\tau \propto c^0$ ), mais cela est à considérer avec précaution car l'utilisation d'un autre modèle tel que celui de Carreau indique une dépendance linéaire. Pour  $C_{alg} > C_b$ , la dépendance en concentration est plus élevée que celle prédite ( $\tau \propto c^{3/2}$ ). Cet écart a déjà été souligné par les expériences de Dou et Colby pour d'autres polyélectrolytes, et dont les exposants compris entre 2 et 3 sont compatibles avec le nôtre [64]. Ces mêmes auteurs supposent l'existence d'interactions dipolaires entre les monomères par l'intermédiaire des contre-ions, non considérées par la théorie.

9. La viscosité spécifique caractérise la contribution de la phase dispersée dans la viscosité de la solution, sa définition est  $\eta_{sp} \equiv (\eta - \eta_s)/\eta_s$ , où  $\eta_s$  est la viscosité du solvant.

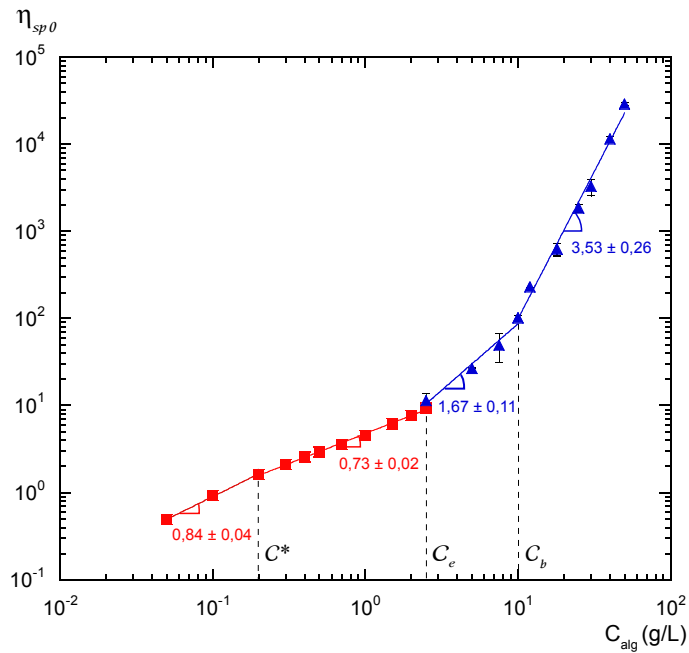


Figure II.16 – Viscosité spécifique en fonction de la concentration en alginate de sodium. Les solutions sont préparées sans sel. (■) : viscosimètre capillaire; (▲) : rhéomètre ( $T = 25\text{ °C}$ ).

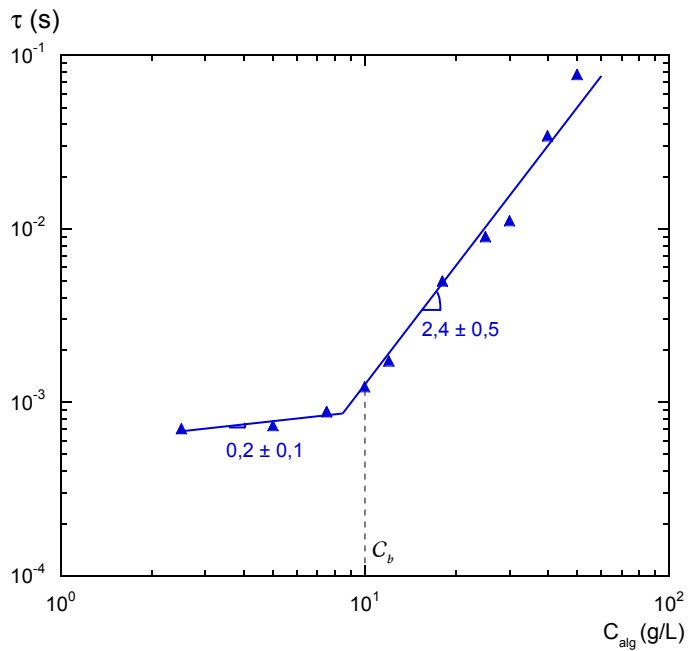


Figure II.17 – Temps de relaxation en fonction de la concentration en alginate de sodium (données obtenues à partir du modèle de Cross, voir Annexe B).

### 3.e Résumé

Les grandeurs caractéristiques de l'alginate de sodium *Fluka* utilisé sont résumées en **Table II.4**. La dynamique des solutions aqueuses de ce polyélectrolyte sans l'ajout d'un électrolyte est étudiée sur près de 3 décades en concentration par viscosimétrie capillaire et rhéométrie rotationnelle. Les résultats montrent que l'alginate de sodium tend à être un polyélectrolyte modèle en suivant assez bien les prédictions théoriques en viscosité de Dobrynin *et al.*. Différents régimes sont observés : dilué, semi-dilué non enchevêtré, semi-dilué enchevêtré, et concentré où les blobs électrostatiques se recouvrent. Ces régimes sont caractérisés par 3 concentrations : la concentration de recouvrement  $C^* \simeq 0,2$  g/L, la concentration d'enchevêtrement  $C_e \simeq 2,5$  g/L, et la concentration de recouvrement des blobs électrostatiques  $C_b \simeq 10$  g/L.

Grandeur	Valeur	
Taille monomère	$\simeq 0,5$ nm	voir <b>Figure II.7</b>
Masse molaire monomère	194 g/mol	
Masse molaire	$(1,07 \pm 0,01) \cdot 10^5$ g/mol	viscosimétrie capillaire
Taux de charge $f$	1	
Taux de charge effectif $f'$	0,7	condensation de Manning
Taux de sodium	$0,0044 \pm 0,0003$ mol/g	absorption atomique
Rayon d'une pelote	24 nm	visco. cap. (0,5 M de NaCl)
<b>Autre lot (<i>Fluka</i>) [46]</b>		
Masse molaire (poids)	$1,86 \cdot 10^5$ g/mol	GPC
Masse molaire (nombre)	$1,01 \cdot 10^5$ g/mol	GPC
Degré de polymérisation (poids)	942	
Degré de polymérisation (nombre)	511	
Taux M/G	0,89	RMN
Taux de sodium	0,0044 mol/g	absorption atomique

**Table II.4 – Caractéristiques du lot d'alginate de sodium utilisé et d'un lot de même provenance.**

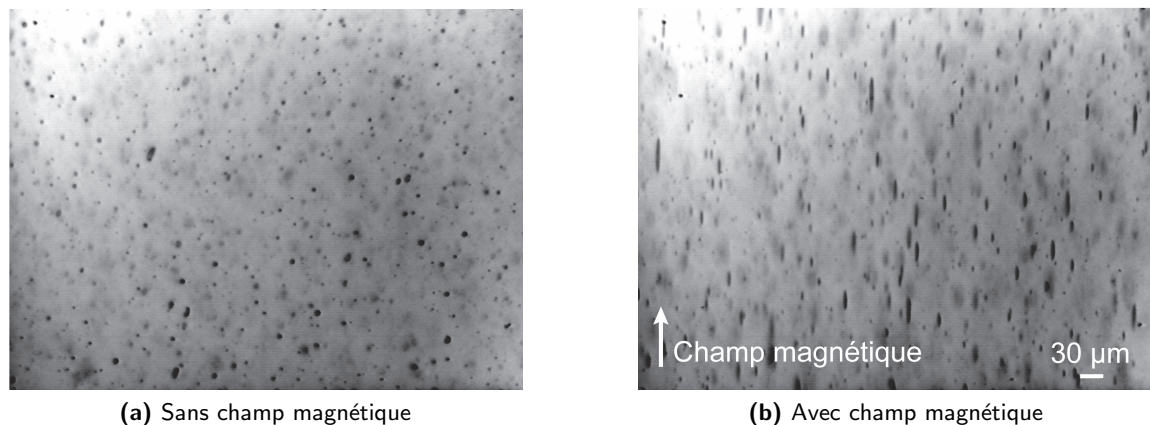
GPC : Gel Permeation Chromatography ; RMN : Résonance Magnétique Nucléaire.

## 4 Étude rhéophysique globale des solutions mixtes

Nous étudions la dynamique des solutions mixtes d'alginate de sodium et de ferrofluide citraté, le polyélectrolyte et les nanoparticules étant chargés négativement. Pour cela, nous utilisons les outils précédemment présentés : la viscosimétrie capillaire (p. 42) et la rhéométrie rotationnelle (p. 38), afin de sonder la dynamique globale du système. Les mesures sont effectuées en l'absence de champ magnétique. La dynamique locale liée à l'aspect microscopique du système mixte sera abordée dans la prochaine section.

### 4.a Aspect des solutions mixtes

Les solutions sont préparées suivant la procédure décrite en **Annexe B**. Selon la concentration en polyélectrolyte et en ferrofluide citraté, une démixtion plus ou moins prononcée apparaît : une phase concentrée en particules (et éventuellement en polymère) est dispersée dans une phase de polymères/particules. Une observation au microscope optique (**Figure II.18**) permet de voir des gouttes sombres dans une phase plus claire. En présence d'un champ magnétique, les gouttes se déforment. À l'échelle macroscopique, une déstabilisation trop prononcée peut faire passer la solution mixte d'une couleur noire à marron, caractéristique de la présence d'agrégats diffusants. Le seuil de passage de l'état noir à marron a été évalué à environ 40 g/L d'alginate pour 1 % de ferrofluide citraté à partir d'observations visuelles, avec des solutions mixtes telles que :  $5 < C_{alg} < 40$  g/L et  $0,025 < \phi_{ff} < 1$  % [46]. L'origine de cette déstabilisation est très probablement liée à une augmentation de la force ionique lors de l'ajout de l'alginate de sodium ; l'ajout de chlorure de sodium NaCl mène au même résultat [90, 92, 96, 98].



**Figure II.18** – Observation par microscopie optique de gouttes de démixtion dans un mélange alginate de sodium/ferrofluide citraté ( $C_{alg} = 18$  g/L et  $\phi_{ff} = 0,25$  %).

Dans les solutions mixtes comportant des concentrations supérieures à 2,5 g/L en alginate de sodium, une démixtion peut apparaître même en présence d'une faible fraction en nanoparticules (inférieures à 0,5 %) ; notons également que des hétérogénéités locales en polyélectrolyte apparaissent pour les plus fortes concentrations en alginate ( $\sim 10$  g/L) [46]. Par contre, pour des solutions de concentrations inférieures à 2,5 g/L, nous ne constatons pas

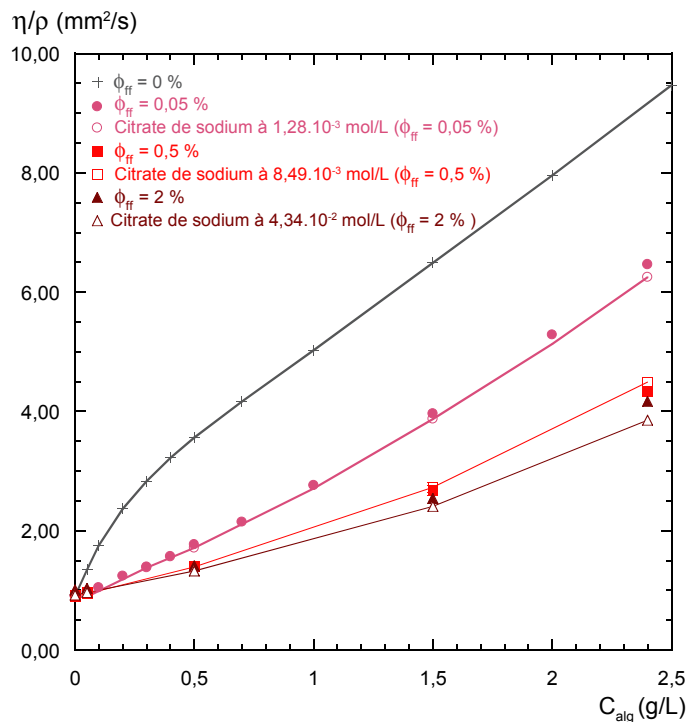


la présence de gouttes de démixtion par microscopie optique dans la gamme de fraction en nanoparticules étudiée (de 0,05 à 2 %) <sup>10</sup>.

## 4.b Viscosimétrie

L'ajout de ferrofluide citraté à une solution d'alginate de concentration donnée entraîne un abaissement de la viscosité. Nous étudions l'origine de ce phénomène dans le cas des solutions diluées et concentrées en polyélectrolyte. Nous souhaitons plus particulièrement examiner l'affinité entre les nanoparticules magnétiques et les chaînes d'alginate grâce à des mesures viscosimétriques, et éventuellement détecter des modifications dans la conformation du système.

### • Solutions diluées en alginate de sodium



**Figure II.19 – Viscosité cinématique en fonction de la concentration en alginate, à fraction volumique  $\phi_{ff}$  en ferrofluide citraté fixé, et à concentration en citrate libre fixée ( $T = 25\text{ °C}$ ).**

Les lignes guident l'œil. Les symboles vides correspondent à des solutions ne contenant pas de nanoparticules, mais ayant une force ionique équivalente à celles des solutions mixtes pour la fraction  $\phi_{ff}$  correspondante (symbole plein).

Des solutions d'alginate de sodium de concentration allant de 0,05 à 2,5 g/L à fraction volumique en ferrofluide citraté fixée ( $\phi_{ff} = 0; 0,05; 0,5; \text{ et } 2\%$ ) sont analysées par viscosimétrie capillaire à 25 °C selon le protocole décrit en **Annexe B**. Les mesures de viscosité cinématique

10. Néanmoins, l'utilisation d'un champ magnétique fait apparaître des gouttes micrométriques, soit en déstabilisant davantage les nanoparticules dont les répulsions électrostatiques sont déjà affaiblies par l'alginate de sodium, soit en créant une attraction dipolaire entre des gouttes déjà existantes, qui par la suite coalescent.

$\nu \equiv \eta/\rho$  ( $\rho$  étant la masse volumique de la solution) sont reportées en **Figure II.19**. On voit que la viscosité cinématique  $\nu$  des solutions s'élève lorsque la concentration en alginate croît. Et on constate un abaissement de  $\nu$  avec l'augmentation de la fraction en ferrofluide, et cela quelque soit la concentration en polyélectrolyte. On peut se poser la question : la diminution de  $\nu$  serait-elle liée à une quelconque affinité alginate/nanoparticules ou à un effet de force ionique modifiant la conformation spatiale du polyélectrolyte? Rappelons que le ferrofluide est accompagné d'ions citrate (assurant sa stabilité colloïdale) et d'ions sodium (les contre-ions); nous avons déterminé par spectroscopie d'absorption atomique la concentration des ions citrates libres présents dans des solutions de ferrofluide citraté à 0,05 ; 0,5 et 2 % en nanoparticules (ces valeurs ne s'obtiennent pas par un simple calcul de dilution, elles résultent d'un équilibre d'adsorption). Les taux de citrate de sodium libre en solution sont donnés en **Table II.5**. Ainsi, des mesures de viscosité sont effectuées sur des solutions de polyélectrolyte sans nanoparticules, mais en présence d'une concentration en citrate de sodium correspondante à celle des solutions de ferrofluide citraté à 0,05 ; 0,5 ; ou 2 %.

Au final, la chute de  $\nu$  est attribuée à la modification de la conformation (ou volume hydrodynamique) des chaînes d'alginate, de bâtonnet à pelote, à mesure que l'on augmente la force ionique du milieu. En effet, comme le montre la **Figure II.19** aux incertitudes de mesures près, les courbes des solutions alginate/citrate de sodium se superposent à celles de leurs homologues alginate/ferrofluide citraté. Il ne semble pas y avoir d'interaction entre l'alginate et les nanoparticules.

**Table II.5 – Concentration en citrate libre dans un ferrofluide de fraction volumique  $\phi_{ff}$  (dilution à l'eau déionisée), valeurs obtenues par spectroscopie à absorption atomique.**

$\phi_{ff}$ (%)	0,05	0,5	2
[Cit <sup>-3</sup> ] (mol/L)	$1,28 \cdot 10^{-3}$	$8,49 \cdot 10^{-3}$	$4,34 \cdot 10^{-2}$

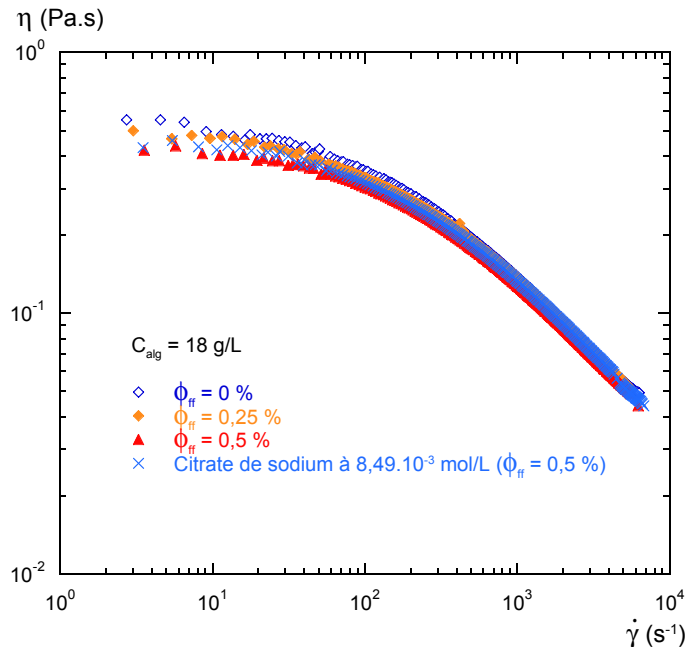
**Remarque:** Ces solutions de polyélectrolyte en présence de l'électrolyte citrate de sodium ont un comportement de polymère neutre, les viscosités spécifiques  $\eta_{sp}$  correspondantes obtenues à partir de la **Figure II.19** montre une dépendance linéaire avec la concentration en alginate, contrairement aux solutions d'alginate sans sel.

#### ● Solutions concentrées en alginate de sodium

En suivant la même démarche que ci-dessus, nous évaluons l'influence du taux de ferrofluide citraté sur la viscosité des solutions mixtes plus concentrées en polyélectrolyte. La rhéométrie rotationnelle est utilisée (**p. 38**). À la différence de la viscosimétrie capillaire, le temps caractéristique de relaxation du mélange est accessible; une analyse plus fine est donc effectuée. Les mesures sont présentées en **Figure II.20** et **Figure II.22**, respectivement pour une concentration en alginate à 18 et 40 g/L.

Ces solutions mixtes présentent un comportement rhéofluidifiant (voir **p. 39**) modifié par la fraction en ferrofluide citraté. En **Figure II.20**, la solution à 18 g/L montre une faible diminution de la viscosité à faible taux de cisaillement (de 0,57 à 0,45 Pa.s) à mesure que la fraction  $\phi_{ff}$  augmente (de 0 à 0,5 %). Cette baisse de viscosité est également à imputer à une modification de la conformation des chaînes de polyélectrolyte enchevêtrées par l'augmentation de la force ionique. La preuve est donnée par les résultats symbolisés par  $\times$ , qui correspondent à une solution d'alginate sans nanoparticules mais de concentration en citrate

libre identique à celle d'un ferrofluide à  $\phi_{\text{ff}} = 0,5 \%$ . La viscosité newtonnienne de cette solution dotée simplement de citrate de sodium est de  $0,47 \pm 0,02$  Pa.s, ce qui est similaire à celle de la solution mixte à  $0,5 \%$ .



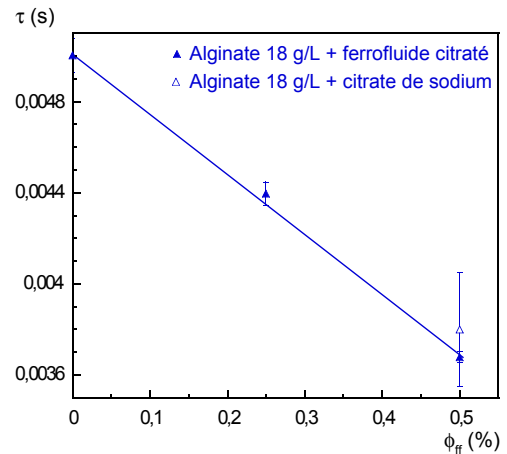
**Figure II.20 – Viscosité en fonction du taux de cisaillement, de solutions d'alginate de sodium à 18 g/L pour différentes fractions volumiques  $\phi_{\text{ff}}$  en nanoparticules magnétiques ( $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ ).**

Ensuite, le temps caractéristique de relaxation  $\tau$  des solutions est déterminé en utilisant le modèle de Cross (éq. (II.9)). En **Figure II.21**,  $\tau$  diminue<sup>11</sup> lorsque la fraction en ferrofluide citraté augmente. Comme le prédit la théorie de Dobrynin *et al.* [32] (voir **Chapitre I**), cet effet est lié à l'augmentation de la force ionique, et peut difficilement être attribué à la présence des nanoparticules. Il y a d'ailleurs une concordance des temps caractéristiques entre les solutions ayant une même concentration en citrate de sodium libre ( $8,49 \cdot 10^{-3}$  mol/L) sans et avec des nanoparticules (à  $0,5 \%$ ). Dans ce système, les contraintes sont de type topologique et électrostatique; une diminution progressive de ces répulsions (par un ajout supplémentaire de ferrofluide citraté) entraîne une diminution du temps de reptation  $\tau$  du système. Enfin, le dernier point mis en évidence sur la **Figure II.20** est une superposition quasi-parfaite de l'ensemble des courbes d'écoulement dans le domaine rhéofluidifiant. Les effets hydrodynamiques dominent tous les autres effets (entropie conformationnelle, topologie, électrostatiques).

Pour les concentrations en alginate, bien supérieure à la concentration de recouvrement des blobs électrostatiques  $C_b$  (approximativement égale à  $10$  g/L, voir **Figure II.16**), un polyélectrolyte se comporte comme un polymère neutre (voir **Chapitre I**). Les interactions topologiques dominent les répulsions électrostatiques en les écrantant, elles dictent alors la dynamique du système. Ainsi pour une telle concentration, l'addition d'un quelconque électrolyte ne modifie en rien la conformation des chaînes de polymères, et par conséquent les propriétés

11. Ou autrement dit, le taux de cisaillement critique  $\gamma_c$  de rhéofluidification augmente, voir **Figure II.11**.

Figure II.21 – Temps de relaxation caractéristique des solutions mixtes en fonction de la fraction volumique en ferrofluide citraté  $\phi_{ff}$ ,  $C_{alg} = 18$  g/L (détermination par l'utilisation du modèle de Cross).



d'écoulement reste inchangées. À ceci près qu'il n'y ait pas d'autres interactions du type adsorption de nanoparticules sur les chaînes d'alginate. En effet, comme le montre la **Figure II.22** pour une concentration de 40 g/L en alginate, nous n'observons aucune différence entre une solution mixte à 0,5 % en ferrofluide citraté et une solution d'alginate sans sel ou chargée en citrate de sodium ; les courbes d'écoulement se superposent sur toute la gamme de cisaillement explorée. À faible taux de cisaillement, les interactions topologiques du polymère dominent les effets hydrodynamiques, la viscosité est similaire que ce soit avec ou sans nanoparticules. De plus, ces dernières ne modifient pas la transition entre le régime newtonien et rhéofluidifiant. À fort taux de cisaillement, les interactions hydrodynamiques dominent.

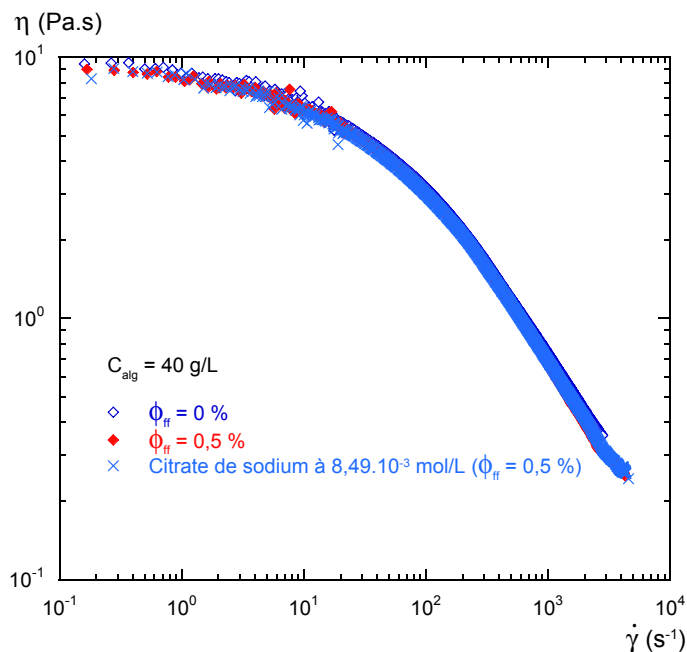
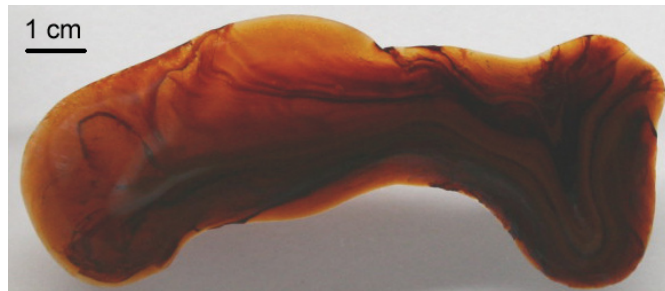


Figure II.22 – Viscosité en fonction du taux de cisaillement de solutions d'alginate de sodium à 40 g/L pour différentes fractions volumiques  $\phi_{ff}$  en nanoparticules magnétiques ( $T = 25$  °C).

Il semble donc que la présence des nanoparticules et des gouttes de démixtion ne confère pas de propriétés d'écoulement particulières aux solutions de polyélectrolyte, probablement parce que la fraction  $\phi_{ff}$  est trop faible. Des essais à  $\phi_{ff} = 2\%$  ont été réalisés, mais une séparation de phase macroscopique se produit, rendant les solutions très inhomogènes (**Figure II.23**) et les mesures peu reproductibles.



**Figure II.23** – Photographie illustrant l'hétérogénéité d'une solution mixte déposée sur une lame de verre pour une fraction en ferrofluide citraté élevée ( $C_{alg} = 40\text{ g/L}$ ,  $\phi_{ff} = 2\%$ ).

#### 4.c Conclusion

L'étude de la dynamique globale de solutions mixtes alginate de sodium/ferrofluide citraté est réalisée sans champ magnétique. L'ajout de ferrofluide citraté (de 0,05 à 2 % en volume) à une solution d'alginate entraîne une diminution de la viscosité à faible taux de cisaillement, s'atténuant à mesure que la concentration en polyélectrolyte devient élevée. Cette baisse de viscosité est liée à l'électrolyte citrate de sodium, qui accompagne le ferrofluide pour lui conférer sa stabilité colloïdale. Les conditions expérimentales sont telles que les solutions mixtes ont une force ionique croissante avec la fraction en nanoparticules à concentration en polyélectrolyte fixée; cela modifie alors la conformation des chaînes et par conséquent l'écoulement. Nous en arrivons à cette conclusion aux travers de deux principaux résultats :

1. Des mesures de viscosité sur des solutions diluées et concentrées en alginate, de même concentration en citrate de sodium, mais comportant ou non des nanoparticules donnent des valeurs similaires.
2. Le temps de relaxation caractéristique des solutions diminue seulement par la présence du citrate de sodium apporté par le ferrofluide (**Figure II.21**).

## 5 Étude rhéophysique locale des solutions mixtes

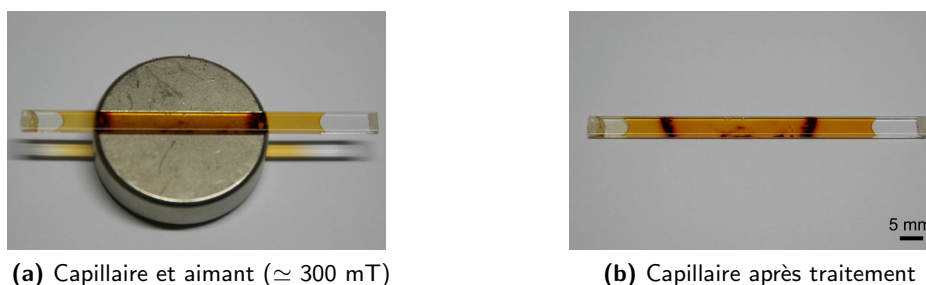
Nous étudions les propriétés locales des solutions alginate de sodium/ferrofluide citraté, à l'échelle des gouttes de démixtion ( $\simeq 10\ \mu\text{m}$ ) présentées précédemment. Ces gouttes concentrées en nanoparticules magnétiques sont facilement déformables par un champ magnétique de faible intensité (0,4 mT), on peut ainsi déterminer des grandeurs locales du système telles que : la tension interfaciale entre la phase dispersée (contenant éventuellement de l'alginate) et la phase continue, la susceptibilité magnétique, et un temps de relaxation des gouttes. Ces grandeurs quantifient dans une certaine mesure l'interaction entre les chaînes d'alginate et les nanoparticules citratées. Pour cela, deux études sont effectuées : l'analyse de l'allongement d'une goutte en fonction de l'intensité du champ magnétique, et des expériences de relaxation après une élongation sous champ. De plus, nous présenterons un résultat inattendu : l'apparition de filaments magnétiques semi-rigides (ou gouttes de démixtion gélifiées) au fil des sollicitations magnétiques.

## 5.a Procédure expérimentale

### ● Solutions mixtes et préparation des échantillons

Les solutions mixtes sont préparées selon le protocole décrit en **Annexe B**. Différentes solutions mixtes sont analysées à fraction  $\phi_{ff}$  fixée à 0,25 %, et pour les concentrations en alginate de sodium suivantes : 10, 18, 25, et 30 g/L.

Ces solutions sont disposées dans un capillaire en verre de section rectangulaire  $300 \times 3000 \mu\text{m}^2$  pour y être étudiées<sup>12</sup>. Les expériences nécessitent au préalable d'abaisser la densité en gouttes visualisées (le nombre par unité de surface) en créant des coalescences à l'aide d'un aimant, comme le montre la **Figure II.24(a)**. Ainsi de plus grosses gouttes sont présentes, elles sont plus facilement observables avec notre montage expérimental présenté en **Figure II.25**. Lors des expériences sous champ magnétique, ces gouttes sont suffisamment espacées pour ne plus interagir par coalescence, elles conservent leur volume.



**Figure II.24 – Préparation des échantillons.**

**(a)** : des gouttes de démixtion migrent vers les bords de l'aimant, où le champ magnétique est le plus intense. **(b)** : les études sont réalisées sur les gouttes situées au milieu du capillaire dans la zone claire.

Après cette préparation, la **Figure II.24(b)** montre deux zones sombres dans le capillaire (zones où le gradient du champ de magnétique était le plus intense), correspondant à du ferrofluide concentré avec des gouttes de tailles millimétriques. La phase plus claire située au milieu est celle sur laquelle nous nous intéressons par la suite. L'observation au microscope optique de cette zone révèle la présence de gouttes de démixtion d'une dizaine de micromètres assez bien espacées. Au contact des parois du capillaire, des gouttes peuvent adhérer et rester allongées<sup>13</sup>. Cela sera utilisé à notre avantage, afin de positionner les observations au milieu du capillaire, et donc d'analyser des gouttes sans interaction avec la paroi.

**Remarque:** *Ce mode de préparation a toutefois ses limites, il mène parfois à la formation d'agrégats demeurant allongés, et cela est d'autant plus prononcé lorsque  $C_{alg}$  croît. Néanmoins de nombreuses gouttes déformables sous champ demeurent, ce sont ces dernières qui sont étudiées.*

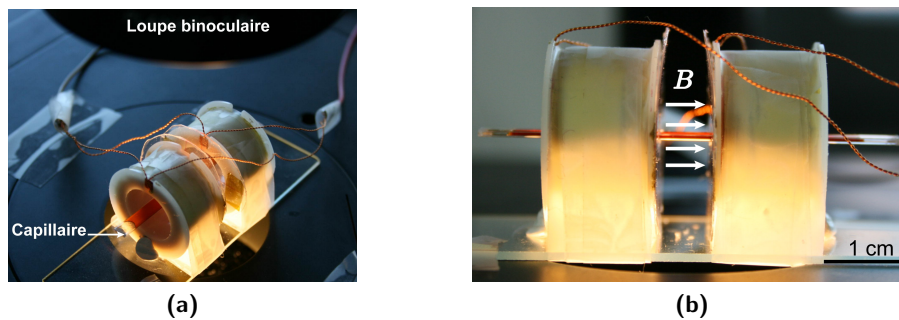
### ● Montage expérimental

L'allongement des gouttes de démixtion nécessite un champ magnétique de faible intensité, la valeur maximale dans les expériences est de 4 mT (près de 100 fois le champ magnétique

12. Les solutions absorbent fortement la lumière, nous travaillons pour cette raison avec une faible épaisseur.

13. Une silanisation rendant le verre hydrophobe peut y remédier.

terrestre). Pour générer un champ uniforme et contrôlé, nous utilisons deux bobines de cuivre de taille centimétrique<sup>14</sup>, placées côte-à-côte (géométrie de Helmholtz), alimentées par un générateur de tension continue comprise entre 0 et 10 V (voir **Figure II.25**). Le temps de relaxation du courant électrique ( $\sim 0,01$  s) est inférieur de deux ordres de grandeur par rapport au temps caractéristique d'élongation ou de rétraction des gouttes de démixtion. Un teslamètre est utilisé afin de calibrer le montage en fonction de la tension appliquée, et de vérifier l'homogénéité du champ entre les bobines. Le capillaire contenant la solution à étudier est disposé au centre des bobines. Une loupe binoculaire munie d'une caméra permet d'observer les gouttes de démixtion entre les bobines.



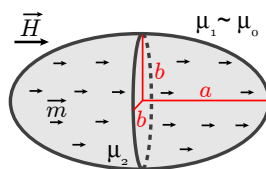
**Figure II.25 – Dispositif d'observation de gouttes sous un champ magnétique uniforme.**

Le diamètre des bobines est de 13,8 mm, et leurs centres sont distants de 0,74 mm. Proche du centre, le champ magnétique  $B$  est uniforme, de direction colinéaire à l'axe de révolution des bobines.

## 5.b Forme d'une goutte sous un champ magnétique uniforme

Afin de déterminer la susceptibilité magnétique<sup>15</sup>  $\chi$  et la tension interfaciale  $\sigma$  des gouttes de démixtion, nous observons leurs allongements dans la direction du champ magnétique pour différentes intensités. Ces deux grandeurs sont alors obtenues par la méthode de Bacri et Salin [119].

### • Théorie de Bacri et Salin, 1982



**Figure II.26 – Ellipsoïde prolate à l'équilibre.**

Les moments dipolaires  $\vec{m}$  constituant le volume s'orientent dans le sens de l'excitation magnétique  $\vec{H}$ .

14. Leur inductance et résistance sont de 7,5 mH et 60  $\Omega$ . Les bobines sont associées en parallèle.

15. La susceptibilité magnétique  $\chi$  caractérise la capacité du matériau à s'aimanter sous l'action d'une excitation magnétique  $\vec{H}$ . Dans le domaine linéaire, son aimantation est  $\vec{M} = \chi \vec{H}$ . Le champ magnétique dans le matériau est  $\vec{B} = \mu_0(\vec{H} + \vec{M})$  avec  $\mu_0$  la perméabilité du vide; en remplaçant  $M$  par son expression, on obtient  $\vec{B} = \mu_0(1 + \chi)\vec{H}$ , où apparaît la définition de la perméabilité magnétique du matériau  $\mu \equiv \mu_0(1 + \chi)$ .

La **Figure II.26** représente une goutte de perméabilité magnétique  $\mu_2$  dans une phase continue de perméabilité  $\mu_1$  supposée proche de la perméabilité du vide, soit  $\mu_1 \approx \mu_0$ . Elle s'allonge suivant la direction de l'excitation magnétique statique  $H$ . À l'équilibre, son élongation résulte d'un compromis entre l'énergie magnétique  $E_m$  et l'énergie de surface  $E_s$ , cette dernière s'opposant à la déformation. Pour une goutte de forme ellipsoïdale prolata de grand axe  $2a$  et de petit axe  $2b$ , l'expression de l'énergie de surface est la suivante :

$$E_s = \sigma 2\pi a^2 K [K + \varepsilon^{-1} \arcsin \varepsilon] \quad (\text{II.20})$$

où  $K = b/a$  est le rapport d'aspect et  $\varepsilon = (1 - K^2)^{1/2}$  l'excentricité. L'énergie magnétique dans le système SI est donnée par :

$$E_m = -\frac{V H^2 \mu_1}{2} \frac{1}{\alpha + n} \quad (\text{II.21})$$

où  $V = (4\pi/3)ab^2$  est le volume de l'ellipsoïde,  $\alpha = \mu_1/(\mu_2 - \mu_1)$ , et  $n = K^2(-2\varepsilon + \ln[(1 + \varepsilon)/(1 - \varepsilon)])/(2\varepsilon^3)$  le facteur de démagnétisation<sup>16</sup>. À volume constant  $V = (4\pi/3)R_0^3$  où  $R_0$  est le rayon de la goutte sphérique sous champ nul, et pour un champ  $H$  donné, la forme de la goutte est donnée par la minimisation de l'énergie totale  $\partial(E_m + E_s)/\partial K = 0$ . Bacri et Salin obtiennent alors l'expression suivante :

$$H^2 \frac{R_0}{\sigma} = g(K) \quad (\text{II.22})$$

avec la fonction  $g(K)$  donnée par :

$$g(K) = \frac{\frac{2}{\mu_1}(n + \alpha)^2 \varepsilon^2 K^{-4/3} [1 + 2K^2 + (1 - 4K^2)\varepsilon^{-1} K^{-1} \arcsin \varepsilon]}{-6 + (2 + K^2)\varepsilon^{-1} \ln[(1 + \varepsilon)/(1 - \varepsilon)]} \quad (\text{II.23})$$

La **Figure II.27** extraite de [119] présente  $K^{-1} = a/b$  en fonction de  $g(K)$  soit  $H^2 R_0/\sigma$ , pour différentes valeurs de  $\alpha$ . Pour  $\alpha > 0,055$ , l'allongement d'une goutte est monotone suivant  $H^2 R_0/\sigma$ . Pour  $\alpha < 0,055$ , l'évolution suit une courbe en S, qui conduit à un cycle d'hystérésis. Dans ce cas, une augmentation de  $H$  à partir de 0 entraîne un allongement de la goutte, au point A sa forme devient instable et bascule au point B, plus allongée et de plus basse énergie. La goutte poursuit son élongation avec l'augmentation de  $H$ . Ensuite, en diminuant cette fois-ci le champ, son allongement diminue jusqu'au point C. La goutte se contracte pour se retrouver au point D. Et elle retrouve sa forme sphérique d'origine lorsque  $H$  s'annule. La partie AC étant la branche instable.

En résumé, l'ajustement d'une courbe théorique à des mesures expérimentales d'élongation d'une goutte permet de déterminer deux paramètres indépendamment [91, 119] :

- la susceptibilité magnétique  $\chi$  de la goutte à travers la forme de la courbe, dépendant de  $\alpha = \mu_1/(\mu_2 - \mu_1)$  avec  $\mu_1 \approx \mu_0$  et  $\mu_2 = \mu_0(1 + \chi)$  ;
- la tension interfaciale  $\sigma$  est déduite de la translation de la courbe expérimentale suivant l'abscisse  $H^2 R_0/\sigma$ .

16. Le facteur démagnétisant est compris entre 0 et 1, et caractérise le champ démagnétisant qui s'oppose à l'aimantation  $M$  [21].



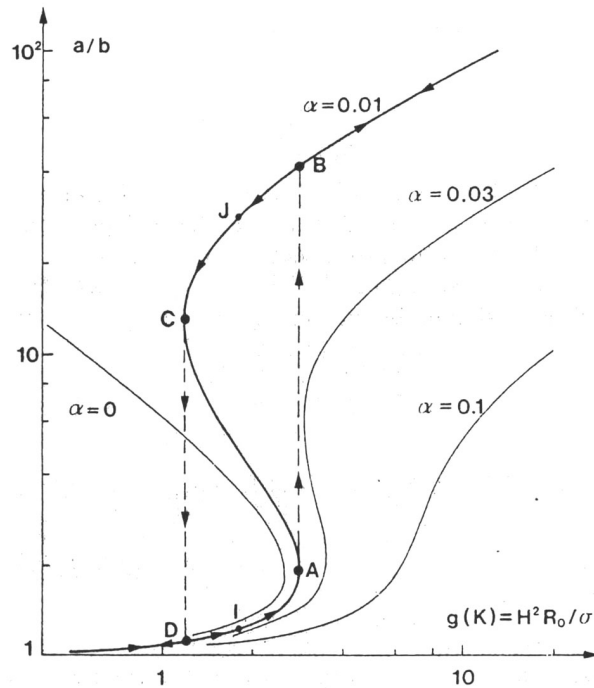


Figure II.27 – Élongation théorique  $a/b$  d'une goutte en fonction du champ normé  $H^2 R_0 / \sigma$ , pour différentes valeurs de  $\alpha$ .  $\alpha$  est lié à sa susceptibilité magnétique. Pour  $\alpha > 0,055$ , la courbe est monotone, dans le cas contraire elle présente une hystérèse (extrait de [119]).

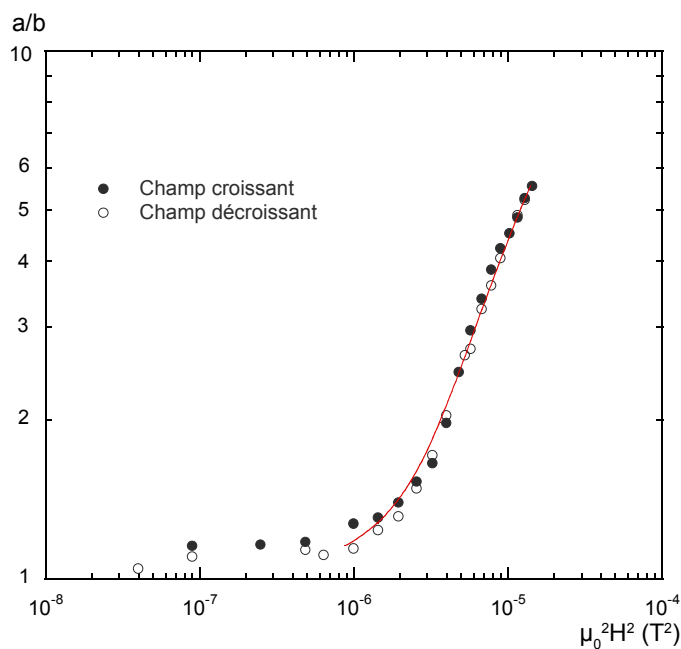
## ● Expériences et résultats

Le protocole expérimental est le suivant :

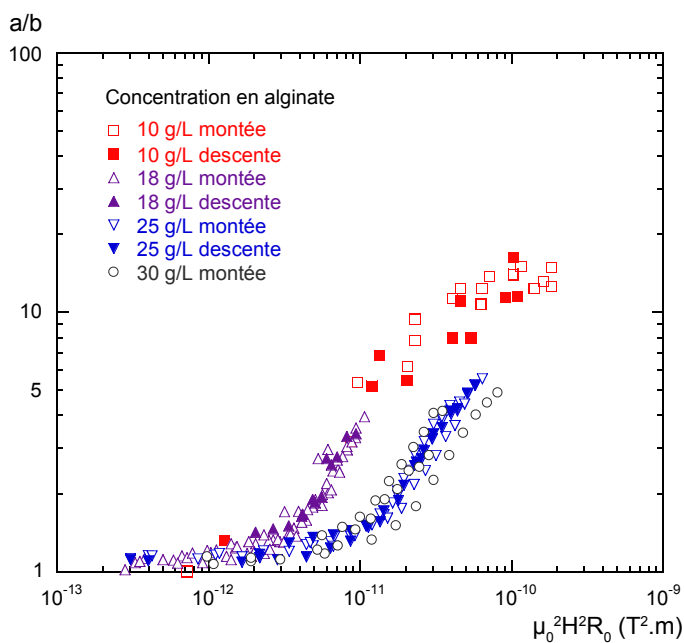
1. À partir de gouttes sphériques, le champ magnétique extérieur  $B (= \mu_0 H)$  est progressivement augmenté. Pour chaque valeur de  $B$  (le maximum étant à peu près  $4.10^{-3}$  T) le temps d'attente est compris entre 30 et 60 secondes<sup>17</sup>. Les gouttes atteignent leur élongation d'équilibre, et une image est capturée.
2. Une diminution du champ magnétique est effectuée par la suite avec la même démarche que précédemment. Une montée et une descente dure environ 30 minutes.
3. Les images sont analysées à l'aide du logiciel *ImageJ* [121]. Le grand axe  $2a$  et le petit axe  $2b$  de plusieurs gouttes (et donc le rapport  $a/b$  en fonction de l'intensité du champ magnétique) sont obtenues en traitant au préalable les images pour ne retenir que les contours des objets.
4. Les données expérimentales sont ajustées par l'éq. (II.22). La susceptibilité magnétique  $\chi$  et la tension interfaciale  $\sigma$  de la phase concentrée en nanoparticules sont obtenues.

La Figure II.28 présente l'élongation typique d'une goutte de démixtion pour une croissance et une décroissance du champ magnétique. Elle ne présente pas de comportement hystérétique ; les mesures liées à la descente se superposent à celles de la montée. En ajustant l'éq. (II.22) aux données expérimentales, une valeur de la tension interfaciale  $\sigma$  et du paramètre  $\alpha$  pour une goutte de rayon  $R_0$  sont obtenues.

17. Cette durée est suffisante pour que les gouttes atteignent leur élongation d'équilibre. Par contre insuffisante pour les systèmes présentant des comportements de types courbes en S, plus particulièrement au voisinage du seuil de l'instabilité (voir Figure II.27) ; le temps de transition de la forme d'une goutte tend à diverger [120].



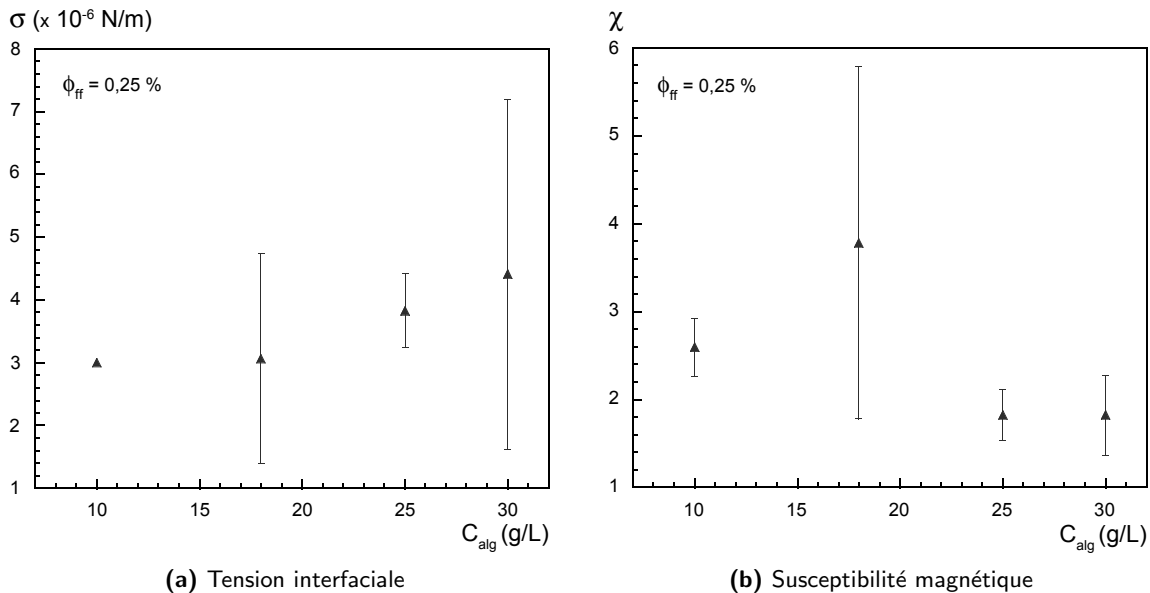
**Figure II.28 – Élongation typique d’une goutte de démixtion par un champ magnétique.**  
 $C_{alg} = 25 \text{ g/L}$ ,  $\phi_{FF} = 0,25 \%$ ,  $R_0 \simeq 4,4 \text{ }\mu\text{m}$ , et  $T \simeq 22 \text{ }^\circ\text{C}$ . L’ajustement de l’éq. (II.22) aux données donne :  $\sigma \simeq 4,2 \cdot 10^{-6} \text{ N/m}$ ,  $\alpha \simeq 0,51$  ( $\chi \simeq 2,0$ ).



**Figure II.29 – Élongation de gouttes par un champ magnétique uniforme pour des solutions à différentes concentrations en alginate et pour  $\phi_{FF} = 0,25 \%$  ( $3 < R_0 < 10 \text{ }\mu\text{m}$  et  $T \simeq 22 \text{ }^\circ\text{C}$ ).**

tel-00440880, version 1 - 13 Dec 2009

La **Figure II.29** rassemble l'ensemble des mesures d'élongation sous champ pour des gouttes de rayon  $R_0$  compris entre 3 et 10  $\mu\text{m}$ . Pour la concentration à 30 g/L, une dispersion des mesures est observée, dont l'origine peut provenir de la préparation des échantillons. Il en est de même pour la concentration à 10 g/L. Et en raison d'un problème avec le générateur de tension utilisé, nous n'avons pas pu faire de mesures pour les élongations  $a/b$  comprises entre 2 et 4. Néanmoins, l'influence de la concentration en polyélectrolyte est observable. Pour un rapport  $a/b$  fixé, une hausse de la concentration en alginate nécessite une augmentation de l'intensité du champ magnétique. Ce constat suggère une augmentation de la tension interfaciale<sup>18</sup> ou une diminution de la susceptibilité de magnétique. Les paramètres  $\sigma$  et  $\chi$  issus de la **Figure II.29** sont reportés en **Figure II.30**. On constate une augmentation de la tension interfaciale et une diminution de la susceptibilité magnétique des gouttes en fonction de la concentration en polyélectrolyte.



**Figure II.30 – Paramètres d'ajustement de l'éq. (II.22) en fonction de la concentration en alginate.** Pour  $C_{alg} = 10$  g/L, nous avons fixé la tension interfaciale à  $3.10^{-6}$  N/m (en **Figure II.29**, la position des points est très proche de ceux à 18 g/L) afin de déterminer une valeur de  $\chi$ .

## ● Conclusion

L'étude du rapport d'aspect de gouttes sous un champ magnétique pour différentes concentrations en alginate permet d'obtenir une tension interfaciale et une susceptibilité magnétique moyennes :  $\sigma \simeq 3,6.10^{-6}$  N/m et  $\chi \simeq 2,5$ . La déformation d'une goutte par un faible champ magnétique ( $\simeq 4$  mT) est ainsi justifiée par une très faible tension interfaciale et une bonne susceptibilité magnétique<sup>19</sup>. De cette dernière, nous discutons de la structure et de la dispersion des nanoparticules dans le réseau de polyélectrolyte (**p. 67**).

18. L'énergie de surface s'oppose davantage à l'énergie magnétique qui déforme la goutte.

19. À titre de comparaison, l'eau a une tension de surface de 72 mN/m (à 25 °C), la susceptibilité magnétique de matériaux paramagnétiques est de l'ordre de  $10^{-3}$ , et celle d'un matériau ferromagnétique tel que le fer est de 200.

### 5.c Relaxation des gouttes de démixtion

Nous nous intéressons à la dynamique de relaxation des gouttes de démixtion : la transition de la forme ellipsoïdale à sphérique en fonction du temps.

#### ● Expériences et résultats

La tension interfaciale entre deux polymères non miscibles est difficilement accessible par les méthodes classiques (gouttes pendantes, mesures de forces) [122]. Une méthode originale pour y accéder est d'observer la rétraction en fonction du temps d'une goutte suspendue dans un milieu. Pour ce faire, la goutte est préalablement étirée par un cisaillement mécanique ; les mesures débutent immédiatement après l'arrêt de la sollicitation, pour obtenir le temps de relaxation. En connaissant ce temps et les viscosités des fluides mises en jeu, on remonte à la tension interfaciale [123–125].

En ce qui nous concerne, la sollicitation est un champ magnétique. Sa cessation entraîne une rétraction temporelle des gouttes sous l'effet de la tension interfaciale. L'évolution prend la forme suivante :

$$a/R_0 = A \exp(-t/\tau_g) + B \quad (\text{II.24})$$

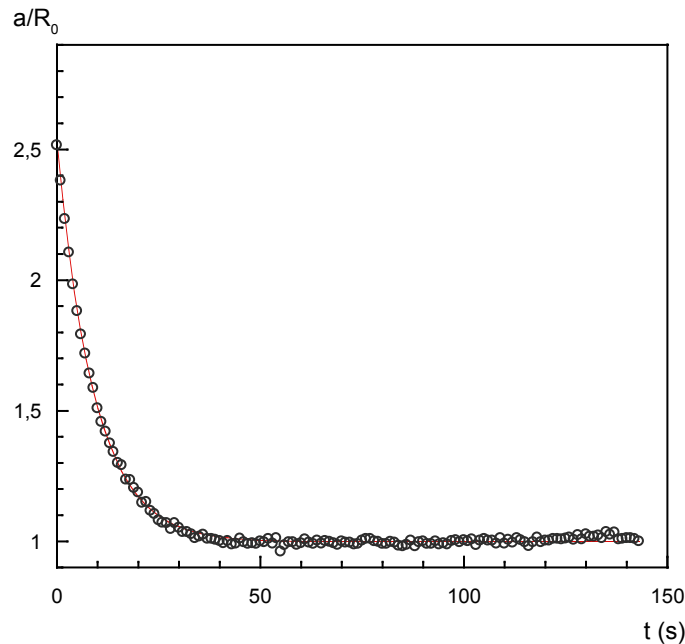
où  $a$  est le demi-grand axe de la goutte allongée,  $R_0$  le rayon de la goutte à l'état sphérique. Les paramètres d'ajustement sont  $A$  (élongation initiale) et  $B = 1$ .  $\tau_g$  est le temps de relaxation de la goutte, son expression est donnée par une simple analyse dimensionnelle :

$$\tau_g \approx \frac{\eta R_0}{\sigma} \quad (\text{II.25})$$

où  $\sigma$  est la tension interfaciale.  $\eta$  est la viscosité intervenant dans le processus de relaxation, directement reliée à la viscosité de la phase dispersée si la viscosité de la phase continue est négligeable devant cette dernière, ou inversement. Dans le cas où les viscosités des deux phases sont voisines, l'expression de  $\tau_g$  est plus complexe [123–125]. Ce temps de relaxation est déterminé pour différentes solutions mixtes en ajustant l'éq. (II.24) aux données expérimentales. À noter que dans les expériences,  $\tau_g$  est supérieur de 2 à 4 ordres de grandeur au temps de relaxation du polymère,  $\eta$  est constante et le régime est donc newtonien. Le protocole expérimental est le suivant :

1. Des gouttes initialement sphériques de rayon  $R_0$  sont soumises à un champ magnétique d'intensité comprise entre 1,7 et 3,8 mT. Les gouttes ont une élongation initiale, la durée sous champ peut varier de 1 à 10 minutes. Dans nos conditions expérimentales, nous ne constatons pas d'influence de cette durée et de l'intensité du champ sur les temps de relaxation mesurés.
2. Le champ magnétique est interrompu (relaxation en près de 0,01 s), la rétraction de plusieurs gouttes est suivie à une fréquence de capture de 1 image par seconde. L'observation dure généralement 2 minutes.
3. Les images sont analysées à l'aide du logiciel *ImageJ* [121]. Le grand axe  $2a$  (et donc le rapport  $a/R_0$ ) d'une goutte en fonction du temps est obtenu, en traitant au préalable les images pour ne retenir que les contours des objets.

4. Les données expérimentales sont ajustées par l'éq. (II.24). Le temps de relaxation  $\tau_g$  d'une goutte est obtenu, sa valeur typique s'étend de la seconde à la dizaine de secondes (voir Figure II.31).



**Figure II.31 – Rétraction typique d'une goutte en fonction du temps.**

La ligne est l'ajustement des données par l'éq. (II.24), on obtient  $\tau_g \simeq 9,2$  s ( $C_{alg} = 18$  g/L,  $\phi_{ff} = 0,25$  %,  $R_0 \simeq 4,4$   $\mu\text{m}$ , et  $T \simeq 22$  °C).

La Figure II.32 présente les mesures du temps  $\tau_g$  normalisé par le rayon  $R_0$  de la goutte observée pour différentes concentrations en alginate, et pour une fraction volumique en ferrofluide fixé à  $\phi_{ff} = 0,25$  %. Le rapport  $\tau_g/R_0$  augmente en fonction de  $C_{alg}$ , mais les mesures à 30 g/L ne suivent pas cette tendance. Afin d'interpréter plus facilement les résultats, les données de la Figure II.32 sont traduites en terme de viscosité en utilisant l'éq. (II.25) et les tensions interfaciales  $\sigma$  déterminées dans la section précédente. Pour les quatre concentrations en polyélectrolyte étudiées, la Figure II.33 présente une comparaison entre la viscosité intervenant dans le processus de rétraction d'une goutte et la viscosité extrapolée à taux de cisaillement nul issue des mesures de rhéométrie sur des solutions d'alginate sodium sans sel (voir p. 39). Cette dernière est considérée comme proche de la viscosité d'une solution mixte à  $\phi_{ff} = 0,25$  % (voir p. 54). Pour les concentrations à 10, 18, et 25 g/L, les viscosités déterminées par relaxation de gouttes sont supérieures d'environ un facteur 10 à celles issues de la rhéométrie. Cela indique que le processus de relaxation d'une goutte est régi par la viscosité interne de cette dernière, et donc que des chaînes de polyélectrolyte dans la goutte sont probablement pontées entre elles par des nanoparticules. Dans le cas contraire, une viscosité similaire à la viscosité du milieu suspensé doit être vraisemblablement détectée. Quant à la concentration à 30 g/L, l'étude révèle une viscosité proche de celle donnée par la rhéométrie et ne suivant pas l'évolution monotone des concentrations précédentes ; ce résultat semble être lié au mode de préparation des échantillons.

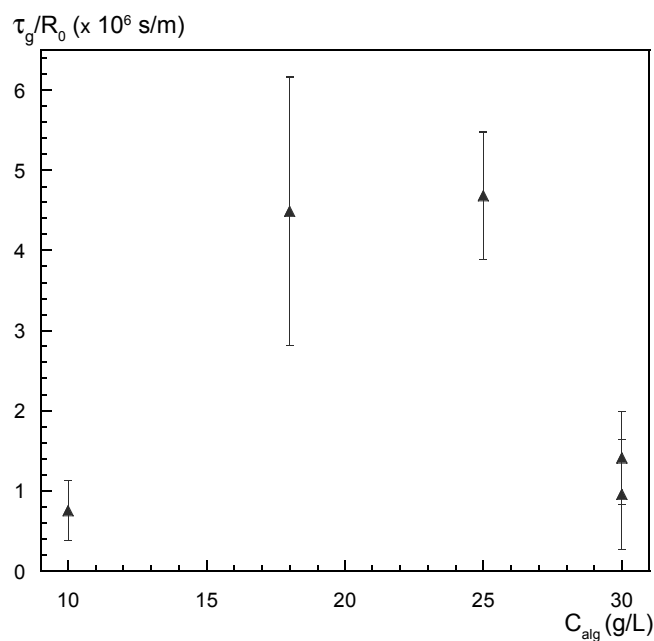


Figure II.32 – Évolution du temps moyen de relaxation normalisé en fonction de la concentration en alginate ( $\phi_{ff} = 0,25$  %,  $3 < R_0 < 7$   $\mu\text{m}$ , et  $T \simeq 22$  °C).

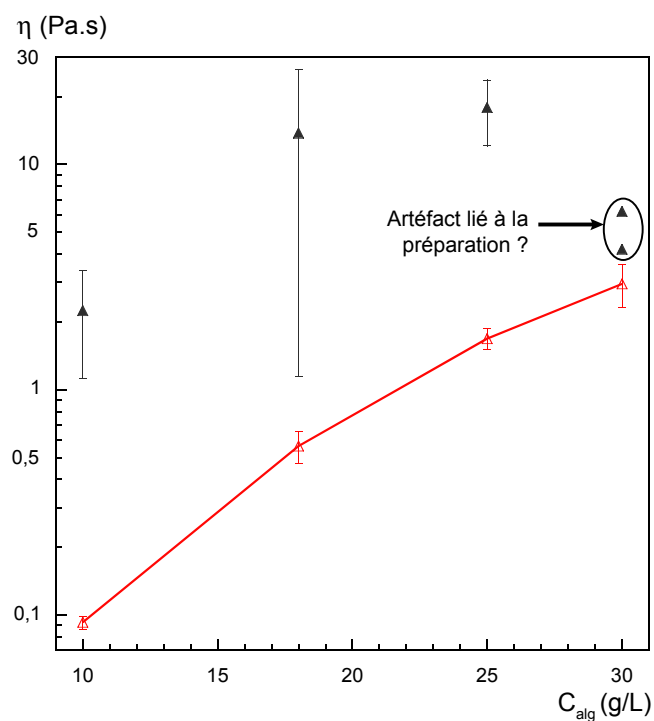


Figure II.33 – Viscosités issues de l'étude des gouttes de démixtion ( $\blacktriangle$ ) et issues de la rhéométrie ( $\triangle$ ) ( $\dot{\gamma} \rightarrow 0$ ) pour des solutions d'alginate de sodium sans nanoparticules (la ligne guide l'œil).

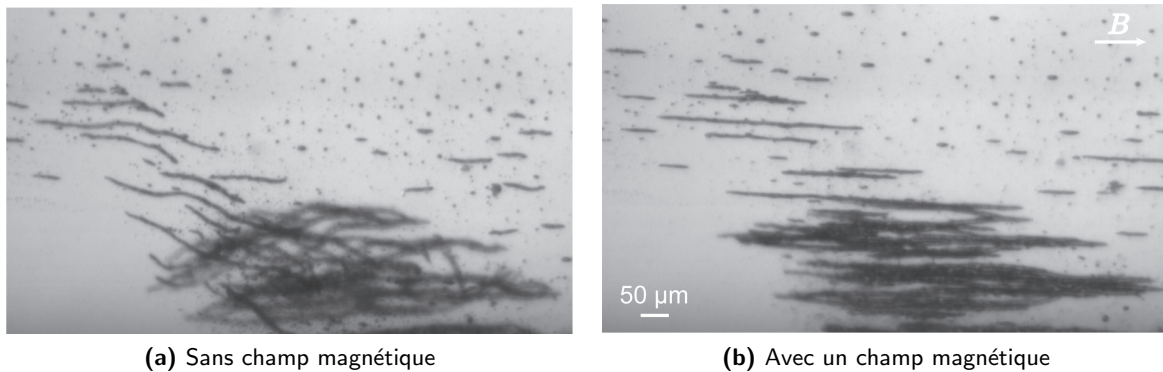
Il est à noter que nous omettons un préfacteur numérique dans l'éq. (II.25), ce qui entraîne une surestimation dans la valeur de la viscosité. Mais d'après l'étude de Assighaou et Benyahia [126], cette surestimation est au maximum d'un facteur 4; les viscosités obtenues par relaxation de gouttes restent donc quoi qu'il en soit supérieures aux valeurs associées à la rhéométrie, à l'exception de la situation particulière à 30 g/L.

### ● Conclusion

L'étude de la relaxation de gouttes liquides en fonction du temps semble indiquer une présence d'interaction de type pontage entre les nanoparticules et l'alginate de sodium (pour 10, 18, et 25 g/L). Cette idée d'association nanoparticules et polyélectrolyte est renforcée par la présence de gouttes dans un état semi-rigide issues de gouttes liquides (**Figure II.34**), que nous n'avons pas réellement mentionné jusqu'à présent. Nous pensons que ces objets particuliers et le comportement singulier à 30 g/L en alginate (**Figure II.33**) ont la même origine, liés en partie au mode de préparation des échantillons sous champ magnétique. La dynamique des nanoparticules en présence des chaînes d'alginate est discutée à partir de ces résultats à la p. 68.

## 5.d Formation de filaments magnétiques

Des gouttes de démixtion liquides et des gouttes allongées beaucoup plus visqueuses coexistent. La préparation des échantillons à l'aide d'un aimant ( $\simeq 300$  mT) entraîne la formation de quelques agrégats (gouttes très visqueuses et collantes). Et pour un même échantillon, des gouttes initialement de type liquide se transforment en gouttes très visqueuses au fil des expériences sous champ magnétique (au maximum 4 mT). Il semble donc qu'il existe une certaine cinétique de formation. Cette transition *liquide-solide* est d'autant plus fréquente et rapide avec l'augmentation de la concentration en polyélectrolyte. La **Figure II.34** montre que nous sommes en mesure de créer des filaments semi-rigides suffisamment concentrés en particules magnétiques pour être manipulés par un champ magnétique de faible intensité. La longueur de ces filaments est comprise entre 10 et 600  $\mu\text{m}$ , et le diamètre est voisin de 10  $\mu\text{m}$ . L'apparition de ces filaments semble étonnante, étant donné que les nanoparticules et le polyélectrolyte portent des charges de même signe. L'origine physique de cette formation sera discutée dans la section suivante.



**Figure II.34 – Filaments magnétiques semi-rigides et stables ( $C_{alg} = 30$  g/L et  $\phi_{FF} = 0,25$  %).**

## 5.e Discussion

Nous évaluons la longueur de corrélation  $\xi_c$  du réseau de polyélectrolyte dans les solutions mixtes à  $\phi_{ff} = 0,25$  %. Pour cela, nous partons des mesures de diffusion de rayons X effectuées par Stéphane Roger sur des solutions d'alginate de sodium sans particules et sans sel. Il obtient  $\xi_c \simeq 11,6$  nm pour une concentration de 5 g/L, et  $\xi_c \simeq 6,7$  nm pour 18 g/L [46]. De cette dernière donnée et à partir de l'éq. (I.51), nous estimons une longueur de corrélation égale à 7 nm pour une solution d'alginate de sodium à 18 g/L en présence de  $4 \cdot 10^{-3}$  mol/L de citrate de sodium (concentration dans les solutions à  $\phi_{ff} = 0,25$  % par interpolation des données de la Table II.5). En raison de la présence de cet électrolyte, nous supposons que le polyélectrolyte a un comportement de polymère neutre enchevêtré dans la gamme de concentration étudiée. La maille du réseau à différentes concentrations est évaluée en utilisant la loi d'échelle des polymères neutres (sans nanoparticules)  $\xi_c \propto C_{alg}^{-3/4}$ ; nous choisissons d'adopter cette dernière pour les solutions mixtes (avec nanoparticules) étudiées. Les valeurs calculées sont reportées en Table II.6.

**Table II.6 – Évaluation de la longueur de corrélation du polyélectrolyte dans les solutions mixtes pour  $\phi_{ff} = 0,25$  %.**

$C_{alg}$ (g/L)	10	18	25	30
$\xi_c$ (nm)	11	7	6	5

Rappelons que les ferrofluides stabilisés électrostatiquement sont sujets à une transition de type gaz-liquide (démixtion) par l'augmentation de la force ionique, comme cela a été présenté en p. 33. Dans leur étude sur le comportement de phases de ferrofluides citratés comportant différentes tailles de particules (de 6 à 9 nm), Cousin *et al.* [92, 96] mesurent par diffusion de neutrons la distance interparticulaire  $d_{int}$  la plus probable (indépendante de  $\phi_{ff}$  et de la force ionique) dans les deux phases *gaz* et *liquide*. Cette dernière correspond à la distance de contact entre deux nanoparticules compte tenu de la couche de citrate adsorbé, mesurant 0,5 nm. Un ferrofluide en démixtion a ses nanoparticules qui interagissent au travers d'un potentiel de type sphères dures<sup>20</sup> (un ferrofluide homogène a des répulsions électrostatiques à longue portée). La caractéristique principale de cette coexistence de phases est une valeur unique de la fraction volumique en nanoparticules dans la phase concentrée  $\phi_{ff}^l \simeq 31$  % [90, 92, 96, 98, 99].

Dans notre système mixte, le polyélectrolyte est susceptible de modifier l'état de démixtion. La taille de maille du réseau de polymère tend à devenir inférieure à celle des nanoparticules (diamètre moyen : 7,2 nm) à mesure que la concentration en polyélectrolyte augmente, comme l'indique la Table II.6. Une nanoparticule est piégée dans une cage, qui se renouvelle par la reptation des chaînes; la distance interparticulaire est alors limitée par la présence des monomères. Nous discutons de l'état de dispersion des nanoparticules citratées en présence de polyélectrolyte, en prenant comme référence les études sur la déstabilisation des ferrofluides citratés.

### • Forme d'une goutte sous un champ magnétique statique

Nos résultats expérimentaux (Figure II.29) ne montrent pas d'hystérèse, à l'inverse de ceux de Bacri et Salin [119]. Ces derniers utilisent un ferrofluide aqueux en milieu alcalin (faiblement stabilisé par des charges positives), préalablement soumis à un champ magnétique de 100 mT pour entraîner une démixtion, et par conséquent l'apparition de gouttes sphériques concentrées en nanoparticules (de rayon compris entre 2 et 20  $\mu\text{m}$ ) dispersées dans une

20. Une interaction attractive à longue portée et une forte répulsion à courte portée empêchant l'agrégation.



phase moins concentrée [127]. Leurs expériences montrent des gouttes avec une élancement hystérétique selon le champ magnétique (intensité maximale : 0,14 mT). Ils trouvent comme valeurs :  $\sigma \simeq 6,5 \cdot 10^{-7}$  N/m et  $34 < \chi < 45$ . Leurs mesures possèdent une certaine dispersion en raison de gouttes de tailles différentes, qui ont alors des concentrations différentes en nanoparticules. De même, Sandre *et al.* [91] ont utilisé cette méthode afin de caractériser leur ferrofluide aqueux ( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) comportant volontairement une distribution large en taille de particules (6,8 nm avec  $\sigma_{diam} = 0,5$ ) stabilisées par des ions adsorbés, dans le but de favoriser la séparation de phase par l'ajout de l'électrolyte hydroxyde tétraméthylammonium. Ces auteurs trouvent comme valeurs :  $\sigma = (9 \pm 2) \cdot 10^{-7}$  N/m et  $\chi = 75 \pm 10$ . Ils obtiennent d'ailleurs par des mesures de magnétisation de la phase concentrée une valeur concordante mais inférieure ( $\chi = 40 \pm 10$ ), résultant d'une probable pollution par la phase continue. De plus, par ces expériences de magnétisation et par une titration du fer, Sandre *et al.* accèdent à une valeur de la fraction en nanoparticules magnétiques présentes dans les gouttes soit  $\phi_{ff}^l \simeq 31$  %, ce qui concorde avec la valeur des études de comportements de phases des ferrofluides citratés présentée plus haut<sup>21</sup>.

Pour les solutions mixtes d'alginate et de ferrofluide citraté à  $\phi_{ff} = 0,25$  %, nous trouvons comme valeurs moyennes :  $\sigma \simeq 3,6 \cdot 10^{-6}$  N/m et  $\chi \simeq 2,5$ . Cette dernière est inférieure d'un ordre de grandeur aux valeurs trouvées pour les ferrofluides alcalins seuls. La fraction  $\phi_{ff}^l$  en nanoparticules dans les gouttes de démixtion y est donc plus faible. Elle est estimée à 12 % à partir des données ci-dessus de Sandre *et al.* et en se servant de l'expression de  $\chi$  en fonction du rapport de l'énergie d'interaction dipolaire sur l'énergie thermique pour deux dipôles alignées (proportionnel à  $\phi_{ff}$ ), utilisée par Gazeau *et al.* dans l'ajustement de leur données expérimentales issues de différents ferrofluides ioniques [128]. Ainsi, une distance interparticulaire  $d_{int}$  dans la phase concentrée peut être estimée par un simple calcul<sup>22</sup>. On obtient  $d_{int} \simeq 12$  nm, soit une distance près de 1,5 fois supérieure à la distance de contact (8,2 nm) entre deux nanoparticules protégées par des molécules de citrate. Autrement dit, les nanoparticules en présence du polyélectrolyte sont séparées par une distance allant de 1 à 2 fois la longueur de corrélation  $\xi_c$ , dans la gamme de concentration étudiée (10 à 30 g/L). Pour un système identique, Stéphane Roger [46] trouve une fraction volumique similaire  $\phi_{ff}^l \simeq 5,6$  %, à partir de la distance la plus probable entre les nanoparticules (17,9 nm) obtenue par des expériences de diffusion de neutrons et de rayons X, pour une concentration en alginate de sodium égale à 18 g/L et des fractions en ferrofluide citraté  $\phi_{ff}$  égalent à 0,5 et 1 %.

**En résumé**, la phase dispersée des solutions mixtes est composée de nanoparticules magnétiques ( $\phi_{ff}^l \simeq 12$  %) et vraisemblablement de polyélectrolytes.

## ● Relaxation des gouttes de démixtion

Nous discutons maintenant de l'interaction des nanoparticules magnétiques avec le réseau de polyélectrolyte, à partir des résultats concernant la dynamique des gouttes de démixtion. Les expériences sur les solutions mixtes à 10, 18, et 25 g/L en alginate indiquent que la viscosité intervenant dans le processus de rétraction des gouttes est celle de la phase dispersée (voir

21. La viscosité de la phase concentrée en nanoparticules d'un ferrofluide déstabilisé est de l'ordre de 0,3 Pa.s ; Sandre *et al.* obtiennent cette valeur à partir de la mesure du temps de relaxation en biréfringence magnéto-optique et de l'expression du temps de relaxation brownien de rotation des particules [91].

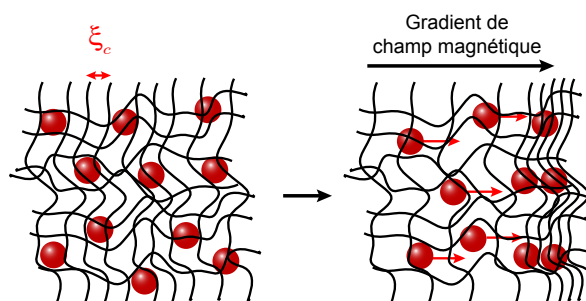
22.  $d_{int} = d_p \pi^{1/3} (6\phi_{ff}^l)^{-1/3}$ , avec  $d_p$  et  $d_{int}$  respectivement le diamètre d'une particule et la distance interparticulaire. Cette formule est obtenue de la définition  $\phi_{ff}^l \equiv V_p/V_g$ , où  $V_p$  est le volume des nanoparticules et  $V_g$  le volume de la goutte (les particules sont supposées sphériques).

**Figure II.33**). Et si les gouttes contiennent du polymère comme le suggère la valeur de  $\phi_{ff}^l$ , cela suppose que :

- Un pontage ou une formation de complexe entre les nanoparticules et les chaînes d'alginate de sodium ne s'étend pas sur l'ensemble du volume d'une goutte de démixtion, auquel cas une viscosité encore plus élevée doit être détectée (formation d'un gel).
- Le réseau de polymère n'est pas en drainage libre vis-à-vis des nanoparticules de la goutte<sup>23</sup> lors des sollicitations, auquel cas une viscosité inférieure à la courbe de rhéométrie (**Figure II.33**) doit être obtenue. La pression capillaire est donc non nulle ( $\sigma \neq 0$ ). Et les nanoparticules interagissent avec les chaînes sur la durée du processus de rétraction (de l'ordre de 1 à 10 s); la longueur de corrélation et leur taille moyenne étant voisines.

Il en va autrement pour la concentration à 30 g/L (voir **Figure II.33**). La viscosité trouvée est comparable à la valeur obtenue par rhéométrie alors que les concentrations inférieures laissent présager le contraire; un effet de la force ionique est à exclure (voir les expériences p. 51). Nous attribuons cette observation tout simplement à la diminution de la concentration en polyélectrolyte dans la zone étudiée, dont l'origine est probablement liée au mode de préparation de l'échantillon à l'aide d'un aimant (voir **Figure II.24**). Lors de cette préparation, comme le schématise la **Figure II.35**, des chaînes sont vraisemblablement entraînées par des nanoparticules magnétiques vers les zones où le champ magnétique est le plus intense (correspondant aux bords de l'aimant utilisé); ainsi des zones s'enrichissent en polyélectrolyte et d'autres s'appauvrissent telles que le milieu du capillaire. C'est ce dernier que nous observons pendant les expériences. Les nanoparticules semblent être fortement piégées dans le réseau de polymère [129], la longueur de corrélation étant inférieure à leur taille.

**Figure II.35** – Illustration schématique de l'entraînement des chaînes d'alginate par les nanoparticules magnétiques soumises à un gradient de champ magnétique, des zones diluées en alginate apparaissent.



Il est à souligner que plus particulièrement à cette concentration de 30 g/L en polyélectrolyte, des gouttes de démixtion demeurent figées après l'application du champ magnétique, probablement en raison d'une association entre les nanoparticules et l'alginate (voir **Figure II.34**)<sup>24</sup>.

**En résumé**, les résultats semblent indiquer qu'il existe une affinité entre les nanoparticules et le réseau de polyélectrolyte, jusqu'au point de parfois former un gel.

23. Cette notion est empruntée du modèle de Rouse, qui décrit une pelote en écoulement pour lequel le solvant passe au travers.

24. Un ferrofluide (alcalin ou acide) déstabilisé peut entraîner dans certaines conditions l'apparition d'un gel magnétique thixotrope par la formation sur l'ensemble de l'échantillon d'un réseau de nanoparticules magnétiques agrégées [130]. Un ferrofluide très concentré en nanoparticules ( $\phi_{ff} \simeq 30\%$ ) interagissant de manière fortement attractive mène à un solide (verre attractif) [131]. Un ferrofluide citraté fortement déstabilisé par du NaCl (floculation) et soumis à un champ magnétique donne des aiguilles d'agrégats de nanoparticules, mais d'après nos observations ces objets ne sont pas du tout flexibles à l'inverse de ceux rencontrés dans les solutions mixtes.

### ● Formation de filaments magnétiques

La formation observée de filaments magnétiques est singulière. Dans la littérature, les stratégies rencontrées pour obtenir des filaments permanents et magnétiques à partir de particules de maghémite ( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) sont les suivantes :

- Cohen-Tannoudji *et al.* obtiennent des filaments à partir d'un système régi par une attraction de van der Waals et par une répulsion électrostatique (DLVO), cette dernière définit une barrière énergétique empêchant l'agrégation du système. Un champ magnétique peut induire une attraction dipolaire suffisante entre des particules magnétiques, permettant ainsi de franchir la barrière de répulsion (affaiblie par 1 mM de NaCl) et de former des chaînes permanentes de particules de 800 nm [132].
- Goubault *et al.* utilisent l'adsorption du polymère PAA (poly(acrylic) acid) à l'état neutre sur des particules magnétiques de 800 nm. La présence d'un champ magnétique (25 mT pendant près de 5 min) crée un alignement et un rapprochement des particules par les interactions dipolaires, le polymère pontre les particules entre elles et entraîne la formation de filament, dont l'épaisseur correspond à une particule et la longueur dépend de la durée sous champ. Ces filaments semi-rigides continuent d'exister après la coupure du champ [79, 132].
- Des interactions du type anticorps-antigène peuvent être utilisées pour former des filaments flexibles, afin de créer des micro-nageurs [11] ou des tests immunologiques [133].
- Fresnais *et al.* obtiennent des filaments en couplant des nanoparticules magnétiques et du polyélectrolyte de charges opposées [134, 135].
- Wu et Yao forment sous champ magnétique ( $\simeq 10$  mT) des colliers de longueur supérieure à 500  $\mu\text{m}$ , à partir de gouttes de ferrofluide ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) de tailles micrométriques, dispersées dans l'eau et stabilisées par du surfactant. Les gouttes restent collées les unes aux autres après la coupure du champ [136].

Nous émettons quelques hypothèses sur l'origine de la formation de ces filaments, autrement dit sur la nature des interactions entre les nanoparticules citratées et les chaînes d'alginate. Le mécanisme possible semble être une gélification des gouttes de démixtion, amorcée ou accélérée par l'anisotropie générée par le champ magnétique. Il apparaît trois scénarios :

1. Il existe la possibilité que le réseau enchevêtré de polymère soit réticulé par les nanoparticules [89, 137, 138]. La formation d'un tel réseau implique une interaction attractive entre le polyélectrolyte et la surface des nanoparticules citratées. En effet, une affinité a été mise en évidence par Delphine El Kharrat dans ses travaux de thèse [15], qui se manifeste par une compétition d'adsorption sur les nanoparticules d'oxyde de fer entre les ions citrates et les groupements carboxylates ( $\text{COO}^-$ ) de l'alginate : une diminution de la concentration en citrate libre favorise l'adsorption des chaînes d'alginate. Et nous pensons que le champ magnétique favorise une gélification en augmentant la surface de contact entre les chaînes et les nanoparticules. De plus, il est possible que ces dernières s'entremêlent avec le réseau par leur mouvement sous champ au fil des expériences, renforçant ainsi la structure. Rappelons que la phase concentrée contient majoritairement les plus grosses particules ( $> 7$  nm), et par conséquent leur rotation mécanique est liée à leur moment magnétique [91, 102].
2. L'affaiblissement des répulsions électrostatiques entre nanoparticules citratées par la présence de l'alginate de sodium est peut-être suffisant pour qu'un champ magnétique entraîne l'apparition d'agrégats de nanoparticules dispersées dans une goutte de démix-

tion. La durée du champ magnétique appliqué influence la croissance de ces agrégats jusqu'à l'apparition d'un réseau de percolation, emprisonnant ainsi la solution de polymère [139]; une goutte de démixtion a alors un aspect gélifié.

3. L'alignement de nanoparticules en présence d'un champ magnétique peut éventuellement entraîner la formation d'un gel par une augmentation locale de la densité d'enchevêtrement du polyélectrolyte, d'autant plus importante que la longueur de corrélation est petite devant la taille d'une particule. Ainsi, il apparaît une idée de renforcement par des objets plus grands que le polymère [73] ou une notion de multiplication de zones denses en polymère assimilables à des points de réticulation.

## 5.f Conclusion

Nous avons étudié le comportement de gouttes de démixtion à l'aide d'un champ magnétique, afin d'obtenir des informations sur l'état structural des solutions mixtes de ferrofluide citraté ( $\phi_{\text{ff}} = 0,25 \%$ ) et d'alginate de sodium en régime enchevêtré. Les ferrofluides citratés seuls et déstabilisés par du sel présentent des gouttes concentrées en nanoparticules de fraction volumique  $\phi_{\text{ff}}^l \simeq 31 \%$ . Pour les solutions mixtes, elle chute à 12 %; la composition de la phase dispersée est donc profondément modifiée par la présence des chaînes de polyélectrolyte, indiquant une coexistence possible des nanoparticules et du polyélectrolyte dans les gouttes de démixtion. De plus, les expériences en dynamique montrent un couplage hydrodynamique au cours de la relaxation des gouttes entre les chaînes anioniques et les nanoparticules de charges négatives. Le réseau de polyélectrolyte apparaît solidaire du mouvement des particules. Cela est d'autant plus remarquable que nous parvenons à créer des filaments semi-rigides, sensibles à la présence d'un champ magnétique de faible intensité (4 mT).

## 6 Conclusion et perspective

Des mélanges aqueux d'alginate de sodium (polyélectrolyte négatif) et de nanoparticules magnétiques stabilisées par des ions négatifs adsorbés (ferrofluide citraté) sont étudiés à l'échelle macroscopique par des techniques de viscosimétrie en l'absence de champ magnétique et localement à l'aide d'un champ magnétique. Ces systèmes mixtes présentent une démixtion, probablement liée à un effet de force ionique conféré par le polyélectrolyte ; on est en présence d'une phase riche en nanoparticules (phase *liquide* ou gouttes de démixtion) dispersée dans une phase plus pauvre (phase *gaz*).

Les études locales ont consisté à solliciter en statique et en dynamique les gouttes de démixtion avec un champ magnétique. Les solutions étudiées ont une fraction volumique en nanoparticules fixé ( $\phi_{\text{ff}} = 0,25 \%$ ) et le polyélectrolyte est en régime enchevêtré, avec une longueur de corrélation proche de 7 nm (la taille d'une nanoparticule). Les caractéristiques sont une très faible tension interfaciale goutte/phase continue  $\sigma = 3,6 \cdot 10^{-6}$  N/m et une fraction volumique  $\phi_{\text{ff}}^l$  en nanoparticules dans la phase dispersée égale à 12 %. De plus, nous déduisons que le réseau de polyélectrolyte et les nanoparticules magnétiques sont solidaires lors des sollicitations magnétiques. Et de façon inattendue, des gouttes évoluent pour former des filaments magnétiques semi-rigides ; une *gélification* de ces gouttes est très probablement amorcée ou accélérée par le champ magnétique.

Les études en viscosimétrie pour une large gamme de concentration en alginate (de dilué à enchevêtré) montrent que la dynamique d'écoulement n'est pas affectée par les nanoparticules. Des études à plus haute concentration en nanoparticules sont apparemment nécessaires pour constater un effet, mais le système ne tolère pas des fractions telles que  $\phi_{\text{ff}} \geq 1 \%$ , sous peine d'obtenir une séparation de phases macroscopique.

La suite logique de notre travail serait une étude viscosimétrique des solutions mixtes alginate/ferrofluide sous un champ magnétique ; à notre connaissance il n'existe que des travaux sur des suspensions de particules magnétiques [17]. Ces systèmes mixtes comportent sans aucun doute une physique riche et intéressante, comme en témoignent les récentes découvertes sur des fondus en présence de nanoparticules telles que : un abaissement de la viscosité en contradiction avec la loi d'Einstein [83–86]. Mais, il est nécessaire avant tout d'améliorer la formulation de ce fluide magnétique à base d'alginate de sodium, ce polymère biocompatible et biodégradable.

De plus, le mécanisme de formation des filaments reste à être étudié plus précisément. Néanmoins, dans le contexte des matériaux stimulables et du biomimétisme, ces objets flexibles magnéto-stimulables possèdent un réel potentiel pour reproduire la locomotion d'organismes vivants tels que le ver de terre.

## **Deuxième partie**

# **Mousse aqueuse cristalline et liquide à bulles**



## **Chapitre III**

# **Les mousses liquides**

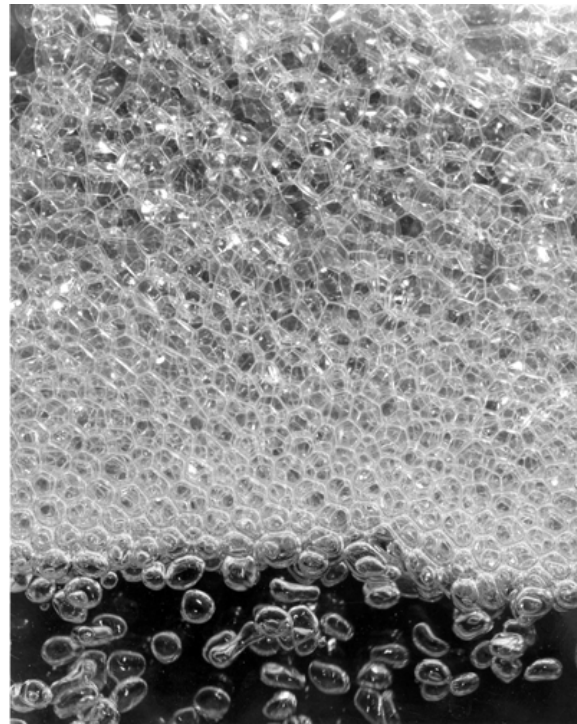
**Qu'est-ce qu'une mousse? Ce chapitre présente les caractéristiques générales de ce système divisé.**



# 1 Les mousses

## 1.a Généralités

Une mousse liquide est une dispersion de gaz dans une phase continue liquide, et constitue souvent le précurseur d'une mousse solide (phase continue solide) [140–142]. Les mousses liquides sont généralement stabilisées par des tensio-actifs, qui se placent aux interfaces gaz-liquide. Ces dernières confèrent de nouvelles propriétés physiques (mécanique, acoustique, thermique, ...) au système, reliées principalement à la surface spécifique et à la fraction volumique de liquide  $\phi_l \equiv V_l/(V_g + V_l)$ , où  $V_l$  et  $V_g$  sont respectivement le volume de liquide et de gaz dans la mousse. Selon la valeur de  $\phi_l$ , une mousse peut être un liquide à bulles, une mousse humide, ou une mousse sèche (voir **Figure III.1**). On est en présence d'un liquide à bulles lorsque la fraction  $\phi_l$  est suffisamment importante ( $> 0,26$  pour des bulles de même taille en empilement compact ordonnée) pour que les objets ne se touchent pas, ces derniers ont alors un aspect sphérique. Une mousse humide est constituée d'un assemblage de bulles à l'aspect sphérique. À mesure que  $\phi_l$  décroît, les bulles se déforment et prennent l'aspect de polyèdres caractérisés par des faces, des arêtes, et des sommets ; la mousse est sèche.



**Figure III.1 – Formation d'une mousse liquide. En bas : liquide à bulles (de taille millimétrique) ; au milieu : mousse humide ; en haut : mousse sèche (Photographie de J. J. Cilliers).**

La mousse reconnaissable par son apparence blanchâtre (diffusion multiple de la lumière) se rencontre quotidiennement dans de nombreux domaines. La mousse est utilisée par les spécialistes de l'alimentaire afin d'exalter les saveurs (mousse au chocolat, boisson pétillante) [140, 143–145]. L'industrie des cosmétiques utilise son importante surface spécifique pour délivrer efficacement des principes actifs. De même dans le domaine du nettoyage ou de la décontamination de surfaces telles que celles des cuves nucléaires, la mousse est très utile en raison d'une adhérence aux parois, d'un fort pouvoir couvrant, tout en permettant de réaliser une grande économie de liquide [140]. De plus, compte tenu d'une densité plus faible que l'eau, la mousse est d'une grande aide dans l'extinction d'incendies en présence d'hydrocarbures

(**Figure III.2(a)**). Les mousses solides sont également très répandues, sous forme d'emballages (polystyrène expansé), dans l'ameublement, dans l'élaboration de nouveaux matériaux alliant légèreté, solidité, absorption de chocs, isolation acoustique et thermique [141, 146]. Ou plus simplement comme le montre la **Figure III.2(b)**, la mousse est utilisée pour son côté artistique.



(a) Mousse et pompiers (Les Houches [142])

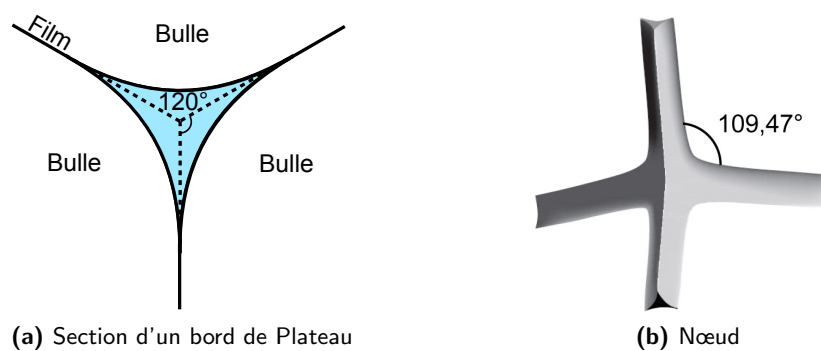


(b) Piscine Olympique de Beijing 2008 [147]

**Figure III.2 – Les mousses et nous.**

La création de mousses se fait par différentes méthodes. La solution la plus simple consiste à agiter manuellement une eau savonneuse en présence d'air ; les molécules de tensio-actifs apportées par le savon stabilisent les interfaces générées. Il est également utilisé des processus de nucléation ou de fermentation, qui conduit à l'apparition de bulles au sein même du milieu (ex : le pain, les boissons gazeuses). De manière plus rapide, il y a l'injection de gaz sous pression dans une solution moussante. On obtient généralement une mousse constituées de bulles polydisperses et à la structure désordonnée. Mais en observant à l'échelle des bulles, on constate que la mousse n'est pas si désordonnée et qu'elle obéit à certaines règles.

### 1.b Éléments d'une mousse et lois de Plateau



(a) Section d'un bord de Plateau

(b) Nœud

**Figure III.3 – Éléments d'une mousse à 3 dimensions.**

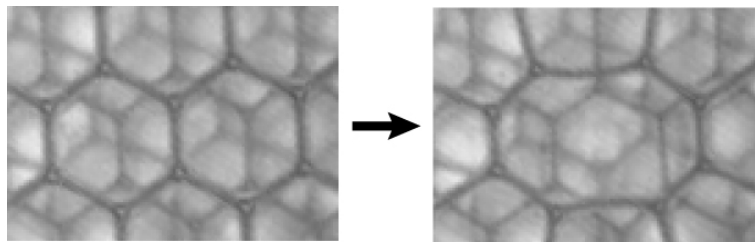
Une mousse est un réseau continu de liquide, qui se compose de 3 éléments : les films liquides, les bords de Plateau, et les nœuds (ou vertex) correspondant respectivement aux faces, aux arêtes et aux sommets d'une bulle polyédrique dans le cas d'une mousse sèche. Un film dans une mousse résulte du contact entre deux bulles, son aire croît à mesure que la mousse est sèche. Un bord de Plateau est formé à partir du contact de 3 bulles, comme l'illustre la **Figure III.3(a)**. Enfin, un nœud est la rencontre de plusieurs bords de Plateau (**Figure III.3(b)**).

Ces éléments obéissent à des règles géométriques énoncées par Joseph Antoine Ferdinand Plateau en 1873 [140]. Ces règles appelées *loi de Plateau* sont strictement vraies pour une mousse modèle infiniment sèche ( $\phi_l = 0$ ) à l'état statique ; elles restent toutefois valables pour des mousses réelles à la fraction liquide peu élevée [140, 141] :

1. Les films se rencontrent toujours par trois en formant des angles de  $120^\circ$ , pour assurer l'équilibre des forces interfaciales.
2. Les bords de Plateau se rencontrent par quatre en un nœud et en formant des angles de  $109,47^\circ$  (tétraèdre). Cette loi est la conséquence de la première.

### 1.c Un système métastable

Une mousse liquide est un système thermodynamiquement instable ; elle ne se forme pas spontanément. L'évolution d'une mousse jusqu'à la séparation des phases gaz et liquide s'effectue par l'intermédiaire de 3 mécanismes : le drainage libre, la coalescence, et le mûrissement. Le drainage libre d'une mousse est la migration du liquide qu'elle contient sous l'effet de la gravité. La conséquence immédiate est un assèchement (voir **Figure III.1**), la rendant plus vulnérable aux deux autres mécanismes de dégradation. La coalescence est la rupture du film liquide séparant deux bulles (voir **Figure III.4**), ce processus de dégradation est d'autant plus prépondérant lorsque les films sont pauvres en liquide.



**Figure III.4 – Coalescence de 2 bulles de  $300 \mu\text{m}$ .**

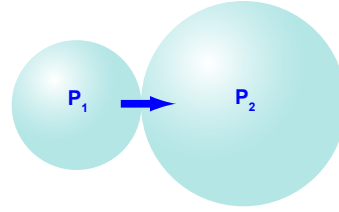
Enfin, le mûrissement est un transfert de gaz au travers de la phase liquide entre des bulles de tailles différentes. Les petites bulles se vident dans les grosses (**Figure III.5**), en raison d'une différence de pression donnée par la loi de Laplace :

$$P = P_0 + 2\sigma \left( \frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right) \quad (\text{III.1})$$

où  $P$  et  $P_0$  sont les pressions à l'intérieur et à l'extérieur d'une bulle,  $R_1$  et  $R_2$  les rayons de courbure principaux, et  $\sigma$  la tension interfaciale gaz/liquide. Le facteur 2 de l'éq. (III.1) caractérise la présence d'une double interface (film liquide). Le transfert de matière est plus

rapide lorsque le film séparant deux bulles a une faible épaisseur. Le résultat est une augmentation de la taille moyenne des bulles et une diminution de leur nombre dans le temps.

Figure III.5 – Mûrissement : flux de gaz de la petite vers la grosse bulle, respectivement de pressions  $P_1$  et  $P_2$  ( $P_1 > P_2$ ).



La dégradation d'une mousse peut être ralentie avec des formulations spécifiques en tensioactifs, qui réduisent les coalescences et peuvent ralentir le drainage [140,142,148]. Des fluides visqueux confèrent également une stabilisation, ils réduisent de plus les constantes de diffusion et par conséquent le mûrissement. Une autre solution pour diminuer fortement l'évolution en taille des bulles est l'utilisation de gaz peu solubles dans la phase liquide. Une mousse protégée de l'évaporation peut alors durer pendant des semaines.

## 2 Les nouvelles mousses

Les nouvelles mousses, le thème principal de cette thèse offrent des possibilités dans la conception de nouveaux matériaux, mais également des solutions supplémentaires dans la stabilisation des mousses. La génération de mousses composées de bulles monodisperses (**Chapitre IV**) permet d'inhiber grandement le mûrissement, et davantage lorsque les bulles contiennent du gaz insoluble (**Chapitre V**). Ainsi, ces mousses sont si stables que nous ne constatons pas de mûrissement pendant au moins deux mois. La conservation de mousse sous forme de liquide à bulles (**Chapitre VI**) est une possibilité pour éviter les coalescences et ralentir le mûrissement ; la distance entre bulles étant grande. Enfin, une gélification de la mousse reste une solution pour une stabilisation durable (**Chapitre VII** et **Chapitre VIII**).



## Chapitre IV

# Génération de mousses cristallines

**Nous présentons le générateur de mousse monodisperse utilisé dans la majeure partie cette thèse. Son principal atout est un grand débit de production.**

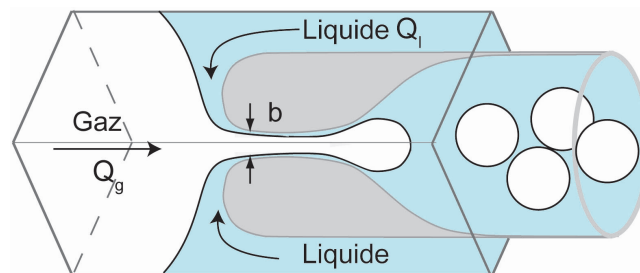
La microfluidique est une technique particulièrement adaptée pour la création de mousses ordonnées, comme l'ont montré Gañán-Calvo et Gordillo en 2001 [149]. Durant mon stage de Master 2 (2005), effectué au *Laboratoire de Physique et des Matériaux Divisés* sous la direction d'Élise Lorenceau et Reinhard Höhler ; un des objectifs a été la production de volumes importants de mousses ordonnées, nous avons pour cela réalisé un dispositif microfluidique pour la génération de bulles monodisperses à un haut débit. La structure très bien définie de ces mousses permet une comparaison très quantitative avec des théories et des simulations, dans lesquelles les objets sont souvent considérés comme étant monodisperses.

Notre dispositif basé sur le principe du *flow-focusing* [149] est utilisé dans la majeure partie de cette thèse. Nous présentons brièvement ses caractéristiques et son fonctionnement, que l'on peut retrouver dans notre publication de 2006 : *A high rate flow-focusing foam generator* [150]. Et nous décrivons également l'aspect des mousses cristallines ainsi produites.

## 1 Générateur microfluidique

### 1.a Principe de fonctionnement

Notre générateur microfluidique est inspiré de celui utilisé dans les travaux d'Utada *et al.* [151]. Il est constitué d'un emboîtement de tubes capillaires en verre ; un capillaire de section circulaire avec une extrémité rétrécie est emboîté dans un capillaire à section carrée (**Figure IV.1**). Des bulles monodisperses sont générées par la focalisation des flux de gaz et de liquide au niveau du rétrécissement du capillaire circulaire, d'où le terme *flow-focusing* [149]. Le diamètre des bulles est ajustable entre 50 et 900  $\mu\text{m}$  par l'intermédiaire du débit de gaz  $Q_g$ , du débit de liquide  $Q_l$ , et de la taille  $b$  du rétrécissement. Elles peuvent ensuite être directement récupérées à l'air libre.



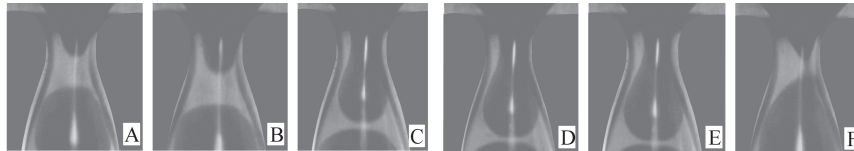
**Figure IV.1 – Schéma du générateur microfluidique de mousse cristalline.**

Le capillaire à section carrée a des côtés de 1 mm, le rayon du capillaire interne est environ égal à 400  $\mu\text{m}$ , et le diamètre  $b$  du rétrécissement est compris entre 50 à 350  $\mu\text{m}$ .  $Q_g$  et  $Q_l$  sont respectivement les débits du gaz et du liquide moussant.

L'étude des mécanismes physiques intervenant dans la technique du *flow-focusing* est un sujet très actif [149, 152–155]. Dans la description de la formation de bulles (ou gouttes) monodisperses, deux principaux modèles émergent : le modèle de Gañán-Calvo et Gordillo [149, 152] basé sur une instabilité hydrodynamique, et celui de Garstecki *et al.* [153] que nous présentons dans la suite.

### 1.b Formation d'une bulle

La création d'une bulle dans la géométrie axisymétrique de la **Figure IV.1** se déroule en trois étapes. Premièrement, l'interface gaz-liquide se déforme au voisinage du rétrécissement  $b$ , pour ensuite y pénétrer (**Figure IV.2 (A)** et **(B)**). Puis, l'interface se déforme et se développe jusqu'à obstruer entièrement le canal, **(C)** à **(E)**. Enfin, le liquide pince l'interface et une bulle se crée **(F)**. Le processus recommence pour la bulle suivante.



**Figure IV.2 – Formation d'une bulle au niveau du rétrécissement  $b$ .**

Les images A à F représentent les étapes successives, la durée du processus est de l'ordre de  $500 \mu\text{s}$ . Aux centres, on peut voir l'interface gaz-liquide en noir ( $b = 148 \mu\text{m}$ ).

Les habituels dispositifs microfluidiques en matériau souple PDMS<sup>1</sup> fonctionnent à des débits inférieurs à 10 mL/h [153–155]. Le générateur utilisé est en verre, il permet de travailler à des pressions plus grandes et donc à des débits beaucoup plus élevés, compris entre 10 et 400 mL/h. Ainsi, des quantités suffisantes de mousses sont obtenues pour en étudier les propriétés physiques. Les mousses cristallines produites peuvent être très humides, un aperçu est donné ci-dessous.

## 2 Aspect des mousses cristallines humides

Les premières mousses cristallines ont été créées par Bragg et Nye en 1947, sous forme de radeaux de bulles monodisperses de faibles épaisseurs et flottants sur du liquide [156]. Par la suite, ces mousses semblent avoir été délaissées jusqu'à l'apparition des techniques microfluidiques [149].

Les bulles monodisperses récupérées directement en sortie de notre générateur, ont la particularité de s'organiser spontanément. Cet effet est manifestement lié à la grande quantité de liquide qui accompagne les bulles, et qui leur confère une liberté de mouvement. Il apparaît des structures cristallines avec des orientations et des tailles différentes : nous obtenons une mousse humide polycristalline comme le montre la **Figure IV.3**. De façon analogue aux métaux, elle présente des défauts tels que des dislocations (discontinuités linéaires au sein d'un cristal), des joints de grains (raccords entre deux cristaux différents), et des défauts ponctuels (ou lacunes) comme en témoignent la **Figure IV.5** et la **Figure IV.6**. Une méthode simple de détermination de la nature d'un cristal s'effectue par la visualisation du motif apparaissant au travers d'une bulle en surface, elle se limite toutefois à sonder une profondeur de 3 couches de bulles. Mais dans le cas des mousses humides, pour lesquelles les bulles sont sphériques, l'identification est peu évidente, à moins d'être en présence d'un défaut ponctuel comme l'illustre la **Figure IV.6**, ou de comparer des observations expérimentales à des simulations du trajet lumineux au travers de plusieurs couches de bulles (assimilables à des lentilles) comme l'ont montré van der Net *et al.* [157–159]. Ainsi, dans les mousses humides,

1. Le PDMS polydiméthylsiloxane est un élastomère transparent.

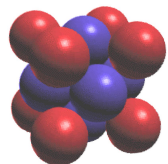


on observe majoritairement des empilements compacts de bulles comprenant les classiques structures hexagonal compact<sup>2</sup> (h.c.) et cubique à faces centrées<sup>3</sup> (c.f.c.), dont cette dernière est représentée en **Figure IV.4(a)**. Sur la **Figure IV.5**, le cristal au centre de l'image peut sembler être une structure cubique centrée c.c. (**Figure IV.4(b)**), mais est en réalité une structure c.f.c. observée dans la direction cristallographique [100] [157].

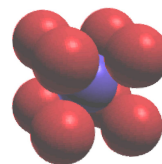


**Figure IV.3 – Photographie d'une mousse monodisperse ordonnée humide.**

Le diamètre des bulles est de  $400\ \mu\text{m}$ . La surface est libre et des lignes témoignent de la cristallisation. Le récipient de 14 mL est rempli en 15 minutes.



(a) Maille c.f.c.

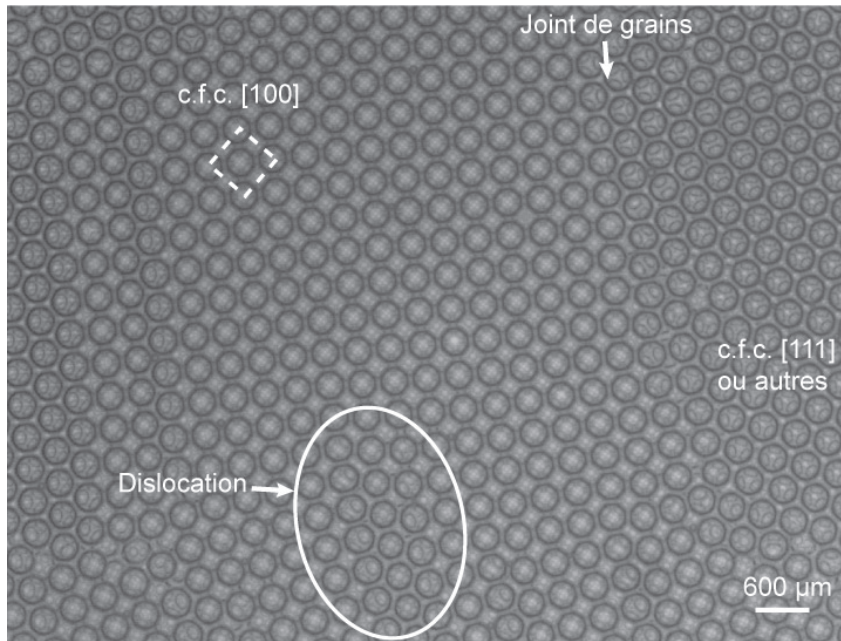


(b) Maille c.c.

**Figure IV.4 – Représentation de deux types d'empilement cubique de bulles sphériques.**

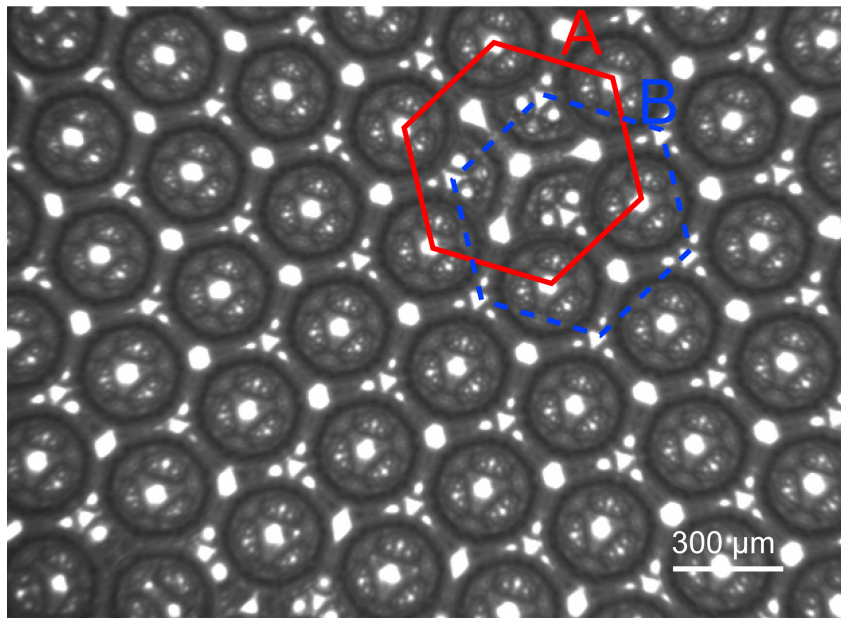
Leurs compacités sont 0,74 (a) et 0,68 (b).

2. Empilement de couches de bulles du type ABA, voir **Figure IV.6**.
3. Empilement de couches de bulles du type ABC, voir **Figure V.6**.



**Figure IV.5 – Illustration du caractère polycristallin de la mousse.**

La surface est libre, des joints de grains et des dislocations sont visibles. Deux types de structure se distinguent au milieu et à droite de l'image.



**Figure IV.6 – Mousse de structure hexagonale compacte (h.c.).**

La réfraction des rayons lumineux est à l'origine du contour noir des bulles, qui sont en réalité au contact. On peut voir par la présence d'un défaut, un empilement de trois couches de bulles de type ABA. La seconde couche B est décalée par rapport à la première A, et la troisième se superpose à la première comme l'indique la présence d'une bulle en vis-à-vis de la lacune.

### 3 Conclusion

Nous avons mis au point un outil performant pour la génération de bulles monodisperses et de mousses cristallines humides. Comme nous le montrons dans la suite, son utilisation permet de réaliser divers travaux originaux.

## Chapitre V

# Pression osmotique et structures d'une mousse cristalline

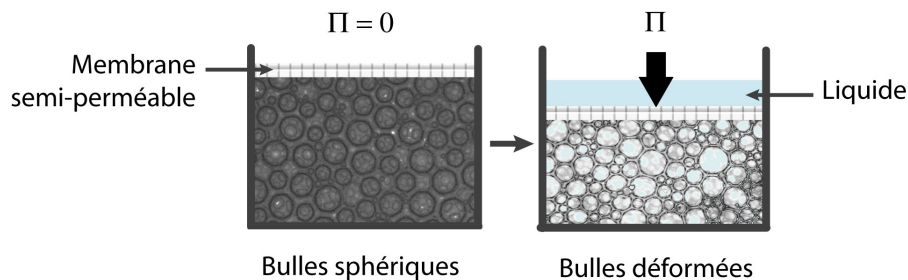
Nous présentons la première étude expérimentale de la pression osmotique et des structures d'une mousse en fonction de la fraction liquide. La publication issue de ce travail est donnée en page 95.

# 1 Introduction

## 1.a Définition de la pression osmotique

La notion de pression osmotique est généralement associée aux solutions. Dans un système constitué de deux solutions aux concentrations en soluté différentes et séparés par une membrane perméable au solvant, il apparaît un flux de solvant de la zone la moins concentrée à la plus concentrée en soluté, conséquence de la maximalisation de l'entropie. Pour arrêter ce flux, la pression à appliquer est la *pression osmotique*<sup>1</sup> [97].

Le concept de pression osmotique dans les mousses (ou les émulsions) a été introduite par Princen en 1979 [160–162]. Elle trouve son origine dans l'accroissement de l'énergie interfaciale qui accompagne la déformation des bulles (ou des gouttes) lorsque l'on extrait du liquide, sans changer le volume de la phase dispersée. Une mousse sèche abaisse son énergie interfaciale en incorporant du liquide, elle exerce donc une succion. Au contact d'un réservoir de liquide, il s'instaure un flux de liquide vers les zones les plus sèches, jusqu'à une éventuelle restauration complète de la sphéricité des bulles. Dans la situation où une mousse et du liquide sont séparés par une membrane semi-perméable comme l'illustre la **Figure V.1**, la pression nécessaire pour arrêter l'écoulement est la *pression osmotique d'une mousse*  $\Pi$ .



**Figure V.1 – Illustration schématique de la pression osmotique d'une mousse.**

Une membrane semi-perméable et mobile couvre une mousse humide aux bulles sphériques (à gauche). Une extraction de liquide nécessite d'appliquer une pression osmotique  $\Pi$  pour déformer les bulles (à droite).

Une expression de la pression osmotique en fonction de la fraction liquide  $\phi_l$  peut être déterminée par une approche énergétique, en considérant le système schématisé en **Figure V.1**. La diminution  $dV$  du volume  $V$  d'une mousse s'effectue par un apport d'énergie sous forme de travail mécanique, relié à la variation de surface des bulles  $dS$ , et donc à l'accroissement de l'énergie interfaciale. En négligeant la compressibilité du gaz et la gravité (fraction liquide uniforme), on a :

$$-\Pi dV = \gamma dS \quad (\text{V.1})$$

où  $\gamma$  est la tension interfaciale. La différentiation de la définition de la fraction liquide  $\phi_l$  dans la mousse donne :

1. Dans le cas d'une solution idéale et pour une faible concentration en soluté, la pression osmotique  $\Pi_{osm}$  est donnée la loi de van't Hoff :  $\Pi_{osm} = RT(c_1 - c_2)$ , avec  $R$  la constante des gaz parfaits et  $T$  la température,  $c_1$  et  $c_2$  les concentrations molaires en soluté dans les deux compartiments.

$$d\phi_l \equiv d\left(\frac{V_l}{V_l + V_g}\right) = \frac{(1 - \phi_l)^2}{V_g} dV_l \quad (\text{V.2})$$

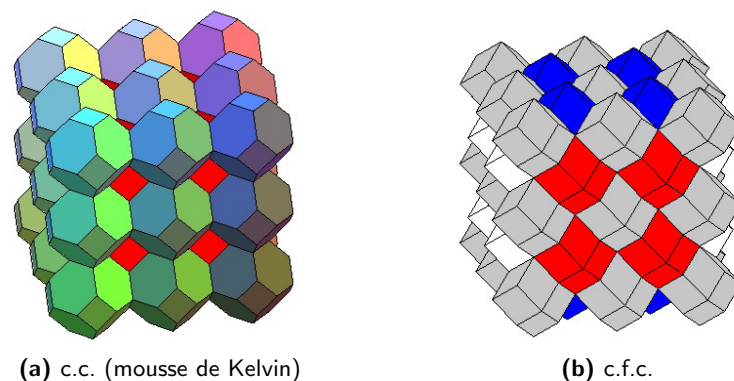
où  $V_l$  et  $V_g$  sont respectivement le volume de liquide et de gaz dans la mousse. La membrane n'étant perméable qu'au liquide, on a alors  $dV_l = dV$  ; en substituant l'éq. (V.2) dans l'éq. (V.1), l'expression de  $\Pi$  est la suivante :

$$\Pi(\phi_l) = -\gamma(1 - \phi_l)^2 \frac{\partial(S/V_g)}{\partial\phi_l} \quad (\text{V.3})$$

avec  $S/V_g$  la surface spécifique de la mousse, et par conséquent  $\gamma(S/V_g)$  la densité volumique d'énergie interfaciale. À mesure que la mousse devient sèche ( $\phi_l \rightarrow 0$ ), il y a un accroissement de la surfaces des bulles, et la pression osmotique croît fortement. Inversement, la surface spécifique  $S/V_g$  tend vers son minimum lorsque  $\phi_l$  tend vers  $\phi_l^*$  la fraction critique d'empilement compact de bulles sphériques : la pression osmotique devient nulle. Dans un liquide à bulles, la pression osmotique  $\Pi$  est nulle en raison de l'absence de contact entre bulles.

### 1.b Transition de structure d'une mousse monodisperse

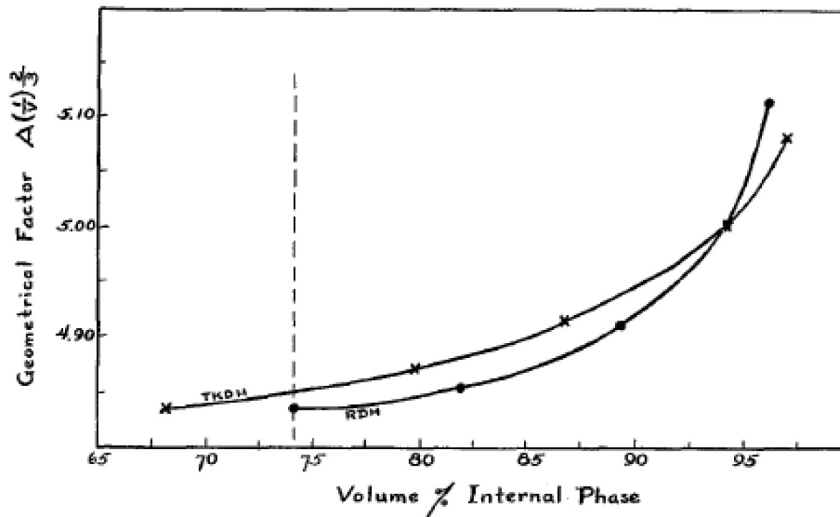
La déformation des bulles a également des répercussions sur la structure d'une mousse. Pour une mousse monocristalline, proche de la limite humide, les bulles ont individuellement une forme quasi-sphérique qui optimise le rapport énergie interfaciale/volume. Pour optimiser globalement la densité d'énergie de la mousse, il faut empiler les bulles de façon compacte, ce qui laisse le choix entre la structure cubique à faces centrées (c.f.c.), hexagonal compacte (h.c.), et d'autres structures de même compacité. Dans quelle mesure d'autres considérations déterminent la structure dans la limite humide est un problème ouvert. Dans la limite sèche, Kelvin a montré qu'une mousse de structure cubique centrée (c.c.), illustrée en **Figure V.2(a)**, présente une énergie plus favorable que la structure c.f.c. (**Figure V.2(b)**) [141]. Une autre structure du type A15, appelée structure Weaire-Phelan [141], a une densité d'énergie encore plus favorable ; mais contrairement à la structure de Kelvin, elle n'a jamais été observée.



**Figure V.2 – Deux structures cubiques d'une mousse (extraites de [163]).**

(a) : empilement c.c. de tétrakaidécaèdres nommées aussi cellules de Kelvin. (b) : empilement c.f.c. de dodécaèdres rhombiques.

La transition de structure c.f.c. à c.c. et inversement est un phénomène bien connu dans le domaine des colloïdes et des métaux [141, 164, 165]. Dans les mousses monodisperses non confinées, différents auteurs ont montré que la structure c.c. devient énergétiquement plus favorable que la structure c.f.c. à partir d'une fraction critique de la phase continue. Cette fraction critique a été évaluée dès 1966 par Lissant avec un calcul purement géométrique [166]; il trouve une fraction  $\phi_l$  de l'ordre de 0,06 (voir **Figure V.3**). Par la suite, Lacasse *et al.* en 1996 [167], ainsi que Phelan [141] ont utilisé le logiciel de minimisation de surface *Surface evolver*, pour respectivement obtenir 0,068 et 0,09. Toutefois, un argument purement énergétique n'est pas une condition suffisante pour observer une transition de structure dans un système non soumis à l'agitation thermique. La structure d'une mousse peut correspondre à un minimum local d'énergie (métastable); une modification de la structure nécessite un apport d'énergie pour le franchissement de barrières énergétiques.



**Figure V.3** – Évolution de l'aire  $A$  normalisée d'une sphère déformée en fonction de la fraction en phase interne (extrait de [166]).

(RDH) : dodécaèdre rhombique, structure c.f.c. ; (TKDH) : tétrakaidécaèdre structure c.c.. La cellule de Kelvin est énergétiquement plus favorable au-delà de 94 %, sa surface spécifique devient plus faible.

### 1.c Objectifs et intérêts de l'étude

Nous étudions expérimentalement la pression osmotique et la structure d'une mousse monodisperse ordonnée sur une large gamme de fraction liquide allant de 0,26 à 0,006. La structure très bien définie de ce système permet de confronter quantitativement résultats expérimentaux, modèles théoriques et simulations numériques. De plus, la comparaison avec des expériences précédentes sur des émulsions permet de discuter de l'effet de la polydispersité et du désordre sur la pression osmotique. Ainsi, une meilleure compréhension de la relation entre la pression osmotique et la structure est possible.

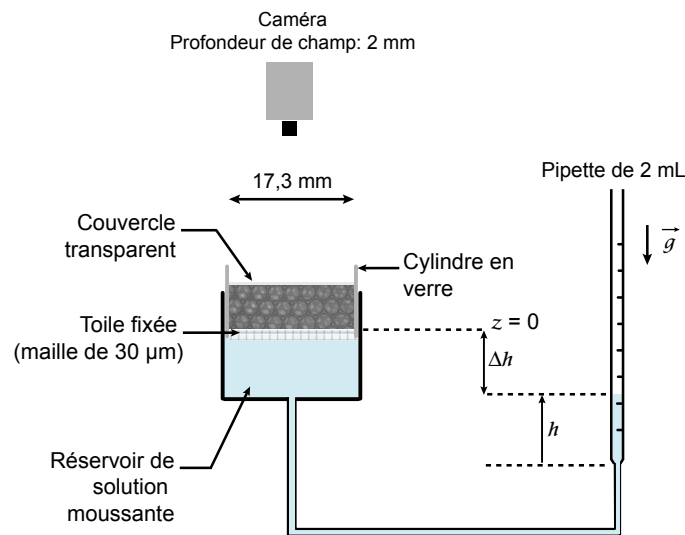
La connaissance de la pression osmotique est importante car elle intervient dans de nombreux phénomènes. La pression osmotique contribue à la stabilisation des mousses en s'opposant à la gravité qui entraîne le liquide vers le bas [141]. Elle se rencontre aussi dans des problèmes de glissement ou d'adhérence d'une mousse sur une paroi solide (ex.

décontamination de cuve radioactives), en s'opposant à la lubrification de l'interface pari/mousse [168]. On peut citer également sa contribution dans la dilatance dans les mousses [169, 170], et la viscoélasticité des émulsions voire des mousses [167, 171, 172]. Quant à l'intérêt de l'étude des structures des mousses ordonnées, elle permet d'envisager la création de nouveaux matériaux pour de futures applications photoniques, phoniques, ou mécaniques.

## 2 Montage expérimental

Nous réalisons un montage permettant d'étudier la pression osmotique et la structure d'une mousse cristalline en fonction de sa fraction liquide. L'extraction du liquide au travers d'une membrane s'effectue par une aspiration basée sur le principe des vases communicants. Cette procédure équivalente à celle schématisée en **Figure V.1**, permet d'imposer finement une pression et de mesurer précisément le volume de liquide extrait.

### 2.a Présentation



**Figure V.4 – Cellule d'assèchement.**

La pipette verticalement mobile impose une pression osmotique à la mousse selon la dénivellation  $\Delta h$ , comprise entre 0 et 240 mm. De plus, elle mesure le volume de liquide extrait de la mousse.

Le montage (**Figure V.4**) se constitue d'une cellule cylindrique destinée à accueillir de la mousse, elle est séparée d'un réservoir de liquide par une membrane semi-perméable<sup>2</sup>. Cette cellule est reliée à une pipette graduée et verticalement mobile avec une précision de 1 mm. La pipette impose une pression hydrostatique à la mousse par une dénivellation  $\Delta h$ , et permet de mesurer le volume de liquide extrait (précision : 0,005 mL). L'évolution structurale de la mousse est suivie avec une caméra.

La solution aqueuse utilisée est composée de  $9,36 \cdot 10^{-3}$  g/g de tensio-actif TTAB (triméthyl ammonium bromide),  $6,24 \cdot 10^{-6}$  g/g de dodécanol, et 0,50 g/g de glycérol. À 22 °C, la masse volumique et la tension de surface sont respectivement  $\rho = 1,135$  g/cm<sup>3</sup> et  $\gamma = 37,5$  mN/m.

2. La taille d'une maille est de 30  $\mu\text{m}$



La mousse est créée à partir du générateur microfluidique présenté dans le chapitre précédent. Les bulles monodisperses ont un diamètre de  $300 \mu\text{m}$ , et sont composées de diazote  $\text{N}_2$  saturé en vapeur de perfluorohexane  $\text{C}_6\text{F}_{14}$  pour limiter le mûrissement. De plus, un couvercle léger, transparent et mobile protège la mousse de l'air extérieur. Ainsi, la mousse demeure très stable pendant une expérience d'assèchement, de durée généralement comprise entre 1 et 2 heures.

Lors des expériences, la membrane semi-perméable se déforme et induit une surestimation du volume de liquide extrait de la mousse, d'autant plus que la pression osmotique imposée est grande. Afin de procéder à des corrections, nous effectuons une calibration préalable du système (**Figure V.4**), sans la présence de mousse. À partir d'une différence de hauteur  $\Delta h$ , une dépression est appliquée à la membrane, qui s'incurve et entraîne une variation du niveau de liquide dans la pipette graduée : à l'équilibre, le volume de liquide  $V_{exc}$  associé à la déformation est mesuré. Cette opération est répétée à différents  $\Delta h$ , pour obtenir la relation suivante :

$$V_{exc} = 3,20 \cdot 10^{-4} |\Delta h| \quad (\text{unité du coefficient : mL/mm}) \quad (\text{V.4})$$

Le volume de liquide réellement extrait d'une mousse est alors donné par la différence entre la mesure et l'eq. (V.4).

## 2.b Protocole expérimental

Voir l'article en **Section 3.b p. 95**.

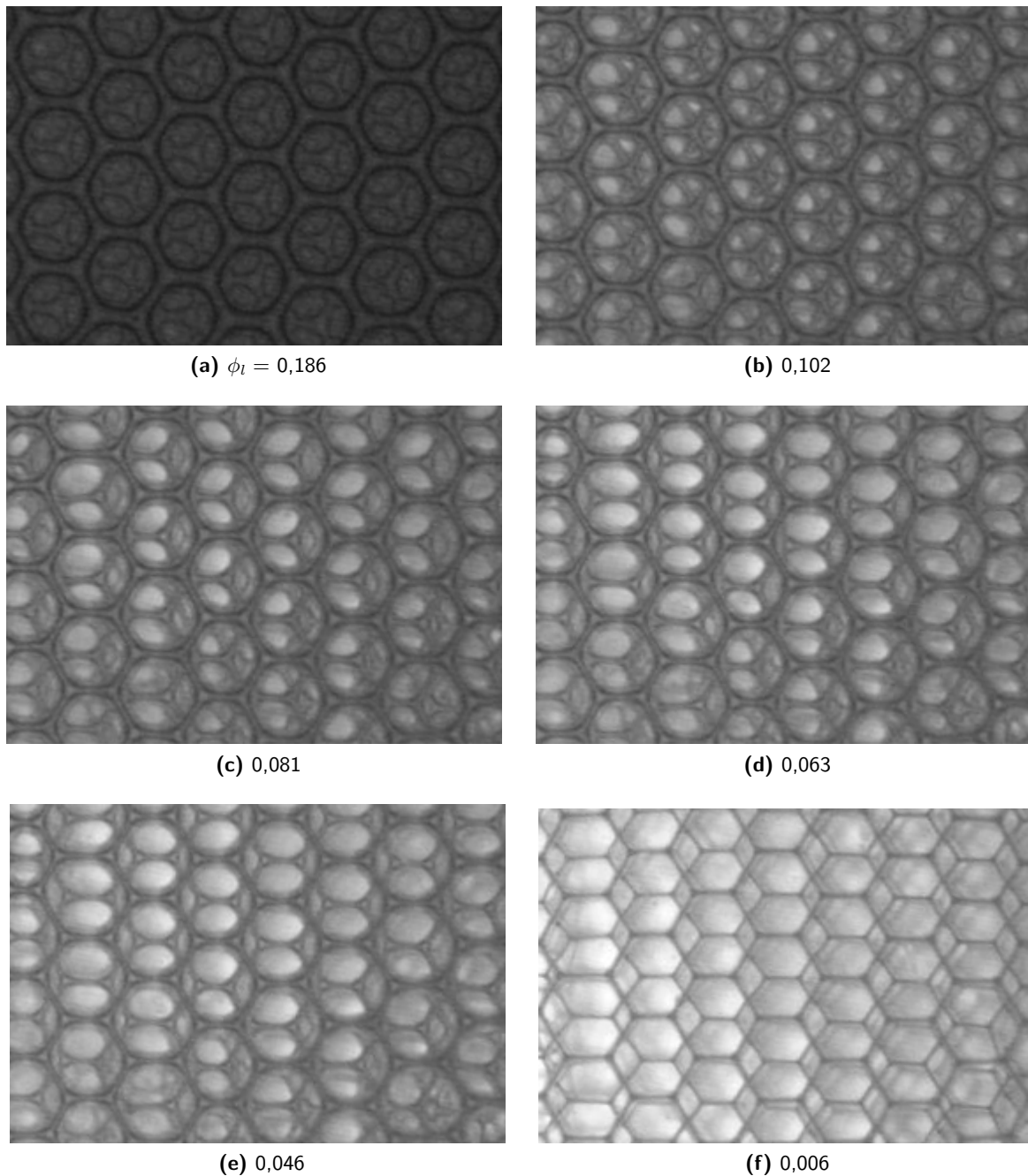
# 3 Résultats

Nous reportons dans la publication de 2008 en **p. 95**, les résultats quantitatifs de l'étude de la pression osmotique et de la structure en fonction de la fraction liquide. Mais d'abord, nous présentons les observations de la transition de structure. La mousse est constituée d'environ 50 couches de bulles, et a une structure polycristalline comme décrit en **p. 83**. Nous décrivons en particulier l'évolution typique d'un domaine monocristallin.

## 3.a Transition de structure : observations

La **Figure V.5** présente une observation typique des structures d'une mousse ordonnée à l'équilibre, rencontrées pour différentes fractions liquides  $\phi_l$ . La visualisation s'effectue au travers d'une paroi plane au contact de la mousse. La profondeur de champ du système optique est de 2 mm, ce qui permet de distinguer 3 couches de bulles. Une mousse humide (**Figure V.5(a)** et **(b)**) présente une structure cubique à faces centrées, identifiable en observant le motif inscrit dans chaque bulle, et correspondant à celui de la **Figure V.6**. Lorsque la fraction liquide diminue, les bulles se déforment et une transition de structure s'amorce pour  $\phi_l \simeq 0,07$  en accord avec différents modèles basés sur la minimisation de l'énergie [141, 166, 172]. Les couches de bulles parallèles au plan d'observation se déplacent les unes par rapport aux autres (**Figure V.5(c)** à **(e)**). Au final, on est en présence d'une structure cubique centrée de direction [220] normale au plan d'observation (**Figure V.5(f)**), identique à la simulation numérique de la **Figure V.7(a)** ; les couches de bulles inférieures se superposent aux premières. L'observation de ces motifs bien précis indique également que

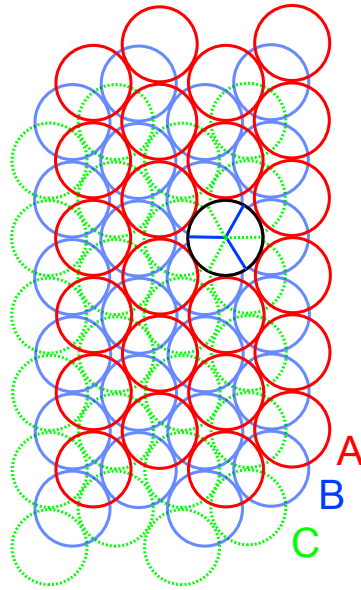
l'ordre est présent en volume, à la différence du constat habituel où une organisation est seulement vue près d'une paroi solide [141]. Et plus encore, une mousse de Kelvin peut même exister sans la présence d'une paroi comme le montre la **Figure V.8**, et sa comparaison avec la **Figure V.7(b)**



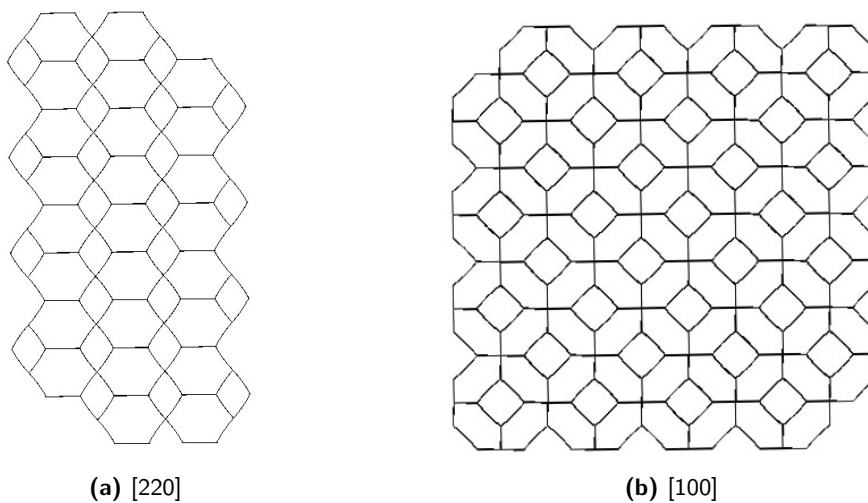
**Figure V.5 – Assèchement et transition de structure d'une mousse cristalline.**

(a) - (b) : structure c.f.c. [111]; (c) - (d) : transition; (e) - (f) : structure c.c. [220] (taille d'une bulle : 300  $\mu\text{m}$ ).

La présence d'une paroi plane conditionne l'orientation de la structure de Kelvin. La mousse de Kelvin se raccorde généralement à une surface plane par l'intermédiaire de cellules de *Fejes Toth*, qui sont des demi-cellules de Kelvin suivant le plan perpendiculaire à la direction [220] (voir **Figure V.2(a)** et **Figure V.7(a)**), et étendues selon la direction normale à la paroi pour conserver le volume [141, 173]. Les couches de bulles suivantes peuvent ainsi se raccorder et former des cellules de Kelvin.



**Figure V.6 – Structure c.f.c. [111] ou empilement compact de sphères de type ABC.**



**Figure V.7 – Simulation numérique d'une mousse de Kelvin (c.c.) observée selon deux directions cristallographiques (Surface Evolver [174]).**

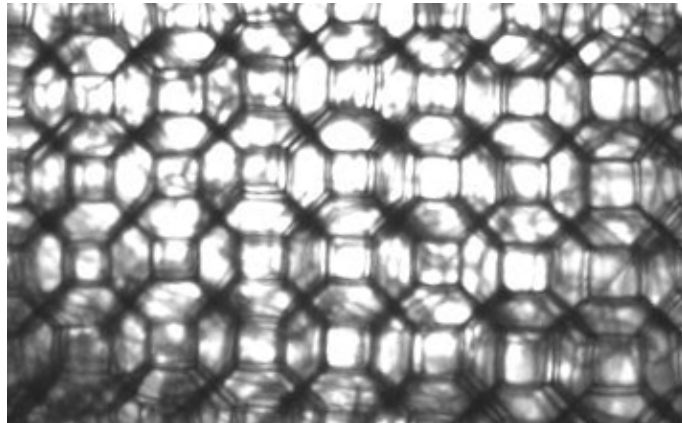


Figure V.8 – Mousse de Kelvin [100] non confinée en surface (taille d'une bulle :  $300 \mu\text{m}$ ).

### 3.b Article Langmuir 2008

# Osmotic Pressure and Structures of Monodisperse Ordered Foam

Reinhard Höhler,\* Yann Yip Cheung Sang, Elise Lorenceau, and Sylvie Cohen-Addad

Université Paris-Est, Laboratoire de Physique des Matériaux Divisés et des Interfaces, UMR CNRS 8108, 5 Boulevard Descartes, 77454 Marne-la-Vallée cedex 2, France

Received July 30, 2007. In Final Form: October 4, 2007

We present an experimental and numerical study of the osmotic pressure in monodisperse ordered foams as a function of the liquid fraction. The data are compared to previous results obtained for disordered monodisperse and polydisperse concentrated emulsions. Moreover, we report a quantitative investigation of the transition from a bubble close packing to a bcc structure as a function of the liquid volume fraction. These findings are discussed in the context of theoretical models that have been proposed in the literature.

## 1. Introduction

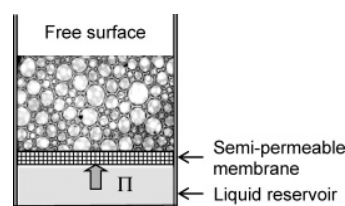
Foams are concentrated dispersions of gas bubbles in a surfactant solution. Their low density, high specific surface, and original rheological properties are useful in a wide variety of applications, ranging from fire fighting to the treatment of varicose veins.<sup>1,2</sup> From a fundamental point of view, foams can be considered model systems for a class of complex fluids constituted of close packings of small soft units, such as concentrated emulsions or soft pastes. In this paper, we investigate the equilibrium of foam in contact with a reservoir of liquid. The contact is established via a membrane which can be crossed by the liquid but not by the bubbles, as shown schematically in Figure 1. To prevent the liquid from entering the foam via this membrane, a pressure difference, called osmotic pressure, has to be applied between the liquid in the reservoir and the atmosphere in contact with the free foam surface. This phenomenon can be explained by considering the gas–liquid interfaces of the foam.<sup>3,4</sup> Their energy is minimal if each bubble has a spherical shape, requiring a liquid volume fraction  $\epsilon$  larger than  $\epsilon_{\text{rep}} = 0.36$  if the bubbles are randomly packed or larger than  $\epsilon_{\text{fcc}} = 0.26$  if they form an fcc structure. For  $\epsilon$  below these respective limits, the bubbles are pressed against each other and their shape is no longer spherical. As a consequence, the interfacial energy and the osmotic pressure increase with decreasing liquid volume fraction. Let us note that osmotic pressure in foams is not of entropic origin, in contrast to molecular or colloidal solutions.

To define the osmotic pressure  $\Pi$  quantitatively, one considers the work necessary for extracting an infinitesimal volume of liquid  $dV$  from the foam across the membrane, as illustrated in Figure 1. If we neglect the potential energy due to gravity and the gas compressibility, this work is equal to the change of total interfacial area  $dS$  in the foam multiplied by surface tension  $\gamma$

$$-\Pi dV = \gamma dS \quad (1)$$

On this basis, the decrease of osmotic pressure with liquid fraction  $\epsilon$  can be derived<sup>4</sup>

$$\Pi(\epsilon) = -\gamma(1 - \epsilon)^2 \frac{\partial(S/V_g)}{\partial\epsilon} \quad (2)$$



**Figure 1.** Schematic illustration of an experiment which evidences osmotic pressure denoted  $\Pi$ .

$V_g$  is the total gas volume in the foam. In monodisperse ordered foams, the osmotic pressure is equivalently expressed as<sup>5</sup>

$$\Pi(\epsilon) = -3\sqrt{4\pi} \frac{\gamma(1 - \epsilon)^2}{A_o^{3/2}} \frac{\partial A(\epsilon)}{\partial\epsilon} \quad (3)$$

where  $A(\epsilon)$  is the area of a bubble in a foam and  $A_o$  is the area that this bubble would have if it were spherical. Moreover,  $A(\epsilon)$  not only depends on  $\epsilon$  but also on the bubble packing.

Theoretical arguments, based on energy minimization, suggest that extremely wet monodisperse bubble crystals have an fcc or other close-packed structure, but as liquid is progressively removed, there is a transition to a bcc packing of tetrakaidecahedron shaped bubbles (the so-called Kelvin structure)<sup>6</sup> or to a Weaire-Phelan structure.<sup>7</sup> Only qualitative observations of this transition have been reported before,<sup>6</sup> and the Weaire-Phelan structure has not been evidenced so far. To compare experiments, numerical simulations, and theoretical models quantitatively, one needs to minimize uncertainties concerning the foam structure. We therefore study highly monodisperse samples that have an ordered structure, produced using a microfluidic technique. In the present paper, we present the first quantitative experimental as well as numerical study of both osmotic pressure and structure in foams as a function of the liquid fraction.

Several fundamental questions and applications motivate our study. Indeed, the osmotic pressure determines the equilibrium distribution of liquid in foam: Gradients in bubble size or other statistical parameters characterizing the local foam structure can lead to gradients in the liquid fraction.<sup>4</sup> A similar effect can

(4) Princen, H. M. *Langmuir* **1986**, *2* (4), 519–524.

(1) Weaire, D.; Hutzler, S. *The Physics of Foams*; Oxford University Press: Oxford, 1999.

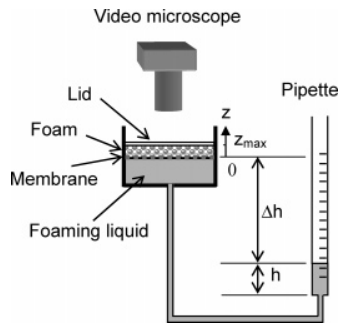
(2) Höhler, R.; Cohen-Addad, S. *J. Phys.: Condens. Matter* **2005**, *17*, R1041–R1069.

(3) Princen, H. M. *J. Colloid Interface Sci.* **1979**, *71* (1), 55–66.

(5) Mason, T. G.; Lacasse, M.-D.; Grest, G. S.; Levine, D.; Bibette, J.; Weitz, D. A. *Phys. Rev. E* **1997**, *56* (3), 3150–3166.

(6) Weaire, D.; Pittet, N.; Hutzler, S.; Pardal, D. *Phys. Rev. Lett.* **1993**, *71* (16), 2670–2673.

(7) Weaire, D.; Phelan, R. *Philos. Mag. Letters* **1994**, *69* (2), 107–110.



**Figure 2.** Schematic view of the membrane osmometer.

enhance drainage and coarsening.<sup>8,9</sup> Moreover, an understanding of osmotic pressure and its relation to the microstructure is also needed to model several aspects of rheology, such as the friction of foam slipping on solid surfaces,<sup>10</sup> which is a problem of great practical interest in industry,<sup>11</sup> or the link between local processes such as shear-induced bubble size segregation and macroscopic steady-flow behavior.<sup>12</sup> Several authors have pointed out a correlation between osmotic pressure and shear modulus in emulsions and soft pastes, which may also exist in foams, but which is not yet fully understood.<sup>13,14</sup> Our work, combining experiments and numerical simulations, aims to check theoretical concepts and models that are the basis for understanding such effects.

## 2. Experimental Setup and Procedure

**2.1. Samples.** Foam samples are produced using a microfluidic flow-focusing device described in detail in a previous publication.<sup>15</sup> The samples are made from an aqueous surfactant solution containing  $9.36 \times 10^{-3}$  g/g tetradecyl trimethyl ammonium bromide,  $6.24 \times 10^{-6}$  g/g dodecanol, and 0.50 g/g glycerol. All the chemicals are purchased from Aldrich and used as received. The concentrations are expressed as the weight of chemicals divided by the total weight of the solution. Water is purified using a Millipore Milli-Q filtration system. The foaming solution has a surface tension  $\gamma = 37.5$  mN/m and a density  $\rho = 1.135$  g/cm<sup>3</sup> at 22 °C. The bubbles contain nitrogen gas saturated with perfluorohexane vapor to minimize coarsening. Typically, the bubble diameter upon foam production is 300  $\mu$ m with a standard deviation of 4% in a given sample. Right after its production, the foam has a liquid volume fraction of  $0.52 \pm 0.03$ .

**Osmometer.** We use a membrane osmometer (cf. Figure 2) constituted of a cylindrical plexiglass cell (diameter: 17.3 mm, cross section  $\Sigma = 2.35$  cm<sup>2</sup>) separated into two parts by a fixed horizontal grid, made from polymer fibers woven to form regularly spaced 30  $\mu$ m holes. These holes are too small to let bubbles pass under our experimental conditions, but they are sufficiently large to allow easy transfer of liquid. The lower part of the osmometer is connected via a Teflon tube to a vertically held pipet which can be translated up and down with an accuracy of  $\pm 1$  mm. It has graduations that allow volumes to be measured with an accuracy of  $\pm 0.005$  mL.

Before the experiment, the pipet is rinsed with sulfochromic acid to make it hydrophilic and to avoid pinning of the liquid meniscus. The lower part of the osmometer is first filled with the foaming

liquid exactly up to the membrane. Due to hydrostatic equilibrium, the liquid in the pipet reaches exactly the same level. The upper part of the cell is then filled with foam up to the rim. This space is 15 mm high, corresponding to more than 50 bubble diameters, so that the sample is truly a three-dimensional foam. Any foam going beyond the rim is skimmed off, and a transparent plastic lid is placed on top of the foam (weight  $m_{\text{lid}} = 0.34$  g, diameter slightly smaller than that of the cell). This lid prevents evaporation of the sample liquid content and ensures that the foam is confined to a volume of well-defined cylindrical geometry, but of flexible height. Note that the membrane may introduce an artifact due to its elasticity: Indeed, at the highest osmotic pressures, its deformation is not negligible. Therefore, we measure this effect in calibration experiments and take it into account in the calculation of the extracted liquid volume.

**2.2. Procedure.** Right after the injection of the foam sample into the osmometer, the pipet is lowered by a distance chosen such that, in equilibrium, the foam has a liquid volume fraction close to  $0.26 \pm 0.03$ . Then, the osmotic pressure is measured as a function of the liquid fraction using the following drainage and imbibition procedure. We lower the pipet by 10 mm so that liquid is sucked out of the foam and across the membrane. The liquid level in the pipet relaxes exponentially toward a new equilibrium value  $h$  (cf. Figure 2) with a characteristic time in the range 20–80 s. As soon as equilibrium is obtained within experimental precision, the level  $h$  as well as the vertical distance, denoted  $\Delta h$ , between the liquid level in the pipet and the membrane (cf. Figure 2) are read off. This lowering of the pipet is repeated iteratively. Finally, as the foam has become extremely dry, further lowering of the pipet no longer yields a measurable amount of extracted liquid. From here on, following the reverse procedure, the foam is impregnated until its liquid fraction has come back to its initial value 0.26. All along the procedure, the structure of the foam sample is observed from above through the lid using a video microscope (cf. Figure 2). The pictures reveal to what extent the structure is ordered, and they also rule out significant bubble coalescence that would make the sample polydisperse.

At any step of the procedure, the variations of the liquid fraction  $\epsilon$  are determined from the variations in  $h$  with an accuracy of  $\pm 0.003$ . Since the initial liquid fraction is known much less accurately, we add a constant offset to the  $\epsilon$  values, which is fitted such that simulation and experimental data coincide at  $\epsilon = 0.012$ . Despite this adjustment, the comparison of experiments and simulations in the dry regime is a significant quantitative test, because the osmotic pressure varies strongly with  $\epsilon$ . In the wet regime, a small error of  $\epsilon$  does not represent a significant relative uncertainty of the liquid fraction so that refining the offset as described is not of critical importance here.

The osmotic pressure directly above the membrane is deduced from the hydrostatic pressure below the membrane, the hydrostatic pressure due to the weight of the foam column, and the pressure due to the weight of the lid

$$\Pi(\epsilon(0)) = \rho g [\Delta h + \int_{z=0}^{z_{\text{max}}} \epsilon(z) dz] + m_{\text{lid}} g / \Sigma \quad (4)$$

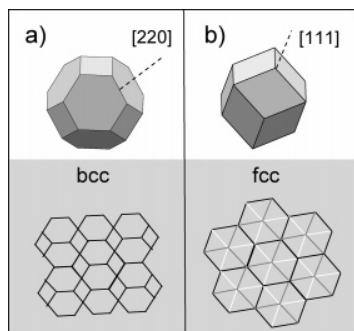
In this relation,  $g$  denotes the acceleration due to gravity, and the function  $\epsilon(z)$  describes the variation of liquid fraction with vertical distance from the membrane. The integral gives the total liquid contribution in the foam sample of thickness  $z_{\text{max}}$  (cf. Figure 2).

## 3. Numerical Simulation Technique

We determine the equilibrium structure of wet ordered foams using the *Surface Evolver* software.<sup>16</sup> It is based on the principle that a foam with a given gas volume in each bubble has a structure such that the interfacial energy is minimal. To start with, we specify either a rhombic dodecahedron or a tetrakaidecahedron which are, respectively, the unit cells of fcc or bcc (Kelvin) structures. Both these structures are displayed in Figure 3. To simulate space-filling foam, periodic boundary conditions are used. The films at the contact between two neighboring bubbles

(8) Vera, M. U.; Durian, D. J. *Phys. Rev. Lett.* **2002**, *88* (8), 088304.  
 (9) Hilgenfeldt, S.; Koehler, S. A.; Stone, H. A. *Phys. Rev. Lett.* **2001**, *86* (20), 4704–4707.  
 (10) Denkov, N. D.; Subramanian, V.; Gurovich, D.; Lips, A. *Colloids Surf., A* **2005**, *263* (1–3), 129–145.  
 (11) Khan, S. A.; Prud'homme, R. *Foams*; Marcel Dekker: New York, 1996; Vol. 57.  
 (12) Herzhaft, B. J. *Colloid Interface Sci.* **2002**, *247* (2), 412–423.  
 (13) Seth, J. R.; Cloitre, M.; Bonnecaze, R. T. *J. Rheol.* **2006**, *50* (3), 353–376.  
 (14) Mason, T. G.; Bibette, J.; Weitz, D. A. *Phys. Rev. Lett.* **1995**, *75* (10), 2051–2054.  
 (15) Lorenceau, E.; Yip Cheung Sang, Y.; Hohler, R.; Cohen-Addad, S. *Phys. Fluids* **2006**, *18* (9), 097103–5.

(16) Brakke, K. *Exp. Math.* **1992**, *1*, 141.



**Figure 3.** The tetrakaidecahedron or Kelvin cell (a) and the rhombic dodecahedron (b) are the unit cells of two cubic foam structures. A view of the edges of such structures projected on a plane, respectively, normal to the [220] and [111] directions is shown in the lower part of each figure.

are assumed to have zero thickness. To simulate the liquid content, we apply a feature of the *Surface Evolver* software that decorates bubble edges by Plateau borders and we then optimize the shape of the bubbles for fixed bubble and liquid volumes so that the interfacial energy is minimal. This shape is represented by a mesh of triangular facets that is refined to achieve a smooth representation of the curved interfaces. We generally used 5000 quadratic facets per bubble and up to 50 000 such facets per bubble in cases where high local curvature or bubbles that barely touch made the simulation difficult. From the interfacial area of a bubble  $A(\epsilon)$ , we deduce the osmotic pressure using eq 3. The total interfacial excess energy of the foam,  $\gamma(S(\epsilon) - S_0)$ , is also obtained from the numerical data. It is expressed in terms of the dimensionless excess energy density  $U(\epsilon)$ , normalized by  $\gamma/R$ , defined as<sup>17</sup>

$$U(\epsilon) \equiv R \frac{S(\epsilon) - S_0}{V_g} (1 - \epsilon) = 3(1 - \epsilon) \left[ \frac{A(\epsilon)}{A_0} - 1 \right] \quad (5)$$

$S(\epsilon)$  is the total interfacial area of the foam and  $S_0$  the total interfacial area the foam would have if all its bubbles were spherical.

## 4. Foam Structures

**4.1. Bulk Crystalline Structure.** Figure 4 shows typical foams that we observe for liquid fractions ranging from the wet to the dry limit. All of the experimentally observed structures are polycrystalline with ordered domains whose typical size is on the order of 10 bubble diameters. They closely correspond to perfectly ordered bcc and fcc foams and their respective unit cells shown in Figure 3. Spontaneous crystalline ordering in 2D as well as in multiple layers of bubbles floating on top of a liquid has first been reported by Bragg and Nye<sup>18</sup> and confirmed more recently in the context of microfluidic experiments.<sup>19</sup> Optical studies on very wet monodisperse foams have provided evidence for long-range crystalline order in the bulk, which is fcc, hcp, or other kinds of close packing.<sup>20</sup> In dry foams, Kelvin cells have previously been observed only very close to a solid flat boundary.<sup>1</sup> It has been shown that the junction between these Kelvin bubbles and the flat boundary can be formed by a layer of cells named after Fejes Toth.<sup>1</sup> They look like half-Kelvin cells extended in

the direction perpendicular to the boundary to accommodate the same volume as the other bubbles. In contrast to these previous works, we have produced and studied ordered 3D foams under equilibrium conditions for well-controlled liquid fractions over the full range  $0 < \epsilon < 0.26$ .

We find that the bcc order in dry foam is not confined to the flat sample boundary but also exists in the bulk: The depth of field of our microscope is on the order of 2 mm, so that at least the second and third bubble layers beneath the surface also are in the range of distances where sharp images are formed. Since in Figure 4d no features other than those of the first layer are seen, the lower layers must be aligned with it, forming bulk 3D Kelvin foam. We clearly recognize the typical pattern of such a foam observed in the [220] direction (cf. Figure 3a). Figure 4c provides similar evidence for a larger liquid content. In Figure 4a and b, Plateau borders belonging to the second and third bubble layers can be distinguished. Here, we identify the pattern which is characteristic of an fcc structure observed in the [111] direction (cf. Figure 3b). Note that Figure 4b is incompatible with an hcp structure.

By focusing the microscope to an image plane located many bubble diameters inside the foam as illustrated in Figure 5a, we probe to what extent crystalline order is present in the bulk. In Figure 5b, the projections of many Plateau borders are superimposed within the depth of field and form a regular pattern with characteristic parallel dark lines. Figure 5c shows a numerical simulation of a Kelvin structure, viewed from a direction slightly off the [100] axis, where exactly the same kind of dark lines appear. The correspondence between the simulated and the observed pattern shows that there is indeed crystalline bcc order in the bulk, far from the boundaries.

Figure 6 provides further evidence that the crystalline order close to a boundary persists far into the bulk. The picture is a top view of the foam in contact with the cylindrical boundary of the osmometer. The bubble layer in contact with this cylinder has the Fejes Toth structure mentioned above. The regular patterns concentric to the lateral boundary which persist at least 5 bubbles toward the center of the sample show that, if an approximately flat sample boundary locally determines the orientation of crystalline order, this order persists many bubble diameters away from the boundary.

**4.2. Transition between fcc and bcc Structures.** Figure 7 compares the normalized excess energy density in fcc and bcc foams as a function of liquid fraction  $\epsilon$ , obtained in our *Surface Evolver* simulations. Both energy densities decrease with liquid fraction because the bubbles become more and more spherical. As previously reported,<sup>21</sup> in the dry limit the bcc structure has a lower energy, whereas in the wet limit, the fcc structure is more favorable. Indeed, the two curves in Figure 7 intersect at  $\epsilon^* = 0.063 \pm 0.002$ . This is close to the value 0.068 reported in ref 21 where the slight curvature of soap films was not taken into account.

To analyze the fcc–bcc transition experimentally, we count the number of bubbles in fcc or bcc structures in images such as those displayed in Figure 4. We identify a region of interest with well-defined crystalline order (cf. Figure 8) and observe structural changes in this region as a function of the liquid fraction. For each bubble, the positions of its neighbors in the second and third layers below are carefully studied. A bubble is considered to be part of a bcc or fcc structure if its image contains the corresponding typical pattern shown as an inset in Figure 8b. Note that, in extremely wet fcc foam, only a Y-shaped pattern

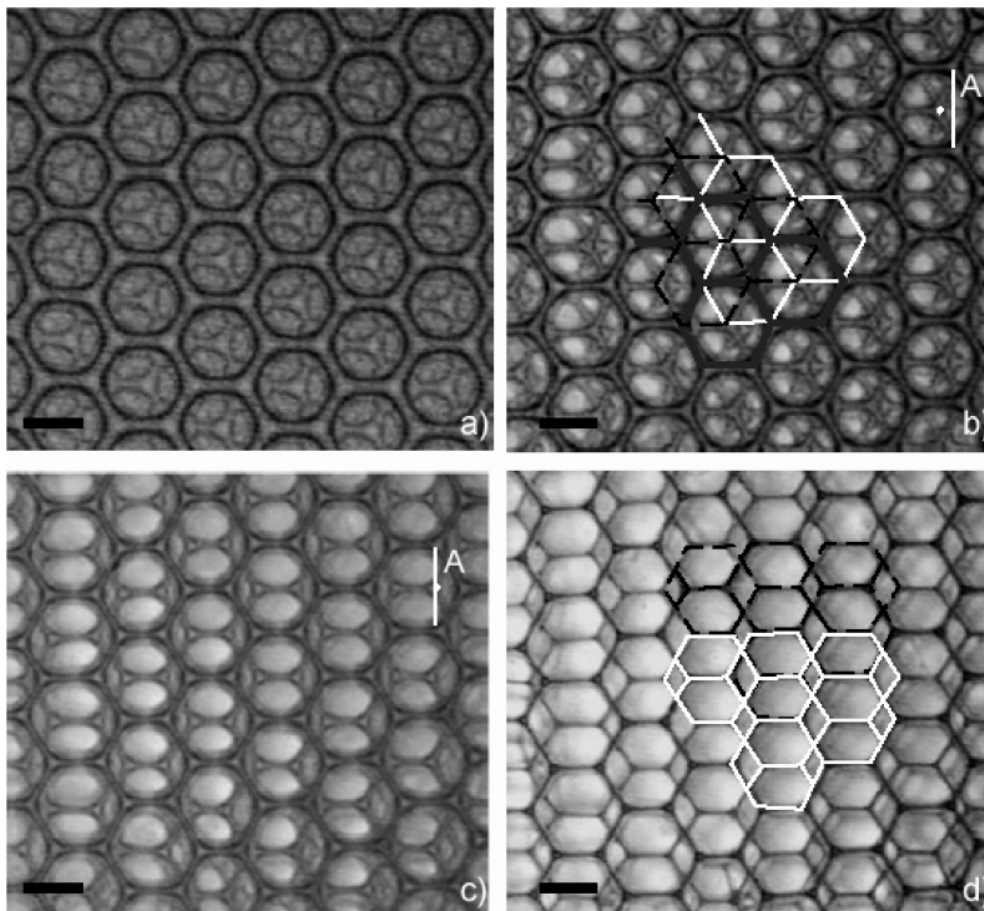
(17) Lacasse, M.-D.; Grest, G. S.; Levine, D. *Phys. Rev. E* **1996**, *54* (5), 5436.

(18) Bragg, L.; Nye, J. F. *Proc. R. Soc. Lond., Ser. A* **1947**, *190* (1023), 474–481.

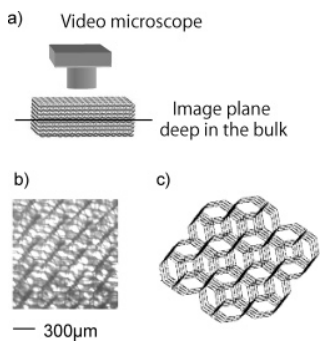
(19) Ganan-Calvo, A. M.; Gordillo, J. M. *Phys. Rev. Lett.* **2001**, *87* (27 1), 2745011–2745014.

(20) van der Net, A.; Drenckhan, W.; Weaire, D.; Hutzler, S. *Soft Matter* **2006**, *2*, 129–134.

(21) Lacasse, M.-D.; Grest, G. S.; Levine, D. *Phys. Rev. E* **1996**, *54* (5), 5436–5446.



**Figure 4.** Typical foam structures close to the top surface of the sample, as a function of liquid volume fraction  $\epsilon$ : (a)  $\epsilon = 0.186$ , (b)  $\epsilon = 0.102$ , (c)  $\epsilon = 0.046$ , (d)  $\epsilon = 0.008$ . The highlighted patterns represent the projected view of Plateau borders and are characteristic of the fcc and bcc foam structures, shown in Figure 3. The points labeled A are part of a geometrical construction used to distinguish bcc and fcc structures (see text). The scale bars represent  $200 \mu\text{m}$ .



**Figure 5.** (a) Experimental setup used to observe the bulk foam structure. (b) An observation focused deep in the bulk of a dry foam. (c) Surface Evolver simulation showing the characteristic pattern seen in (b).

can be distinguished. Three different regions of interest including a total of 212 bubbles have been investigated in this way. For wet foams with  $\epsilon > 0.1$  or dry foams with  $\epsilon < 0.01$ , almost all of the bubbles can be classified without ambiguity (cf. Figure 4a,d). For intermediate liquid fractions  $0.01 < \epsilon < 0.1$  (see Figure 4b,c), bubbles transfer from one structure to the other, and we observe some patterns which are similar but not identical to those shown in the inset of Figure 8b. To classify them as either bcc or fcc, we introduce an arbitrary criterion: We consider the hexagonal contour of the bubble and draw all the lines that are perpendicular to its edges, connecting two of its corners. If there are two vertices inside the contour that fall within the image

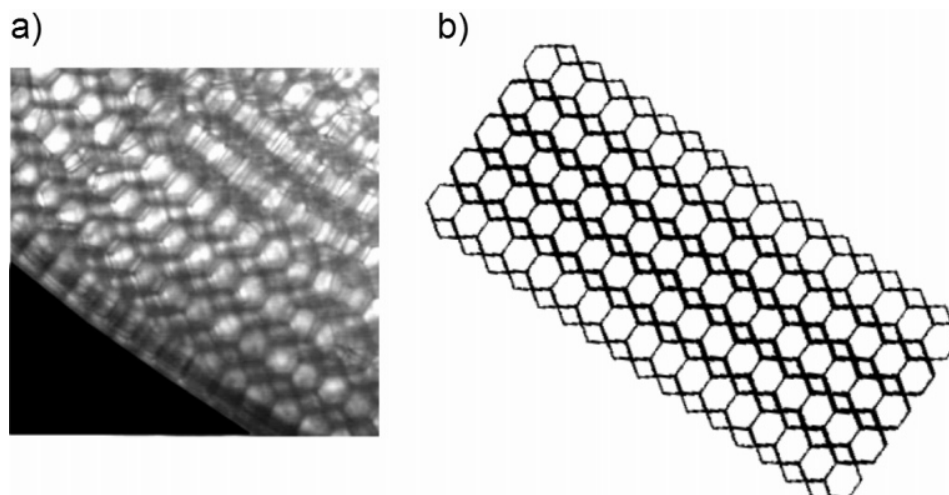
resolution on such lines, the bubble is considered to be part of a bcc crystallite. Conversely, if the contour contains a vertex that is closer to the center of the bubble image than these lines, we classify the bubble as part of an fcc crystallite. Examples of this construction are shown in Figure 4b,c where vertices are marked by a white point labeled A. Bubbles containing neither a bcc nor an fcc pattern that can be found, for instance, in grain boundaries will be referred to as “others”. Note that, in very wet and/or slightly distorted foam, distinguishing hcp and fcc structures is not straightforward, but in agreement with ref 20, we find that the fcc structure is the most frequently observed close packing.

Figure 8b shows the percentage of the bubble populations in bcc, fcc, or other structures as a function of  $\epsilon$ . These data were obtained for decreasing liquid volume fractions. More than 90% of the bubbles correspond to fcc structures in the wet limit ( $\epsilon \geq 0.08$ ), while more than 90% are in bcc structures in the dry limit ( $\epsilon \leq 0.04$ ). The fcc and bcc population curves intersect at a liquid fraction close to 0.07 that we will denote  $\epsilon^{**}$ .

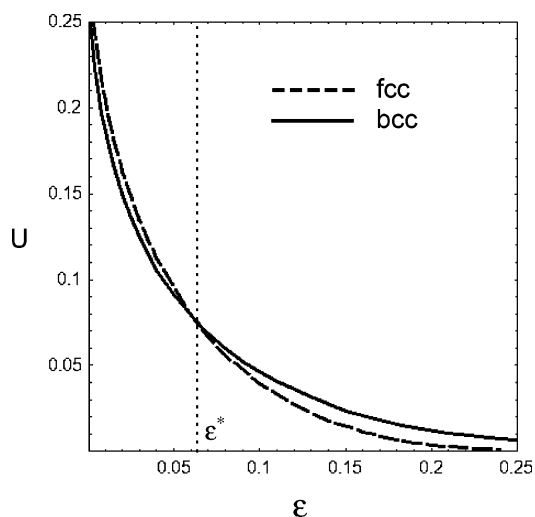
## 5. Osmotic Pressure

**5.1. Experimental and Numerical Results.** In Figure 9, we compare the dependence of osmotic pressure with liquid volume fraction in monodisperse foams found in our experiments and simulations. Dimensional arguments show that  $\Pi$  should scale as the surface tension divided by the bubble radius  $R$ . For nonspherical bubbles, we define  $R$  as the equivalent radius of a sphere that has the same volume as the bubble. In view of this





**Figure 6.** (a) Top view of a dry foam, close to the cylindrical wall of the osmometer, shown in black. Regular patterns in the foam parallel to the wall show that the crystalline order persists far away from the boundary. The typical bubble diameter is  $300\ \mu\text{m}$ . (b) Surface Evolver simulation of a Kelvin foam, showing the same kind of pattern as in (a).



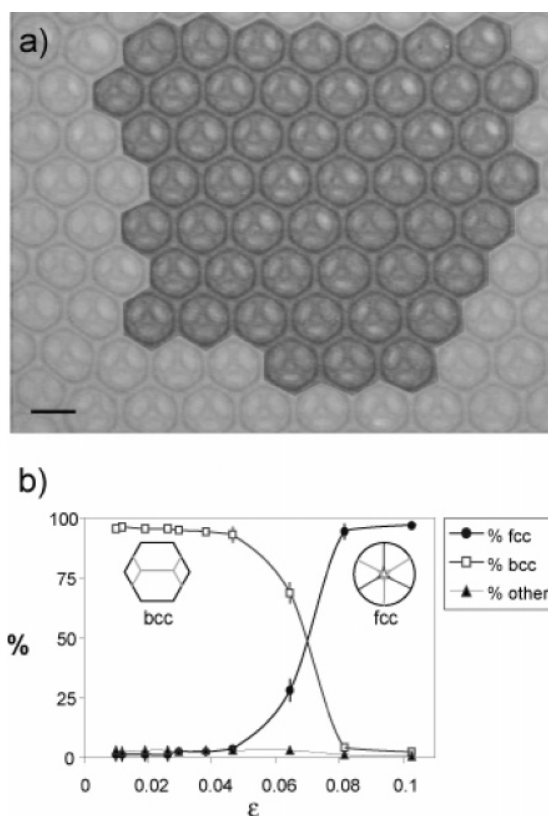
**Figure 7.** The dimensionless interfacial excess energy density of fcc and bcc foams defined in eq 5, plotted as a function of liquid volume fraction  $\epsilon$ . For  $\epsilon$  below  $\epsilon^* = 0.063$ , the Kelvin (bcc) structure has a lower energy.

expected scaling, results are presented in terms of the reduced osmotic pressure

$$\tilde{\Pi} \equiv \frac{\Pi}{\gamma/R} = - \frac{3(1-\epsilon)^2}{A_0} \frac{\partial A(\epsilon)}{\partial \epsilon} \quad (6)$$

As shown in Figure 9, the osmotic pressures at the beginning of the drainage and at the end of the imbibition are to a good approximation the same. For intermediate values of decreasing liquid volume fraction (not shown in the figure), the data are slightly lower than those obtained for increasing  $\epsilon$ . This small discrepancy which is close to our experimental resolution might at least partly be due to some rare bubble coalescence events that happen while the foam is extremely dry.

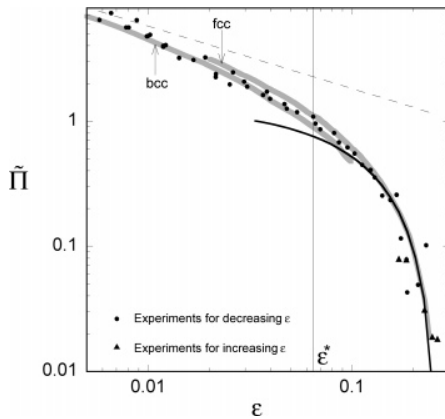
In agreement with the direct observation of the foam structure reported in section 4, the pressure measurements for the driest investigated foams agree with the simulation results for bcc structure, whereas for the wettest foams, the data agree with the fcc simulation results. In the vicinity of the liquid fraction  $\epsilon^*$  where the interfacial energies of both foam structures are equal, the pressure data pass from the fcc to the bcc curve. Let us note



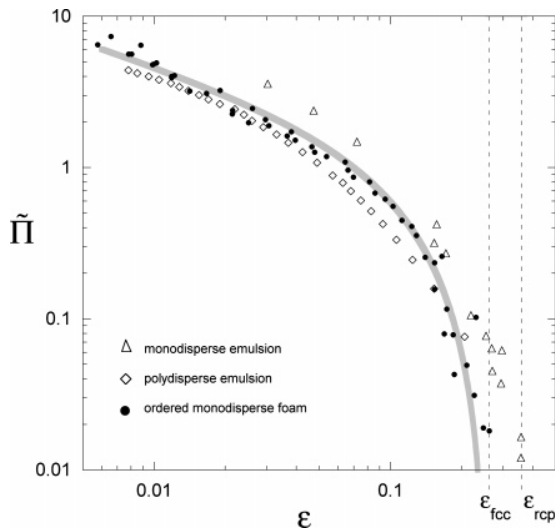
**Figure 8.** (a) In the photograph, a region of interest with well-defined crystalline order is highlighted. The scale bar represents  $200\ \mu\text{m}$ . (b) The percentages of bubbles in fcc, bcc, or other structures are shown as a function of liquid volume fraction  $\epsilon$ . The typical error bars correspond to uncertainty in the position of the point A due to the size of the pixels. The inset shows typical patterns seen in bcc or fcc foam.

that the predicted 20% difference between the osmotic pressures of fcc and bcc foams is close to our experimental resolution. This makes it hard to discuss the effect of the fcc–bcc transition on the osmotic pressure quantitatively. However, this passage appears to be progressive rather than abrupt, in agreement with Figure 8.

Let us note that osmotic pressure in foams is governed by physicochemical effects closely analogous to those in concentrated

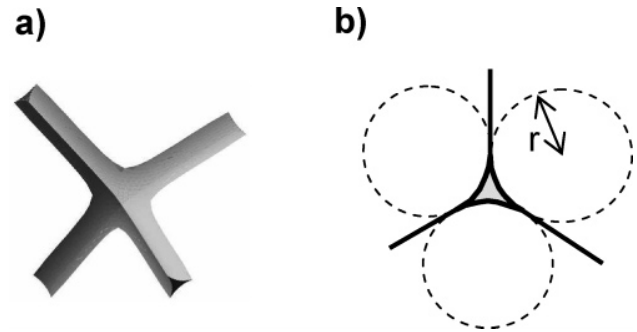


**Figure 9.** Reduced osmotic pressure  $\tilde{\Pi} = R\Pi/\gamma$  of ordered monodisperse foam as a function of liquid fraction. Symbols represent experimental data. The thick gray lines represent our numerical simulation results for fcc and bcc structures, as indicated. The dashed line corresponds to the asymptotic prediction for the dry limit (eq 11). The continuous black line represents the theoretical prediction in the wet limit (eq 14 with fcc parameters).  $\epsilon^* = 0.063$  (see text).



**Figure 10.** Comparison of reduced osmotic pressures  $\tilde{\Pi}$  obtained for emulsions and foams: ( $\Delta$ ) monodisperse emulsion ( $\tilde{\Pi} = R\Pi/\gamma$  vs  $\epsilon_{\text{eff}}$ , with  $R = 0.48 \mu\text{m}^5$ ); ( $\diamond$ ) polydisperse emulsion ( $\tilde{\Pi} = R_{32}\Pi/\gamma$  vs  $\epsilon$ , with  $R_{32} = 44.7 \mu\text{m}^2$ ); ( $\bullet$ ) ordered monodisperse foam ( $\tilde{\Pi} = R\Pi/\gamma$  vs  $\epsilon$ , with  $R = 150 \mu\text{m}$ , this study). The gray line is a guide to the eye, corresponding to the empirical expression eq 7.  $\epsilon_{\text{fcc}} = 0.26$  and  $\epsilon_{\text{rcp}} = 0.36$  (see text).

emulsions. Figure 10 compares the reduced osmotic pressures obtained in our experiments with previously published results for concentrated emulsions. Since our experimental data do not differ significantly from our simulation results, the latter are not shown for clarity. We first consider data obtained for a disordered quasi-monodisperse emulsion with an average droplet size  $R = 0.48 \mu\text{m}$  and 10% polydispersity.<sup>5</sup> Since the thickness of the repulsive electrical double layer surrounding the droplets is not negligible compared to their radius, droplets occupy an effective volume significantly larger than their actual one. To take this effect into account, the authors estimate the effective volume fraction of the continuous phase,  $\epsilon_{\text{eff}}$ , using the relationship:  $\epsilon_{\text{eff}} \cong \epsilon - (1 - \epsilon)(3e/2R)$ , where  $\epsilon$  is the actual volume fraction of the continuous phase and  $e$  is the thickness of the double layer. We notice in Figure 10 that, at any given value of  $\epsilon$ , reduced osmotic pressures of foam are significantly lower than those obtained for the emulsion discussed above. At the largest



**Figure 11.** (a) Four Plateau borders joining at a vertex.<sup>24</sup> Each border is connected to three films that are not shown. (b) Cross section of a Plateau border and the three films connected to it.  $r$  is the radius of curvature of the Plateau border interfaces.

investigated values of  $\epsilon$ , this is expected, because the osmotic pressure must go to zero as the close packing fraction is approached:  $\epsilon_{\text{fcc}} = 0.26$  for the fcc foam structure and  $\epsilon_{\text{rcp}} = 0.36$  for the rcp emulsion structure, respectively. However, the discrepancy persists down to  $\epsilon_{\text{eff}} = 0.03$ , as will be further discussed in section 6.

The osmotic pressure of a polydisperse emulsion<sup>22</sup> has also been studied. To account for the polydispersity, Princen has conjectured that  $R$  should be replaced by the Sauter mean radius  $R_{32}$ , defined as the ratio of the third to the second moment of the bubble radius distribution. The droplet size distribution in the emulsion was measured, yielding  $R_{32} = 44.7 \mu\text{m}$  and an arithmetic mean radius of  $50.0 \mu\text{m}$ . Note that, for such droplets, much larger than the thickness of the repulsive electrical double layer, there is almost no difference between  $\epsilon_{\text{eff}}$  and  $\epsilon$ . Figure 10 shows that when  $\Pi$  is normalized by  $(\gamma/R_{32})$ , it does not differ from our results for monodisperse ordered foam by more than 0–20% over the investigated range of  $\epsilon$ . If the arithmetic mean radius is used instead of  $R_{32}$ , the differences in  $\tilde{\Pi}$  lie in the more restricted range of –10% to 10%. Note that reduced osmotic pressures measured for polydisperse emulsion and monodisperse disordered emulsion disagree by a factor of 2, which weakly depends on volume fraction. Previous experimentally studied disordered monodisperse or polydisperse emulsions not only differ from our samples in terms of structure, but also in terms of the size of the droplets, which are up to 2 orders of magnitude smaller than our bubbles. This small size enhances entropic effects and the importance of the liquid contained in the films that are related to the osmotic pressure.

To conclude, we point out that, in the full investigated range of liquid fraction, our data are described well by the following empirical expression, as illustrated in Figure 10:

$$\tilde{\Pi}(\epsilon) = 7.3 \frac{(\epsilon - \epsilon_{\text{fcc}})^2}{\sqrt{\epsilon}} \quad (7)$$

This formula, which is an approximate interpolation of the models presented in section 5.2, may be of practical use for the applications mentioned in the introduction.

### 5.2. Theoretical Models of Osmotic Pressure. Dry Foams.

First, we focus on liquid volume fractions so small that most of the liquid is contained in the Plateau borders, whereas the volume of their tetrahedral junctions, called vertices, is negligible (cf. Figure 11). The case where the small amount of liquid contained in the films provides a significant contribution to  $\epsilon$  has been discussed in the literature<sup>3</sup> but is not relevant for our experiments and will therefore not be considered. In such dry foams, the

(22) Princen, H. M.; Kiss, A. D. *Langmuir* **1987**, *3* (1), 36–41.

Plateau borders are slender and approximately of constant cross section (cf. Figure 11) so that their curvature dominates the osmotic pressure. In this case, it has rigorously been shown that  $\Pi = \gamma/r$  where  $r$  is the radius of curvature of the Plateau borders,<sup>23</sup> which becomes in terms of reduced osmotic pressure

$$\tilde{\Pi} = \frac{R}{r} \quad (8)$$

where  $R$  is the equivalent radius of a Kelvin bubble (cf. section 5.1).

If higher-order correction terms are neglected, a geometrical calculation relates the liquid volume fraction  $\epsilon$  to  $r$  and  $R$ <sup>25</sup>

$$\epsilon \cong c \left( \frac{r}{R} \right)^2 \quad (9)$$

The dimensionless constant, denoted  $c$ , is characteristic of the structure and depends on the ratio  $l/R$ , where  $l$  is defined as the total length of the Plateau borders belonging to one bubble. For the Kelvin structure (which contains 12 complete Plateau borders per bubble),  $c$  is given by<sup>1</sup>

$$c = \frac{3}{4\pi} (\sqrt{3} - \pi/2) \frac{l}{R} \quad (10)$$

Using eqs 8, 9, and 10, the scaling of osmotic pressure with liquid fraction in the dry limit can be predicted

$$\tilde{\Pi}(\epsilon) = 0.196 \sqrt{\frac{l}{R\epsilon}} \quad (11)$$

For Kelvin foam, the ratio  $l/R$  has the value 8.617. Similar ratios  $\langle l \rangle/R$  in the range 8.685–8.944 have been found in numerical studies of a great variety of dry, disordered monodisperse foams, where  $\langle l \rangle$  is the average total Plateau border length per bubble.<sup>26</sup> The weak dispersion of this ratio for ordered as well as disordered structures suggests that the osmotic pressure of monodisperse foams should follow a robust scaling with the liquid volume fraction in the dry limit. Let us also note that the quantity  $\langle l \rangle$  is an increasing function of strain. This is related to an effect called dilatancy.<sup>27</sup>

Several authors have proposed approximations that asymptotically agree with eq 11 in the dry limit, and that aim to describe a more extended range of liquid fractions. Using an argument based on the force exerted by the bubbles on the membrane, Princen predicts for a Kelvin foam<sup>4</sup>

$$\tilde{\Pi}(\epsilon) = 0.5759 (1 - \epsilon)^{1/3} \frac{(1 - 1.928\sqrt{\epsilon})^2}{\sqrt{\epsilon}} \quad (12)$$

Another approximation based on the balance between the buoyant and osmotic forces acting on the bubbles provides the following prediction<sup>1</sup>

$$\tilde{\Pi}(\epsilon) = \sqrt{\frac{c}{\epsilon}} + \sqrt{c\epsilon} - c - 1 \quad (13)$$

where  $c$  is the structural parameter defined in eq 10. Note that eq 11 yields the dominant term of eq 13 as  $\epsilon$  tends to zero.

*Wet Foams.* All of these approaches fail in wet foams, since they are constituted of almost spherical bubbles pressed against

each other. For such foams, it has been shown that interactions between bubbles can be represented in terms of a nonlinear potential whose dependence on distance is governed by an exponent  $\alpha$ . The potential is nonlocal in the sense that it depends not only on the distance between neighbors, but also on the number  $Z$  of neighbors in contact with a given bubble. The following reduced osmotic pressure of ordered foam has been predicted in this framework:<sup>5,28</sup>

$$\tilde{\Pi}(\epsilon) = \frac{k\alpha Z}{2a} \frac{(1 - \epsilon)^2}{(1 - \epsilon_c)^{1+\alpha}} (\epsilon_c - \epsilon)^{\alpha-1} \quad (14)$$

The constants in this expression depend on the packing structure. For a fcc structure, we have  $\epsilon_c = \epsilon_{fcc}$ ,  $Z = 12$ ,  $\alpha = 2.5$ ,  $a = 2^{5/2}$ , and  $k = 1.38$ . The values of these constants for random close-packed and bcc structures can be found in ref 5.

## 6. Discussion

**6.1. Structural Transition.** As shown in Figure 8b, we observe close-packed and bcc crystalline structures, respectively, in the wettest and driest investigated foams. This is consistent with the predicted variation of interfacial energy with liquid fraction (cf. Figure 7). The crossover at  $\epsilon^{**} \cong 0.07$  is also in good agreement with  $\epsilon^* = 0.063$ , the value predicted by energy minimization. However, comparing the energies of fcc and bcc structures is not sufficient to interpret the observed transition: Since thermal fluctuations are negligible in our samples, a transition can only occur if no energy barrier needs to be overcome. Such a mechanically unstable situation may arise if at least one of the elastic constants goes to zero, since then there is no restoring force driving the crystal back to its initial equilibrium structure. The vanishing of a shear modulus in fcc foam has been predicted to occur for a liquid fraction much smaller than  $\epsilon^*$ .<sup>29</sup> However, Figure 8b does not provide any evidence for metastable fcc foam at liquid fractions below 0.05. Grain boundaries, sample boundaries, and internal strains in the foam may have a considerable influence on the stability of the bubble packing.

Figure 8b shows that fcc and bcc structures *coexist* in our samples in the range  $0.05 < \epsilon < 0.08$ . Let us recall that, in equilibrium, the osmotic pressure must be constant throughout the foam, if gravity is neglected. In view of the numerical simulation data shown in Figure 9, this means that, in the bcc crystallites, the liquid content is typically 20% smaller than in the coexisting fcc crystallites. This feature shows that, even in highly monodisperse foams, there can be significant heterogeneities of the liquid content, correlated to heterogeneities of the structure. Moreover, the simulation data shown in Figure 7 suggest that the interfacial energy density of foam containing a mixture of fcc and bcc domains can be lower than the one of a monodomain foam for liquid fractions close to  $\epsilon^{**}$ . Note that, in the foams studied here, entropic effects are insignificant so that the energy rather than the free energy is minimized to determine the equilibrium structure. Using the common tangent construction, well-known in the context of thermodynamics of mixtures,<sup>30</sup> we find that coexisting fcc and bcc domains are of lower energy than either fcc or bcc monodomains in the range  $\epsilon^* \pm 0.015$ . The precision of this result is limited because of the weak curvature of the energy curves close to  $\epsilon^*$ . Therefore, the predicted range of coexistence is in agreement with the experimental data of Figure 8b. To conclude, the reported features of the transition

(23) Kern, N.; Weaire, D. *Philos. Mag.* **2003**, *83* (26), 2973–2987.

(24) <http://www.maths.tcd.ie/~simoncox/Foamarchive/gaindexalp.html>.

(25) Koehler, S. A.; Hilgenfeldt, S.; Stone, H. A. *Langmuir* **2000**, *16*, 6327–6341.

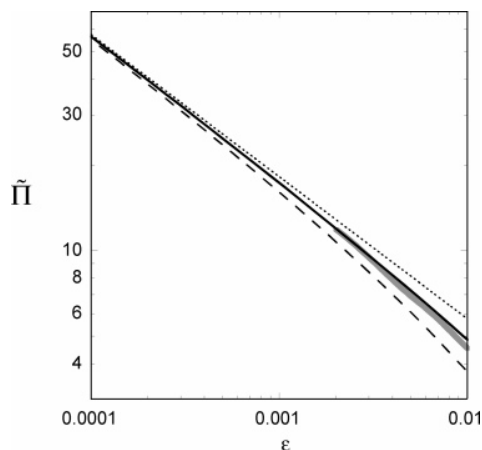
(26) Kraynik, A. M.; Reinelt, D. A.; Swol, F. v. *Phys. Rev. E* **2003**, *67* (3), 031403–11.

(27) Weaire, D.; Hutzler, S. *Philos. Mag.* **2003**, *83* (23), 2747–2760.

(28) Lacasse, M. D.; Grest, G. S.; Levine, D.; Mason, T. G.; Weitz, D. A. *Phys. Rev. Lett.* **1996**, *76* (18), 3448–3451.

(29) Kraynik, A. personal communication, 2007.

(30) Jones, R. *Soft Condensed Matter*; Oxford University Press: New York, 2002.



**Figure 12.** Reduced osmotic pressure of Kelvin foam as a function of liquid fraction close to the dry limit. The thick gray line represents our numerical simulation, the dotted line is the asymptotic law eq 11, the dashed line is Princen's approximation eq 12, and the full black line corresponds to eq 13 with  $c$  corresponding to the Kelvin structure.

suggest that foams spontaneously take on the structure of lowest interfacial energy, despite the absence of significant thermal fluctuations that could help to overcome energy barriers trapping the structure in a metastable state. It would therefore be of great interest to identify efficient nonthermal mechanisms for changing foam structures.

**6.2. Osmotic Pressure in the Wet Limit.** As seen in Figure 9, the osmotic pressures either measured experimentally or obtained in our numerical simulations or predicted by the model based on effective bubble interactions potentials (eq 14) are all in good agreement. However, for  $\epsilon < 0.1$ , this model no longer predicts the osmotic pressure correctly (cf. Figure 9). If this model is used to predict osmotic pressure of a monodisperse disordered foam or emulsion, analogous good agreement is obtained with experimental data for  $\epsilon_{\text{eff}} > 0.15$ .<sup>5</sup> Further work will have to tell whether more accurate expressions of the interaction potentials can extend the regime of validity of the model. In bcc foams, second-neighbor interactions arise whose description in terms of an effective potential requires a nontrivial extension of the present theory.

**6.3. Osmotic Pressure in the Dry Limit.** For liquid volume fractions down to 0.005, our experimental osmotic pressure data progressively approach the asymptotic scaling solution eq 11 (cf. Figure 9). Figure 12 shows an expanded view of the dry limit where we were not able to perform experiments, but where our simulation data are available. For  $\epsilon < 0.01$ , the simulated pressure closely follows the prediction eq 13, which differs from both the asymptotic law and Princen's prediction. For such small but finite liquid fractions, the  $(c\epsilon)^{1/2}$  term in eq 13 is negligible. Thus, the leading correction to the asymptotic law  $\bar{\Pi} \propto \epsilon^{-1/2}$  is independent of  $\epsilon$ . Physically, it can be interpreted as the difference between the gas pressures inside the bubbles and outside the foam, which is indeed on the order of  $\gamma/R$ .

Furthermore, we note that all three of these theoretical predictions converge for  $\epsilon$  on the order of  $10^{-4}$ . Since, for such extremely small values of  $\epsilon$ , the disjoining pressure in the films is coupled to the osmotic pressure,<sup>31</sup> none of them can provide an accurate description of experimental data even in the extremely dry limit.

**6.4. Effect of Bubble Or Droplet Size.** We now compare the osmotic pressure of foams and emulsions whose bubble or droplet sizes widely differ. The monodisperse emulsions are reported to

be disordered in contrast to our polycrystalline monodisperse foam. However, as mentioned in section 5.2, the Plateau border lengths per bubble for these two structures are very close for continuous-phase volume fractions approaching zero. This argument suggests that the difference in structure should not lead to a significant difference in reduced osmotic pressure. The experimental data do not agree with this prediction: For  $\epsilon = 0.03$ , the smallest value for which such osmotic pressure data are available,  $\bar{\Pi}$  for a monodisperse emulsion is twice as large as that we find in our foams. This makes us reconsider the scaling with bubble or droplet size, since our bubbles are 2 orders of magnitude larger than the droplets in the mentioned emulsion. The scaling  $\bar{\Pi} \propto 1/R$  is justified only for bubbles and liquid fractions large enough that the liquid contained in the films can be neglected in comparison to the liquid in the Plateau borders. Only in this case does the interplay between disjoining pressure in the films and capillary pressure in the Plateau borders not need to be considered. The introduction of the effective continuous-phase volume fraction as described above is an approximate way to take this effect into account. However, the experimental results suggest that, even though this correction reduces the difference between the  $\bar{\Pi}$  data for submicrometer-sized droplets and submillimeter-sized bubbles, a significant discrepancy remains. Therefore, the comparison of our data with previous osmotic pressure measurements for highly concentrated emulsions with submicrometer-sized droplets provides the opportunity to test future models of the coupling between the disjoining pressure in the liquid films, the capillary pressure in the Plateau borders, and the macroscopic osmotic pressure.<sup>31</sup> An investigation of this feature is beyond the scope of the present paper. The osmotic pressure for the polydisperse emulsion shown in Figure 10 is close to our data for foams. This is consistent with the fact that the average droplet size is 2 orders of magnitude larger than in the previously discussed monodisperse emulsions.

## 7. Conclusion

In this paper, we present the first quantitative experimental study of osmotic pressure and structure in monodisperse ordered foams as a function of liquid fraction. We report quantitative observations of the transition from fcc to bcc structure as the liquid fraction decreases, and we show that it occurs close to the crossover between the interfacial energies of these structures. We also present numerical simulation data for the osmotic pressure which are in good agreement with our experimental findings. Close to the wet limit, we validate a previous theory where the interactions between neighboring bubbles are represented by an anharmonic potential, and we identify the limits of validity for this model. In the dry limit, we show that the asymptotic power law overestimates the osmotic pressure and that an approximate correction proposed in the literature improves the agreement. Moreover, we propose a unified empirical law that applies to dry as well as wet 3D monodispersed ordered foams. We expect that the present work will be useful as a basis of future studies relating osmotic pressure in foams to their mechanical behavior as well as to the physicochemical properties of thin liquid films.

**Acknowledgment.** We would like to thank Andy Kraynick and Denis Weaire for stimulating discussions. Denis Weaire pointed out to us that the common tangent construction may be applied to Figure 7. We also thank Rémi Lespiat for carrying out preliminary experiments and David Hautemayou for his technical help. This work was supported by the MENRT and by the CNRS.

(31) Buzza, D. M. A.; Cates, M. E. *Langmuir* **1993**, *9* (9), 2264–2269.

## 4 Conclusion et perspective

Nous avons réalisé la première étude quantitative de la pression osmotique d'une mousse monodisperse ordonnée en fonction de la fraction liquide. Nous avons également quantitativement analysé pour la première fois la transition structurale de c.f.c. à c.c. avec la diminution de la fraction liquide. Le mécanisme reste néanmoins à être élucidé compte tenu que la mousse étudiée n'est pas un système colloïdal soumis à l'agitation thermique. Une explication probable est la présence de défauts dans la mousse tels que les dislocations, autorisant une transition de structure et donc un franchissement des barrières énergétiques en fournissant de l'énergie élastique. Une identification plus approfondie de ce phénomène contribuera à la création de mousses stimulables aux propriétés structurales bien spécifiques.

## Chapitre VI

# Vers des dispersions monodisperses micrométriques stables

Nous souhaitons réaliser des bulles et des gouttes monodisperses micrométriques et submicrométriques par un processus de rétrécissement de bulles. Ce chapitre explore le potentiel de cette méthode par une analyse théorique et des expériences.

## 1 Introduction

La physique et la physico-chimie des suspensions de bulles et de gouttes en milieu liquide sont des thèmes de recherche très actifs, autour desquelles de nombreuses applications se développent. Dans un liquide, les bulles possèdent un grand pouvoir de diffusion acoustique en raison de leur compressibilité [144, 175] ; l'imagerie médicale utilise des microbulles de la taille d'un globule rouge comme agent de contraste ultrasonore [176, 177]. Dans le domaine biomédical, elles apparaissent comme des outils peu invasifs pour la vectorisation de molécules spécifiques greffées à leur surface. Ainsi, des diagnostics de tumeurs ou des traitements très ciblés sont possibles par une rupture contrôlée de l'interface fonctionnalisée, induite par des ondes ultrasonores [178, 179]. Les nanobulles sont utilisées pour l'enrichissement en gaz de milieux liquides en raison de leur pression interne élevée, ou pour des opérations de purification par l'ozone grâce à leur grande surface spécifique. Le nettoyage de surfaces par des ultrasons a probablement pour origine l'implosion de bulles générées par cavitation [180] ; phénomène d'ailleurs utilisé par des crevettes pour assommer leurs proies [143, 175]. Quant à l'utilisation de gouttes, on peut citer : les cosmétiques, l'encapsulation de principes actifs, la culture cellulaire [181], le transport de dioxygène [182], l'imagerie par fluorescence [183]. Les applications les plus prometteuses se situent dans le domaine colloïdal, mais le peu de maîtrise de la taille des objets est souvent un facteur limitant. La réalisation de gouttes et de bulles monodisperses micrométriques et submicrométriques ouvre de nombreuses perspectives comme un meilleur contrôle dans la libération de médicaments, une meilleure résolution en imagerie ultrasonore [184, 185], ou la création de nouveaux matériaux aux propriétés optiques particulières [186–190].

Les techniques de fabrication de gouttes ou de bulles décrites dans la littérature permettent de créer des objets de taille submicrométrique, mais ces dispersions sont généralement polydisperses. Il y a par exemple l'utilisation d'une membrane poreuse [191], d'un laser pour nucléer des bulles dans un gel [192], d'une solution sursaturée en gaz pour la nucléation de nanobulles<sup>1</sup> [196, 197], et plus classiquement le recours à un cisaillement ou une sonication [183, 198, 199]. La génération d'objets hautement monodisperses est possible par l'utilisation de techniques microfluidiques basées sur le principe du *flow-focusing* [149, 153, 185], mais la contre-partie est un diamètre minimum limité à environ 2  $\mu\text{m}$ . Pour les émulsions, cette limitation est contournée par des stratégies hydrodynamiques. Tan *et al.* récupèrent et concentrent des gouttes parasites monodisperses de l'ordre de 100 nm, issues de la formation de gouttes micrométriques [200, 201]. Lee *et al.* se focalisent sur la compétition entre la dynamique d'adsorption du tensio-actif et le temps caractéristique d'écoulement [202]. D'autres équipes fabriquent des canaux submicrométriques pour la circulation des fluides [203]. Pour les bulles, le facteur limitant est avant tout leur stabilisation. En effet, une bulle se dissout en raison de deux phénomènes : la diffusion du gaz dans le liquide et la pression de Laplace due à la tension interfaciale. Par exemple, une bulle d'air micrométrique dans de l'eau pure dégazée disparaît en moins d'une seconde [204]. De plus, un mûrissement conduit à une augmentation de la polydispersité [205]. Afin de s'opposer à la dissolution des bulles, on peut rigidifier les interfaces avec du tensio-actif cristallisable [206] ou des phospholipides [184, 185, 207–210]. Malgré toutes ces recherches, le problème de la fabrication de dispersions de bulles monodisperses et submicrométriques reste toujours un problème non résolu.

Dans ce contexte, nous explorons la possibilité d'étendre la gamme de tailles accessibles par

1. Des nanobulles sous la forme de calotte sphérique apparaissent spontanément sur des surfaces hydrophobes et demeurent très stables [193–195].

la microfluidique. Nous proposons pour cela un rétrécissement contrôlé de bulles, en utilisant un mélange de gaz solubles et insolubles dans la phase liquide. À partir d'une analyse théorique et d'expériences, nous identifions les paramètres pertinents pour les futures réalisations de nanobulles ou de nanogouttes monodisperses.

## 2 Modélisation

L'évolution d'une bulle dans un liquide a été décrite par Epstein et Plesset en 1950, en considérant un transport diffusif du gaz [204]. Ces prédictions ont été vérifiées expérimentalement par Duncan et Needham [211]. De nombreux auteurs s'inspirent du calcul de Epstein et Plesset pour décrire des configurations particulières, on peut citer : la bulle colloïdale [212], l'influence de la perméabilité d'une couche de phospholipides [207], l'effet d'une paroi [213], ou celui de la viscoélasticité interfaciale [214]. En 1998, Kabalnov *et al.* ont considéré une bulle constituée de deux gaz, dont l'un a la particularité d'être peu soluble en phase liquide et de pouvoir se condenser en raison d'une faible pression de vapeur saturante [215].

Nous développons notre modélisation en trois étapes. D'abord, nous considérons qu'un des deux gaz initialement présents dans la bulle est totalement insoluble. En adaptant les calculs de Webster et Cates pour les émulsions [216] au cas des bulles, nous déterminons le dosage de gaz insoluble nécessaire pour obtenir une taille de bulle donnée. De plus, nous pouvons remonter à la pression de vapeur saturante minimum de l'espèce insoluble qui est nécessaire pour éviter sa condensation. La deuxième étape consiste à étudier analytiquement l'évolution d'une bulle en prenant en compte la solubilité finie des deux espèces de gaz. Pour cette analyse, nous considérons que les échelles de temps sur lesquelles les deux espèces s'équilibrent entre la phase continue et la bulle se distinguent fortement. Une troisième étape vise à modéliser le problème dans toute sa complexité. Nous prenons en compte qu'il existe dès le départ une légère polydispersité des bulles, et nous déterminons comment celle-ci s'accroît au cours du mûrissement. Ce travail nécessite des simulations numériques, dont nous présentons quelques premiers résultats. Ces deux dernières étapes seront abordées en tant que discussion dans la dernière partie de ce chapitre (p. 128).

### 2.a Modèle idéal

Nous reprenons l'approche utilisée par Webster et Cates dans leur étude théorique sur la stabilisation d'une émulsion diluée par une espèce insoluble dans la phase continue [216]. À partir de la thermodynamique proche de l'équilibre [217, 218], nous décrivons l'évolution et la stabilité d'une suspension diluée de bulles composées d'un mélange de deux gaz parfaits, l'un soluble et l'autre insoluble dans la phase continue. Ces deux gaz sont respectivement nommés  $\alpha$  et  $\beta$ . Toutes les bulles sont supposées contenir le même nombre  $\eta$  de molécules  $\beta$ .

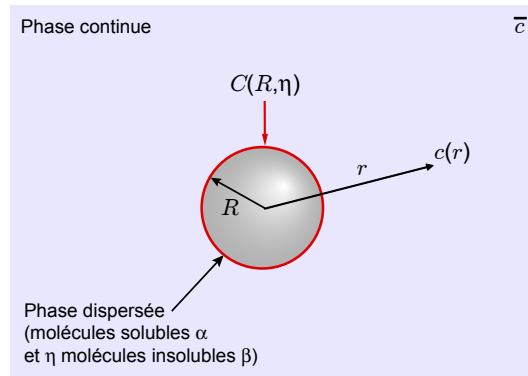
Le problème se réduit en première approximation à l'étude d'une bulle de rayon  $R$  dans un liquide (**Figure VI.1**). On suppose que la bulle échange du gaz avec son environnement par un processus purement diffusif<sup>2</sup>. Le temps de diffusion ( $\sim 0,01$  s) est bien plus grand

2. Les phénomènes convectifs sont négligés. La vitesse de l'interface gaz/liquide (lors du dégonflement de la bulle, par exemple) est négligeable dans le transport de matière, compte tenu que le profil de diffusion autour d'une bulle de  $100 \mu\text{m}$  est pleinement établi en moins d'une seconde ( $t = R^2/D$  avec  $D = 10^{-9} - 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$ ) [204, 207, 211]. Quant au transport convectif associé au mouvement du liquide, il est d'autant plus négligeable que la bulle est petite ; la poussée d'Archimède devient faible et le liquide est considéré comme immobile dans le référentiel de la bulle. À noter que pour des tailles inférieures au micromètre, le mouvement



que le temps de mise en équilibre à l'échelle des molécules (inférieur à la nanoseconde [217]). La bulle et son voisinage immédiat sont alors considérés en équilibre local à chaque instant  $t$ ; les grandeurs physiques macroscopiques sont définies à chaque instant. L'évolution du système vers son équilibre global est une succession d'états d'équilibre local. De plus, l'interface gaz/liquide est supposée totalement perméable au transfert des molécules solubles, et sans viscosité interfaciale. La phase continue constitue une solution idéale et diluée. À partir de ces hypothèses, nous déterminons successivement : l'équilibre local d'une bulle avec son environnement, l'évolution de  $R$  sous l'effet d'un transfert des molécules  $\alpha$ , et l'équilibre de l'ensemble du système. Enfin, nous discutons des modifications dans la description lorsque plusieurs bulles sont présentes.

**Figure VI.1 – Illustration du système, avec  $C(R, \eta)$  la concentration en molécules solubles à l'interface bulle/liquide,  $c(r)$  la concentration en gaz dissous à une distance  $r$  du centre de la bulle, et  $\bar{c}$  la concentration moyenne en gaz dissous dans la phase continue.**



### • Équilibre local d'une bulle

Nous allons étudier l'équilibre local à l'interface entre la bulle et son environnement, dans le but d'établir le profil de concentration. Pour cela, nous utilisons les potentiels chimiques de l'espèce soluble  $\alpha$  dans la bulle et dans le liquide. Le potentiel chimique en phase gazeuse  $\mu_\alpha^g$  des molécules solubles a pour expression :

$$\mu_\alpha^g(T, P_\alpha) = \mu_\alpha^{g0}(T, P_0) + kT \ln \left( \frac{P_\alpha}{P_0} \right) \quad (\text{VI.1})$$

où  $\mu_\alpha^{g0}(T, P_0)$  est le potentiel chimique du gaz pur  $\alpha$  à la pression de référence  $P_0$ ,  $P_\alpha$  sa pression partielle dans la bulle,  $k$  la constante de Boltzmann, et  $T$  la température. À noter que l'éq. (VI.1) est la seule différence de description entre une bulle et une goutte ; l'expression associée à cette dernière est présentée en **Annexe D**. La suite du calcul se poursuit d'une manière analogue dans les deux cas. Au voisinage immédiat de la bulle, des molécules  $\alpha$  sont dissoutes dans la phase continue à une concentration  $C(R, \eta)$ . Ainsi, l'expression du potentiel chimique de ces molécules en phase liquide  $\mu_\alpha^l(T, C(R, \eta))$  est la suivante :

$$\mu_\alpha^l(T, C(R, \eta)) = \psi(T, P_0) + kT \ln(C(R, \eta)) \quad (\text{VI.2})$$

où  $\psi(T, P_0)$  est une fonction de référence traduisant l'interaction des molécules de soluté  $\alpha$  avec les molécules de solvant ; les interactions entre les molécules de soluté étant négligées. L'espèce  $\alpha$  est en équilibre local à l'interface gaz/liquide ; il y a donc égalité des potentiels chimiques de  $\alpha$  en phase gaz et liquide  $\mu_\alpha^g(T, P_\alpha) = \mu_\alpha^l(T, C(R, \eta))$ , c'est-à-dire :

Brownien de la bulle est susceptible d'accélérer le transfert de matière [219].

$$\mu_{\alpha}^{g0}(T, P_0) + kT \ln \left( \frac{P_{\alpha}}{P_0} \right) = \psi(T, P_0) + kT \ln(C(R, \eta)) \quad (\text{VI.3})$$

La pression de la bulle  $P_{bulle}$  est la somme des pressions partielles des deux gaz, soit  $P_{bulle} = P_{\alpha} + P_{\beta}$ . On obtient une expression de  $P_{\alpha}$  en utilisant la loi de Laplace pour  $P_{bulle}$  :

$$P_{\alpha} = P_0 + \frac{2\sigma}{R} - P_{\beta} = P_0 + \frac{2\sigma}{R} - \frac{\eta kT}{(4/3)\pi R^3} \quad (\text{VI.4})$$

Enfin, en injectant l'éq. (VI.4) dans l'éq. (VI.3), on a accès à l'expression de la concentration en gaz dissous au voisinage de la bulle :

$$C(R, \eta) = C_0 \left[ 1 + \frac{1}{P_0} \left( \frac{2\sigma}{R} - \frac{\eta kT}{(4/3)\pi R^3} \right) \right] \quad (\text{VI.5})$$

où  $C_0 = \exp[(\mu_{\alpha}^{g0}(T, P_0) - \psi(T, P_0))/(kT)]$  est défini comme la concentration de référence en molécules  $\alpha$  dissoutes dans la phase continue, en équilibre avec une atmosphère gazeuse  $\alpha$  pure à la pression de référence  $P_0$ . L'éq. (VI.5) traduit donc l'équilibre local de la bulle avec son environnement. Elle s'apparente à la loi d'Henry (solubilité des gaz), la constante d'Henry étant  $P_0/C_0$ . Cette équation intervient dans l'établissement de l'expression de l'évolution temporelle d'une bulle.

**Remarque:** L'équation décrivant l'équilibre global entre une bulle (composée de gaz soluble et insoluble) et une phase continue (de saturation en gaz donnée) peut être directement obtenue à partir de l'éq. (VI.5). À l'équilibre, le transport de matière est achevé, la concentration en gaz dissous est identique en tout point du liquide; elle est égale à la concentration moyenne  $\bar{c}$ . Nous avons donc l'égalité  $C(R, \eta) = \bar{c}$ , qui mène à l'éq. (VI.15), et dont la résolution donne le rayon d'équilibre d'une bulle selon la composition en gaz de la phase continue.

## ● Évolution du rayon d'une bulle

L'évolution temporelle d'une bulle est directement reliée à la variation du nombre de molécules solubles  $\eta_{\alpha}$  en son sein, qui se traduit par l'équation de conservation :

$$\frac{d\eta_{\alpha}}{dt} = -4\pi R^2 j_{\alpha} \quad (\text{VI.6})$$

où  $j_{\alpha}$  est la densité de flux des molécules  $\alpha$  à l'interface gaz/liquide. Son expression est donnée par la première loi de Fick :  $j_{\alpha} = -D(\partial c(r)/\partial r)$ , avec  $D$  le coefficient de diffusion de  $\alpha$  en phase continue et  $c(r)$  la concentration en gaz dissous à une distance  $r$  du centre de la bulle (voir **Figure VI.1**).  $\eta_{\alpha}$  est donné par la loi des gaz parfaits, et en utilisant l'expression (VI.4), on a :

$$\eta_{\alpha} = \frac{P_0 4/3\pi R^3 + 8/3\sigma\pi R^2 - \eta kT}{kT} \quad (\text{VI.7})$$

Ensuite, en dérivant l'éq. (VI.7) par rapport au temps, on a :

$$\frac{d\eta_{\alpha}}{dt} = \frac{4\pi R^2}{kT} \left( P_0 + \frac{4}{3} \frac{\sigma}{R} \right) \frac{dR}{dt} \quad (\text{VI.8})$$

Ainsi, il apparaît une expression de  $dR/dt$  en substituant l'éq. (VI.8) dans l'éq. (VI.6) :

$$\frac{dR}{dt} = \frac{DkT}{P_0 + (4/3)\sigma/R} \left( \frac{\partial c}{\partial r} \right)_R \quad (\text{VI.9})$$

L'expression finale de  $dR/dt$  nécessite la connaissance du profil de concentration  $c(r)$ . Ce profil est obtenu par la résolution de l'équation de diffusion en considérant un régime quasi-stationnaire<sup>3</sup> (éq. (VI.10)), avec pour conditions aux limites  $c(R) = C(R, \eta)$  et  $c(\infty) = \bar{c}$  :

$$\frac{\partial c(r)}{\partial t} = D\Delta c(r) \approx 0 \quad (\text{VI.10})$$

En coordonnées sphériques, le profil  $c(r)$  et sa dérivée  $(\partial c(r)/\partial r)_R$  sont donnés respectivement par les éq. (VI.11) et (VI.12) :

$$c(r) = \left( \frac{C(R, \eta) - \bar{c}}{r} \right) R + \bar{c} \quad (\text{VI.11})$$

$$\left( \frac{\partial c(r)}{\partial r} \right)_R = \frac{\bar{c} - C(R, \eta)}{R} \quad (\text{VI.12})$$

Nous introduisons comme Webster et Cates [216], le paramètre de saturation  $\varepsilon$  :

$$\varepsilon \equiv \frac{\bar{c} - C_0}{C_0} \quad (\text{VI.13})$$

Selon son signe, différents états de saturation de la phase continue en gaz soluble se présentent :  $\varepsilon > 0$  pour une sursaturation ;  $\varepsilon = 0$  pour une saturation (loi d'Henry) ; et  $-1 < \varepsilon < 0$  pour une sous-saturation. Ainsi, nous obtenons une expression finale de  $dR/dt$ , en injectant l'éq. (VI.5) dans l'éq. (VI.12), puis en utilisant les éq. (VI.9) et (VI.13) :

$$\frac{dR}{dt} = \frac{DkTC_0}{R(P_0 + (4/3)\sigma/R)} \left[ \varepsilon + \frac{1}{P_0} \left( \frac{\eta kT}{(4/3)\pi R^3} - \frac{2\sigma}{R} \right) \right] \quad (\text{VI.14})$$

Comme le montre cette équation, l'évolution d'une bulle peut être interprétée comme une compétition entre 3 termes de pression :

- la pression de Laplace  $\Pi_L = -2\sigma/R$ , contribuant au dégonflement de la bulle ;
- la pression osmotique  $\Pi_{osm} = 3\eta kT/(4\pi R^3)$ , s'opposant à la fuite de l'espèce soluble hors de la bulle<sup>4</sup> ;
- la pression  $\varepsilon P_0$  liée à la saturation du liquide en gaz  $\alpha$ , contribuant au dégonflement pour  $\varepsilon < 0$ .

Une bulle évolue différemment, suivant que  $\varepsilon > 0$  ou  $\varepsilon < 0$ , comme l'illustre la **Figure VI.2**.

3. Cette approximation reste raisonnable, car le profil de concentration en gaz est pleinement établi autour de la bulle généralement en moins d'une seconde [207, 215].

4. L'expression de  $\Pi_{osm}$  n'est autre que la loi de van't Hoff de la forme  $\Pi_{osm} = kT(c_{in} - c_{ext})$ , avec  $c_{in}$  et  $c_{ext}$  les concentrations en *soluté* de part et autre de la membrane semi-perméable (l'interface gaz-liquide).

### ● Rayon d'équilibre d'une bulle

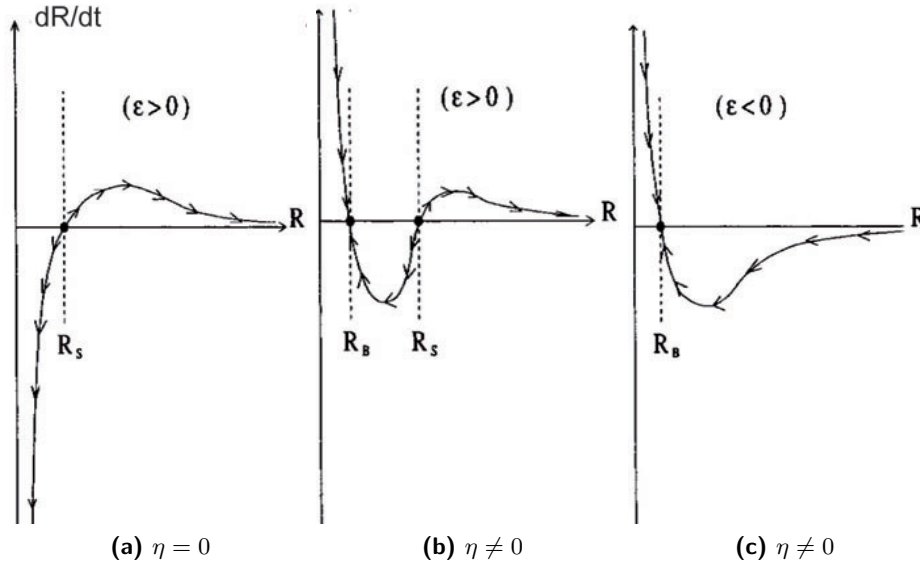
À l'équilibre thermodynamique, on a  $dR/dt = 0$  : le rayon d'équilibre d'une bulle contenant  $\eta$  molécules insolubles et baignant dans un liquide chargé en molécules solubles à la saturation  $\varepsilon$ , est obtenu en résolvant l'équation suivante :

$$\varepsilon P_0 - \frac{2\sigma}{R} + \frac{\eta kT}{(4/3)\pi R^3} = 0 \quad (\text{VI.15})$$

La résolution de l'éq. (VI.15) est aisée lorsque  $\varepsilon \simeq 0$ . Pour  $\varepsilon \gtrsim 0$ , il y a 2 rayons d'équilibres  $R_S$  et  $R_B$  respectivement instable et stable, et tels que  $R_S > R_B$ . Et pour  $\varepsilon \lesssim 0$ , il y a un unique rayon stable  $R_B$ . Leurs expressions sont les suivantes :

$$R_S \approx \frac{2\sigma}{\varepsilon P_0} \quad \text{pour } \varepsilon > 0 \quad (\text{VI.16})$$

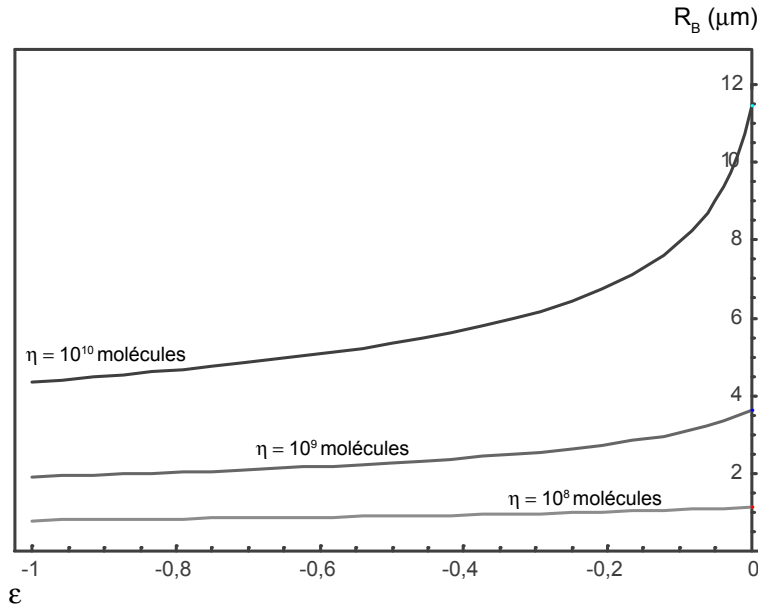
$$R_B \approx \left( \frac{3\eta kT}{8\pi\sigma} \right)^{1/2} \quad \text{pour } \varepsilon \simeq 0 \quad (\text{VI.17})$$



**Figure VI.2 – Évolution d'une bulle de rayon  $R$  pour  $\varepsilon \simeq 0$  (Webster et Cates [216]).**

$R_B$  et  $R_S$  sont respectivement les rayons d'équilibre stable et instable, les flèches donnent le sens d'évolution d'une bulle. (a) Une bulle sans molécules insolubles  $\eta = 0$ , dans une solution sursaturée en molécules solubles  $\varepsilon > 0$ , disparaît si son rayon  $R < R_S$  et grossit si  $R > R_S$ . (b) La présence de molécules insolubles ( $\eta \neq 0$ ) s'oppose à la disparition d'une bulle dans une solution sursaturée ( $\varepsilon > 0$ ). Pour  $R < R_B$  la bulle croît (la pression osmotique domine), pour  $R_B < R < R_S$  la bulle rétrécit (la pression de Laplace domine), et pour  $R > R_S$  la bulle croît. (c) Pour  $\eta \neq 0$ , une bulle dans une solution sous-saturée ( $\varepsilon < 0$ ) a un rayon d'équilibre  $R_B$ .

Comme l'illustre la **Figure VI.2**, selon les conditions considérées, une bulle de rayon  $R$  évolue vers son rayon d'équilibre  $R_B$ , grossit, ou disparaît. Par la suite, nous nous intéressons uniquement au cas  $-1 < \varepsilon \ll 0$ , pour lequel une bulle évolue vers une taille d'équilibre bien définie  $R_B$ . L'influence des paramètres  $\eta$  et  $\varepsilon$  sur cette dernière est donnée par la résolution en  $R$  de l'éq. (VI.15) à l'aide du logiciel *Mathematica*. Les résultats sont présentés en **Figure VI.3**.



**Figure VI.3** – Rayon d'équilibre prédite par l'éq. (VI.15) en fonction du paramètre de saturation  $\varepsilon$ , pour  $\eta$  molécules insolubles dans une bulle ( $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $\sigma = 37,5 \text{ mN/m}$  et  $P_0 = P_{atm} = 101\,325 \text{ Pa}$ ).

Comme le montre la **Figure VI.3**, plus  $\eta$  est faible et plus la bulle est petite. On note également l'évolution de  $R_B$  en fonction de la sous-saturation  $\varepsilon$ , qui s'atténue à mesure que  $\eta$  diminue, jusqu'à devenir quasiment nulle pour  $\eta \simeq 10^8$ . En effet, lorsque le rayon est inférieur au micromètre, les termes de l'éq. (VI.15) liés à la pression de Laplace et à la pression osmotique sont du même ordre de grandeur, voire supérieures en valeur absolue à  $\varepsilon P_0$ . En conclusion, la taille d'équilibre d'une bulle est entièrement déterminée par les paramètres  $\eta$  et  $\varepsilon$ .

### • Extension au système à plusieurs bulles

Nous discutons maintenant dans quelle mesure les considérations précédentes s'appliquent à un système comportant plusieurs bulles. Nous nous restreignons au cas  $\varepsilon \ll 0$  et pour lequel les bulles ont le même nombre  $\eta$  de molécules insolubles  $\beta$ , ces conditions correspondent à celles rencontrées lors de nos expériences. En premier lieu, un cas limite est à considérer, celui du liquide à bulles *infinitement* dilué. Les bulles sont indépendantes les unes des autres en raison de la saturation  $\varepsilon$  imposée par le réservoir de liquide. Une variation en taille des bulles s'accompagne d'un flux de molécules solubles  $\alpha$  insuffisant pour générer une évolution significative de  $\varepsilon$ , les bulles sont alors simplement décrites par les équations précédemment établies pour une seule bulle. Dans nos expériences, la concentration des bulles est telle que leur dégonflement modifie d'une manière significative la saturation  $\varepsilon$  de la phase continue. Les

bulles sont couplées les unes aux autres par l'intermédiaire de l'état de saturation du liquide, qui lui-même influe sur les évolutions  $dR/dt$  des bulles (voir éq. (VI.14)). L'évolution du système est désormais décrite par  $i$  équations du type éq. (VI.14) et d'une équation couplant les bulles entre elles par l'intermédiaire de  $\varepsilon$ . Au final, l'équilibre des bulles est dicté par l'état de saturation final du liquide, directement relié à la proportion de bulles ; l'éq. (VI.15) reste l'unique description de l'équilibre d'un système composé de bulles monodisperses.

Enfin, dès qu'il y a une polydispersité, même toute petite, un disproportionnement (mûrissement d'Ostwald) accompagne généralement des systèmes tels que les mousses ou les émulsions. Sans espèce insoluble, les gros objets croissent en absorbant le contenu des petits. En présence de molécules insolubles, aucune forme de mûrissement ne peut être constatée tant que la condition  $\varepsilon < 0$  est respectée. Par contre lorsque  $\varepsilon > 0$ , des évolutions complexes peuvent se présenter. En effet, l'étude théorique de Webster et Cates sur des émulsions diluées contenant une espèce insoluble a montré qu'il peut apparaître un mûrissement immédiat ou une coexistence entre deux distributions de taille distinctes (gouttes monodisperses de taille  $R_B$  en présence de grosses gouttes) [216].

## 2.b Condensation du gaz insoluble

Le gaz insoluble  $\beta$  est maintenant considéré comme susceptible de se liquéfier. Le rétrécissement d'une bulle vers sa taille prédite par l'éq. (VI.15) peut entraîner une transition de phase gaz-liquide, si la pression partielle de  $\beta$  atteint la pression de vapeur saturante [176, 215, 220, 221]. Dans un cas simple, la condensation du gaz insoluble entraîne la fuite hors de la bulle du gaz soluble  $\alpha$  ; la bulle rétrécit jusqu'à se transformer en goutte composée uniquement de molécules  $\beta$ . Ainsi, le diamètre  $d_g$  d'une goutte constituée de  $\eta$  molécules insolubles est donné par la formule suivante :

$$d_g = 2 \left( \frac{3}{4\pi} \eta v_\beta \right)^{1/3} \quad (\text{VI.18})$$

où  $v_\beta$  est le volume moléculaire de  $\beta$ . Dans un cas plus complexe, où le gaz  $\alpha$  est également soluble dans la phase  $\beta$  à l'état liquide, le problème ne paraît pas évident.

## 2.c Conclusion

Nous avons modélisé le comportement d'une suspension diluée de bulles, chacune composée d'un gaz soluble et de  $\eta$  molécules insolubles dans le liquide. Nous nous sommes focalisés sur le cas d'une sous-saturation du liquide en gaz soluble ( $\varepsilon < 0$ ), que l'on retrouvera dans nos expériences. À l'équilibre thermodynamique traduite par l'éq. (VI.15), le modèle simplifié prédit une durée de vie des bulles infinie. Or, ceci n'est pas réaliste, car l'espèce supposée insoluble a toujours une solubilité finie et il existe toujours une polydispersité des bulles même faible. Néanmoins, les résultats de nos expériences montreront qu'il existe une échelle de temps sur laquelle le modèle idéal est valide.

# 3 Expériences

Nous présentons le système expérimental consacré au rétrécissement de bulles. Tout d'abord, nous décrivons les différents gaz retenus pour la création de microbulles et microgouttes. Ensuite, nous exposons les deux dispositifs expérimentaux utilisés, puis le protocole expérimental.

### 3.a Mélange de gaz soluble et insoluble

Dans nos conditions expérimentales, les gaz utilisés doivent être non toxiques, non corrosifs, et non inflammables. De plus, l'opération de rétrécissement des bulles nécessite d'une part un gaz très soluble en phase aqueuse afin d'obtenir rapidement la taille finale souhaitée. Et d'une autre part, un gaz le plus insoluble possible pour stabiliser les microbulles ou microgouttes ainsi obtenues. Sur ces critères, nous avons retenu les gaz suivants :

- **Gaz soluble : le dioxyde de carbone**

Le dioxyde de carbone<sup>5</sup> est un gaz incolore, inodore, dont la proportion en volume dans l'atmosphère est de 0,037 %. Il intervient dans des réactions acido-basiques, ce qui en fait un gaz très soluble dans l'eau. À 25 °C, sa solubilité est de 0,76 L/L soit environ  $3 \cdot 10^{-2}$  mol/L [222]. Il existe des gaz encore plus solubles dans l'eau mais dangereux ; on peut citer l'ammoniac  $\text{NH}_3$ , le dioxyde de soufre  $\text{SO}_2$ , ou l'acétylène  $\text{C}_2\text{H}_2$  [223].

- **Gaz insoluble : les fluoroalcanes**

Les fluoroalcanes sont des molécules linéaires de formule brute  $\text{C}_n\text{F}_{2n+2}$ . Ces composés non polaires sont très peu solubles dans l'eau, et d'autant moins que la chaîne carbonée est grande. Mais la contre-partie est une pression de vapeur saturante d'autant plus faible (voir **Table VI.1**) ; les interactions intermoléculaires croissent et le gaz se liquéfie aisément, menant ainsi à la formation de gouttes. Un compromis doit être fait pour la création de microbulles.

Les molécules fluorées ont des applications dans le domaine des mousses pour limiter le mûrissement, mais ont d'abord été employées dans la stabilisation des émulsions. Suite au perfectionnement des formulations de tensio-actif pour limiter les coalescences, on s'est intéressé à la diminution du flux de molécules entre gouttes de tailles différentes (le disproportionnement) ; l'utilisation de molécules fluorées offre de bon résultats. Elles sont moins solubles en phase aqueuse d'environ un facteur 10 à nombre de carbone équivalent par rapport aux alcanes. [224–226]. Les émulsions à base de fluoroalcanes sont si stables, que leur distribution en taille ne varie pas pendant des semaines [227, 228]. Une autre propriété moins connue est leur capacité à solubiliser de grande quantité de gaz tel que le dioxygène (20 à 25 fois plus élevée par rapport à l'eau sous les mêmes conditions) ou le dioxyde de carbone [182]. Ainsi, leur utilisations apparaissent dans plusieurs domaines, par exemple : les *liquides transporteurs de gaz* ou *liquid breathing*, des agents anti-tumoral, la culture cellulaire, l'imagerie ultrasonore. Les recherches actuelles tentent d'en faire un substitut sanguin dans le domaine biomédical [182, 229]. Par ailleurs, ces molécules fluorées trouvent leur usage dans le dopage sportif, en augmentant le taux de dioxygène sans l'élévation de l'hématocrite [230, 231]. Ce grand potentiel de solubilisation prend son origine physique dans leur conformation spatiale particulière. Les liquides fluorés forment à l'échelle moléculaire de nombreuses cavités, où les molécules de gaz peuvent s'y loger ; à cela s'ajoute la présence probable d'interactions attractives [232–234].

5. Le dioxyde de carbone est fourni par la société *Air Liquide*, impuretés ( $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{C}_n\text{H}_n$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{H}_2$ ) < 50 ppm.

	C <sub>2</sub> F <sub>6</sub>	C <sub>3</sub> F <sub>8</sub>	C <sub>4</sub> F <sub>10</sub>	C <sub>5</sub> F <sub>12</sub>	C <sub>6</sub> F <sub>14</sub>	C <sub>7</sub> F <sub>16</sub>
<i>S</i> (mol/L)	5,71.10 <sup>-5</sup>		2,1.10 <sup>-5</sup>	4,0.10 <sup>-6</sup>	2,7.10 <sup>-7</sup>	3,1.10 <sup>-8</sup>
<i>P</i> <sub>sat</sub> (bar)	27,5	7,7	2,6	0,85	0,29	

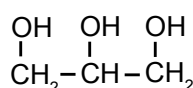
**Table VI.1 – Solubilité dans l'eau *S* et pression de vapeur saturante *P*<sub>sat</sub> à 25 °C [215, 225, 227, 235, 236].**

Dans la création de microbulles, nous utilisons le perfluoroéthane<sup>6</sup> C<sub>2</sub>F<sub>6</sub> en raison de sa pression de vapeur saturante élevée de 27,5 bar : une liquéfaction lors du rétrécissement des bulles est écartée<sup>7</sup>. Quant aux microgouttes, nous utilisons le perfluorohexane<sup>8</sup> C<sub>6</sub>F<sub>14</sub> en raison de sa très faible pression de vapeur saturante (0,29 bar), il se présente sous la forme d'un liquide volatil à température ambiante ; le rétrécissement de la bulle entraîne sa liquéfaction [176, 215].

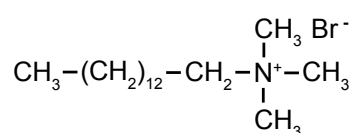
### 3.b Solution moussante : eau et glycérol

La solution moussante doit offrir à la fois une bonne solubilité du dioxyde de carbone et une protection des bulles contre la coalescence, tout en favorisant la stabilité des objets après rétrécissement par la réduction de la diffusion des molécules peu solubles.

La solution utilisée est un mélange d'eau purifiée (*Millipore Milli-Q filtration*) et de glycérol à 50 % en masse, auquel s'ajoute 9,36.10<sup>-3</sup> g/g de tensio-actif cationique TTAB (tetradecyltrimethylammonium bromide), et 6,24.10<sup>-6</sup> g/g de co-surfactant dodécanol. Les formules chimiques du glycérol et du tensio-actif TTAB sont présentées en **Figure VI.4**. À 22 °C, le pH est compris entre 4,6 et 4,9 ; la tension de surface, la masse volumique et la viscosité sont respectivement  $\sigma = 37,5$  mN/m, 1,135 g/cm<sup>3</sup> et 5 mPa.s [150]. Avant chaque expérience, la solution est dégazée suivant la procédure décrite à la **p. 122**.



(a) Glycérol



(b) TTAB

**Figure VI.4 – Formules semi-développées.**

#### ● Tension interfaciale

Les molécules fluorées abaissent la tension interfaciale de la solution moussante. Nous mesurons par la méthode de la *goutte pendante* la tension interfaciale entre la solution et du C<sub>6</sub>F<sub>14</sub> à l'état de vapeur, puis à l'état liquide. Les résultats sont donnés en **Table VI.2**. L'écart à la tension de surface de la solution moussante (37,5 mN/m) n'apparaît pas être significatif pour la suite. Quant au perfluoroéthane C<sub>2</sub>F<sub>6</sub>, compte tenu de sa taille, nous pensons que la

6. Le perfluoroéthane est fourni par la société *Air Liquide*, impuretés (HCl, CO, H<sub>2</sub>O, N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, Ar) < 28 ppm.

7. Par exemple, une bulle de 1 μm dans de l'eau a une pression interne de l'ordre de 2 bar.

8. Le perfluorohexane pure à 95 % est fourni par la société *ABCR*.



tension interfaciale associée doit être légèrement plus grande que celle en présence de vapeur de  $C_6F_{14}$ . Par conséquent, nous assimilerons la tension interfaciale à la tension de surface (37,5 mN/m) pour les calculs.

**Table VI.2 – Tension interfaciale entre la solution moussante et le perfluorohexane à 22 °C.**

Phase $C_6F_{14}$	Vapeur	Liquide
$\sigma$ (mN/m)	28	15,8 ± 0,3

### ● Paramètre de saturation $\varepsilon$

L'état de saturation en gaz de la solution moussante est caractérisé par le paramètre  $\varepsilon$ , défini précédemment par l'éq. (VI.13). Il y a autant de paramètres  $\varepsilon$  que de gaz présents dans le système. On doit donc déterminer la concentration moyenne  $\bar{c}$  du gaz dissous considéré dans la solution, et sa concentration  $C_0$  dans une solution moussante en équilibre avec une atmosphère de ce gaz pur à la pression de référence  $P_0$  (sa solubilité). Nous utilisons pour cela la loi d'Henry, qui relie la pression partielle  $P_i$  d'un gaz  $i$  à sa concentration  $c_i$  dans un liquide donné :

$$P_i = H_i(T)c_i \quad (\text{VI.19})$$

où  $H_i(T)$  est la constante d'Henry, dépendant de la température, de la nature du gaz et du liquide en présence. Étant donné que nous travaillons au contact de l'atmosphère ambiante, nous considérons la présence du diazote et le dioxygène (majoritaire dans l'air), ainsi que le dioxyde de carbone. Nous déduisons les constantes d'Henry des gaz  $N_2$ ,  $O_2$ , et  $CO_2$ , pour une solution à 562,7 g/L en glycérol (50 % en masse), à partir des données de Rischbieter *et al.* [237] pour une température de 30,05 °C proche de la nôtre ( $\simeq 25$  °C)<sup>9</sup> :

**Table VI.3 – Gaz présents dans l'atmosphère et constantes de Henry  $H$  à 30,05 °C pour une concentration en glycérol de 562,7 g/L [237].**

Gaz	$N_2$	$O_2$	$CO_2$	Autres
% atmosphère	78,084	20,946	0,037	0,933
$H$ (kPa.m <sup>3</sup> .mol <sup>-1</sup> )	434,32	172,37	5,349	

En utilisant l'éq. (VI.19) et la Table VI.3, nous obtenons les solubilités  $C_0$  de ces trois gaz pour une pression partielle  $P_0 = P_{atm} = 101\,325$  Pa (voir Table VI.4). Pour une solution non dégazée, en équilibre avec l'atmosphère, les différentes concentrations  $\bar{c}$  sont déduites pour  $P_0 = P_{atm}$  et en connaissant la composition de l'air. Pour une solution dégazée, le procédé de dégazage utilisé à température ambiante (voir p. 122) permet de descendre à une pression absolue de 0,19 bar. Ainsi à l'équilibre, les concentrations  $\bar{c}$  des gaz dissous s'obtiennent par le même biais que précédemment, mais avec  $P_0 = 0,19$  bar. Au final, nous déduisons les différentes valeurs du paramètre de saturation  $\varepsilon$  d'après l'éq. (VI.13). L'ensemble des valeurs sont reportées en Table VI.4.

Rappelons que la solution est d'autant plus sous-saturée en gaz considéré, lorsque  $\varepsilon$  tend vers -1. On voit donc que la solution moussante non dégazée est naturellement sous-saturée en  $CO_2$ , le gaz destiné à composer les bulles. Nous pensons toutefois qu'un dégazage est nécessaire pour la bonne marche des expériences ; le diazote et le dioxygène doivent être

9. D'autres données sur la solubilité de gaz dans des solutions aqueuses de glycérol sont également fournies dans les références [238–240].

**Table VI.4 – Gaz dissous dans la solution moussante dégazée ou non (pour 30,05 °C).**

	N <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>
$C_0$ (mol/L)	$2,33 \cdot 10^{-4}$	$5,88 \cdot 10^{-4}$	$1,89 \cdot 10^{-2}$
$\bar{c}$ non dégazée (mol/L)	$1,82 \cdot 10^{-4}$	$1,23 \cdot 10^{-4}$	$0,07 \cdot 10^{-4}$
$\bar{c}$ dégazée (mol/L)	$3,42 \cdot 10^{-5}$	$2,31 \cdot 10^{-5}$	$0,13 \cdot 10^{-5}$
$\varepsilon$ (non dégazée)	-0,22	-0,79	-0,99
$\varepsilon$ (dégazée)	-0,85	-0,96	-0,99

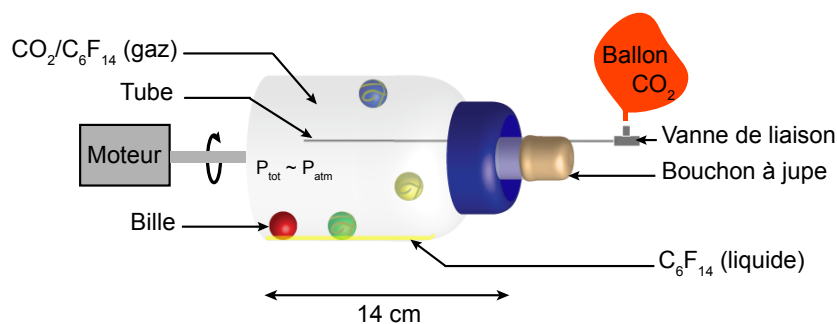
éliminés, comme il en sera discuté à la p. 136. De plus, l'autre intérêt de cette opération est d'être le plus proche possible des hypothèses utilisées dans la modélisation du problème, où deux espèces de gaz sont considérées.

### 3.c Montage expérimental : gouttes

Ce premier système expérimental est dédié à la création de microgouttes monodisperses, son atout majeur réside dans la simplicité de manipulation de quantité donnée de perfluorohexane C<sub>6</sub>F<sub>14</sub>. L'expérience se décompose en deux étapes : la préparation du mélange gazeux C<sub>6</sub>F<sub>14</sub>/CO<sub>2</sub> et la production de bulles monodisperses contenant une quantité choisie en C<sub>6</sub>F<sub>14</sub>.

#### ● Préparation du mélange gazeux C<sub>6</sub>F<sub>14</sub>/CO<sub>2</sub>

Une méthode pour créer un mélange gazeux de C<sub>6</sub>F<sub>14</sub>/CO<sub>2</sub> de fraction molaire  $x_{C_6F_{14}}$ , repose sur l'équilibre thermodynamique entre le perfluorohexane liquide et sa vapeur dans un volume fini. Pour ce faire, nous utilisons un récipient hermétique de 100 mL (**Figure VI.5**), purgé au préalable pendant 30 minutes par du dioxyde de carbone à un débit d'environ 450 mL/h. Près de 1 mL de perfluorohexane liquide y est ensuite injecté. Le récipient est ensuite mis en rotation par un moteur, et la présence de billes de verre centimétriques permet d'accélérer la saturation de la phase gaz en vapeur de perfluorohexane. Le mélange gazeux est ainsi brassé pendant environ 1 heure. La pression  $P_{tot}$  dans le récipient est proche de la pression atmosphérique  $P_{atm}$ . Le prélèvement du gaz s'effectue à l'équilibre thermodynamique avec une seringue de 20 mL en perçant un bouchon à jupe ; le départ de matière est compensé par un ballon de baudruche (non tendu) rempli de CO<sub>2</sub> et connecté à une vanne de liaison raccordée à un tube pénétrant dans le volume. Le système est ainsi prêt pour d'autres prélèvements.

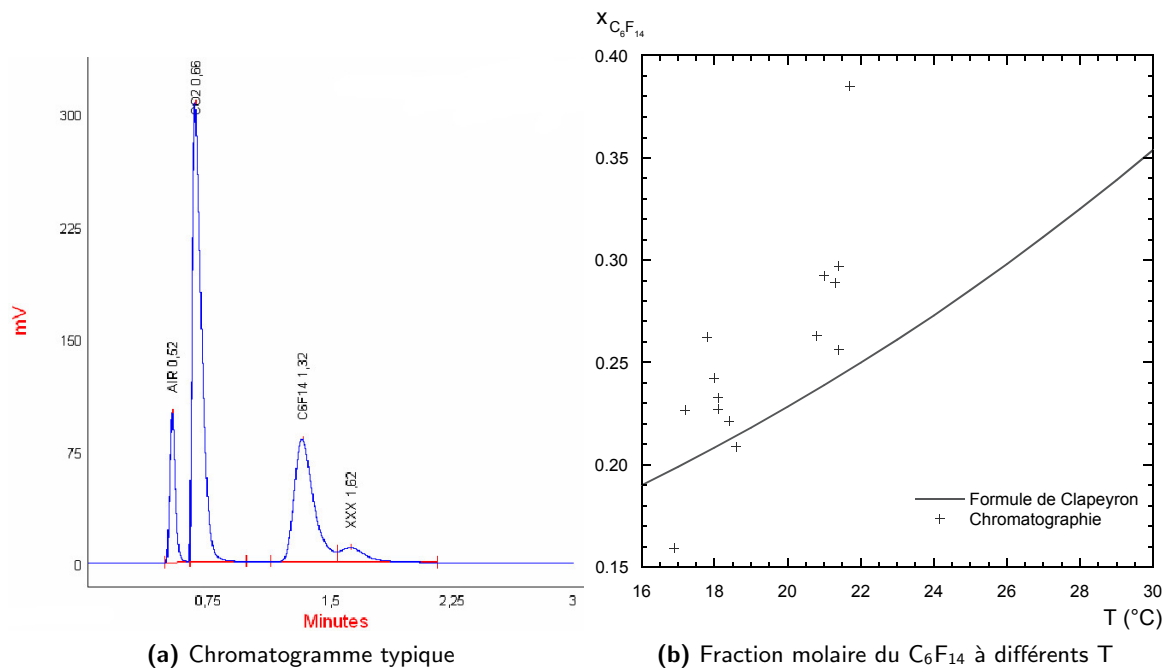


**Figure VI.5 – Dispositif pour l'obtention d'un mélange contrôlé de gaz CO<sub>2</sub>/C<sub>6</sub>F<sub>14</sub>.**

Dans le récipient et par conséquent dans la seringue de prélèvement, la fraction molaire en perfluorohexane gazeux  $x_{C_6F_{14}}$  est connue. En effet, à l'équilibre thermodynamique entre la phase liquide et la phase vapeur du  $C_6F_{14}$ , la pression partielle de la vapeur de perfluorohexane  $P_{C_6F_{14}}$  correspond à la pression de vapeur saturante, dépendant seulement de la température  $T$ , soit :  $P_{C_6F_{14}} = P_{C_6F_{14}}^{sat}(T)$ . De plus, dans l'approximation des gaz parfaits, la pression partielle du perfluorohexane  $P_{C_6F_{14}}$  dans un récipient de pression totale  $P_{tot}$  est donnée par la loi de Dalton :  $P_{C_6F_{14}} = x_{C_6F_{14}} P_{tot}$ . Ainsi, la fraction molaire en  $C_6F_{14}$  dans le mélange de gaz  $C_6F_{14}/CO_2$  à la température de prélèvement  $T_0$  et avec  $P_{tot} \approx P_{atm}$  est :

$$x_{C_6F_{14}}(T_0) \approx \frac{P_{C_6F_{14}}^{sat}(T_0)}{P_{atm}} \quad (VI.20)$$

Afin de vérifier le bon fonctionnement du système, nous avons effectué des mesures de chromatographie en phase gazeuse auprès de la société *Perichrom*. Ces mesures se sont déroulées dans les conditions suivantes : entre chaque prélèvement du mélange  $C_6F_{14}/CO_2$ , du  $CO_2$  compense le départ du volume extrait, et le récipient (**Figure VI.5**) est remis en agitation pendant au moins 15 minutes afin d'homogénéiser et d'atteindre à nouveau une saturation en vapeur de perfluorohexane. Les résultats sont montrés sur le chromatogramme typique de la **Figure VI.6(a)**.



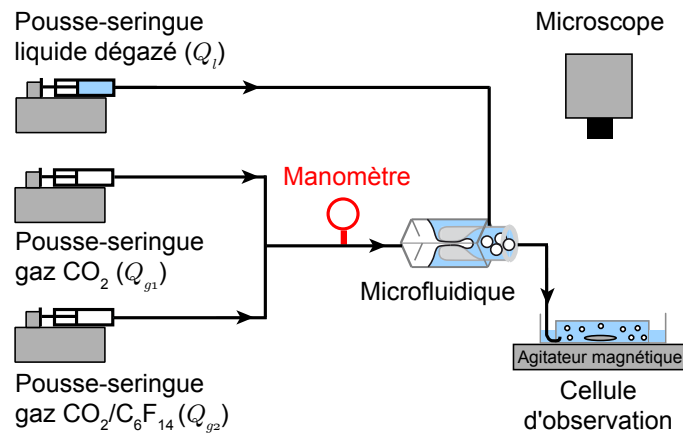
**Figure VI.6 – Composition du mélange de gaz utilisé.**

**(a)** À 21,4 °C, les fractions molaires déduites par ce chromatogramme sont : 14,17 % d'air, 60,21 % de  $CO_2$ , 22,32 % de  $C_6F_{14}$ , et 3,30 % de son isomère XXX. **(b)** Les fractions molaires en  $C_6F_{14}$  et de son isomères sont en assez bonne concordance avec la courbe théorique issue de la formule de Clapeyron pour le perfluorohexane pur.

Les constituants du fluide sont caractérisés par des temps de rétention différents dans la colonne de l'appareillage : on distingue 4 pics distincts à 0,52 ; 0,66 ; 1,32 ; et 1,62 min correspondant respectivement à de l'air, du  $\text{CO}_2$ , du  $\text{C}_6\text{F}_{14}$ , et à un composé que nous identifions comme étant un isomère du perfluorohexane (pureté : 95 %). La hauteur des pics caractérise la proportion en différents gaz reçus par le détecteur. Ainsi, l'aire des pics permet de remonter à la fraction molaire des différents constituants du mélange, et plus particulièrement à celle du perfluorohexane et de son isomère. La **Figure VI.6(b)** résume l'ensemble des mesures à différentes températures, et les compare à une courbe théorique découlant de la formule de Clapeyron <sup>10</sup>.

### ● Production de bulles

Le montage de production de bulles (**Figure VI.7**) est centré autour d'un générateur microfluidique (voir p. 81), alimenté en solution moussante et en gaz par des pousse-seringues, à des débits volumiques  $Q_l$ ,  $Q_{g1}$  et  $Q_{g2}$ . Un manomètre permet de vérifier la stabilité du système lors de son fonctionnement. La récupération et les observations des bulles sont effectuées dans une solution dégazée, isolée de l'atmosphère.



**Figure VI.7 – Montage expérimental : gouttes.**

Le gaz d'alimentation est constitué du mélange de  $\text{C}_6\text{F}_{14}/\text{CO}_2$  de fraction  $x_{\text{C}_6\text{F}_{14}}(T_0)$  présenté précédemment, plus ou moins dilué par du  $\text{CO}_2$  en modulant les débits  $Q_{g1}$  et  $Q_{g2}$ . Le gaz est transporté jusqu'au générateur à bulles par des tuyaux préalablement purgés par du  $\text{CO}_2$ , et de longueur suffisante pour que le gaz soit homogénéisé par diffusion. La fraction molaire en perfluorohexane introduite dans les bulles tout juste créées est alors :

10. La formule de Clapeyron décrit la courbe de pression de vapeur saturante d'un corps pur en fonction de la température :  $dP/dT = ML_{l \rightarrow g}/[T(v_g - v_l)]$ , où  $M$  est la masse molaire du perfluorohexane (338,04 g/mol),  $L_{l \rightarrow g}$  est sa chaleur latente massique de vaporisation égal à 95 845 J/kg [241],  $v_g$  et  $v_l$  sont respectivement le volume molaire du gaz et du liquide. En négligeant  $v_l$  par rapport à  $v_g$  et en intégrant la formule de Clapeyron en utilisant la loi des gaz parfaits, on obtient  $x_{\text{C}_6\text{F}_{14}} = P_{\text{sat}}/P_{\text{atm}} = \exp[(ML_{l \rightarrow g}/R_g)(1/T_{\text{eb}} - 1/T)]$ , où  $T_{\text{eb}}$  est sa température d'ébullition (329,8 K) à la pression atmosphérique  $P_{\text{atm}}$ ,  $R_g$  étant la constante des gaz parfaits.

$$x'_{C_6F_{14}} \approx \frac{Q_{g_2}}{Q_{g_1} + Q_{g_2}} x_{C_6F_{14}}(T_0) = \frac{Q_{g_2}}{Q_{g_1} + Q_{g_2}} \frac{P_{C_6F_{14}}^{sat}(T_0)}{P_{atm}} \quad (\text{VI.21})$$

Le nombre de molécules fluorées par bulle est  $\eta = \eta_{tot} x'_{C_6F_{14}}$ , où  $\eta_{tot} = P_{b_0} V_{b_0} / (kT)$  est le nombre total de molécules initialement présentes dans une bulle de diamètre  $d_{b_0}$ , de volume  $V_{b_0} = (4\pi/3)(d_{b_0}/2)^3$ , et de pression interne  $P_{b_0} = P_{atm} + 4\sigma/d_{b_0}$ . Au final,  $\eta$  est donné par l'éq. (VI.22), elle permet de prédire la taille des bulles après leur rétraction et mise en équilibre.

$$\eta = \frac{P_{b_0} V_{b_0}}{kT} \frac{Q_{g_2}}{Q_{g_1} + Q_{g_2}} \frac{P_{C_6F_{14}}^{sat}(T_0)}{P_{atm}} \quad (\text{VI.22})$$

### 3.d Montage expérimental : bulles et gouttes

Ce second montage permet de créer à la fois des microgouttes et des microbulles contrairement au premier, qui se restreint à la manipulation de gaz fluorés de faible pression de vapeur saturante. De plus, il offre des possibilités de dilutions plus poussées du gaz fluoré par rapport au premier. Le système schématisé en **Figure VI.8**, se décompose en trois parties interconnectées (A), (B), et (C). Ces parties sont respectivement dédiées à la création d'un mélange de gaz  $\text{CO}_2/\text{C}_6\text{F}_{14}$  ou  $\text{CO}_2/\text{C}_2\text{F}_6$ , la génération de bulles monodisperses, et le rétrécissement de ces dernières.

#### • Partie (A)

La partie (A) est dédiée à la préparation du mélange gazeux  $\text{CO}_2/\text{C}_6\text{F}_{14}$  ou  $\text{CO}_2/\text{C}_2\text{F}_6$  de fraction molaire ajustable. Une pompe à palette<sup>11</sup> permet de mettre le système sous vide afin de se débarrasser de toute trace d'air  $\text{N}_2/\text{O}_2$ ; la pression est mesurée avec une jauge Pirani<sup>12</sup>. Pour le  $\text{C}_6\text{F}_{14}$ , un septum permet l'injection d'un volume de  $\text{C}_6\text{F}_{14}$  sous forme liquide dans le volume de dilution sous vide par l'intermédiaire d'une microseringue<sup>13</sup>. Le perfluorohexane liquide s'évapore et envahit entièrement le volume. Le gaz  $\text{C}_2\text{F}_6$  est contenu dans une bouteille. Une bouteille de gaz  $\text{CO}_2$  permet de compléter et de diluer le gaz fluoré présent dans le volume de dilution; un ventilateur installé dans ce dernier permet de brasser le mélange. Un manomètre numérique<sup>14</sup> mesure la pression dans l'enceinte, ainsi une gestion des quantités de gaz mises en jeu est possible et la fraction molaire en gaz fluoré est déterminée. Une sonde Pt100 mesure la température.

#### • Partie (B)

Le mélange de gaz préparé dans la partie (A) alimente le générateur microfluidique (voir p. 81), par l'intermédiaire d'un pousse-seringue. Il en est de même pour l'alimentation en solution moussante dégazée. Une poubelle récupère les bulles créées lors du régime transitoire

11. Pompe à palette de marque *Edwards*.

12. Mesure de basses pressions basée sur la conductivité thermique d'un gaz de référence.

13. Microseringues de 250 ou de 500  $\mu\text{L}$ .

14. Manomètre numérique *Leo 2 Keller*, de précision 0,01 bar.

du générateur microfluidique, son fonctionnement en régime stationnaire est vérifié à l'aide du manomètre de la partie (A).

- **Partie (C)**

Le rétrécissement des bulles s'effectue à l'abri de l'air dans une cellule remplie de solution moussante dégazée. Cette cellule de rétrécissement est munie d'un barreau aimanté, sa contenance est de  $8,5 \pm 0,1$  mL. De plus, elle est reliée à un réservoir de liquide ouvert à l'air libre (*volume d'expansion*), qui compense la variation de volume créée par le rétrécissement des bulles. Un agitateur magnétique accélère le processus et homogénéise l'environnement des bulles. Un microscope relié à une caméra permet d'observer la transition en taille, et de mesurer le diamètre final des objets.

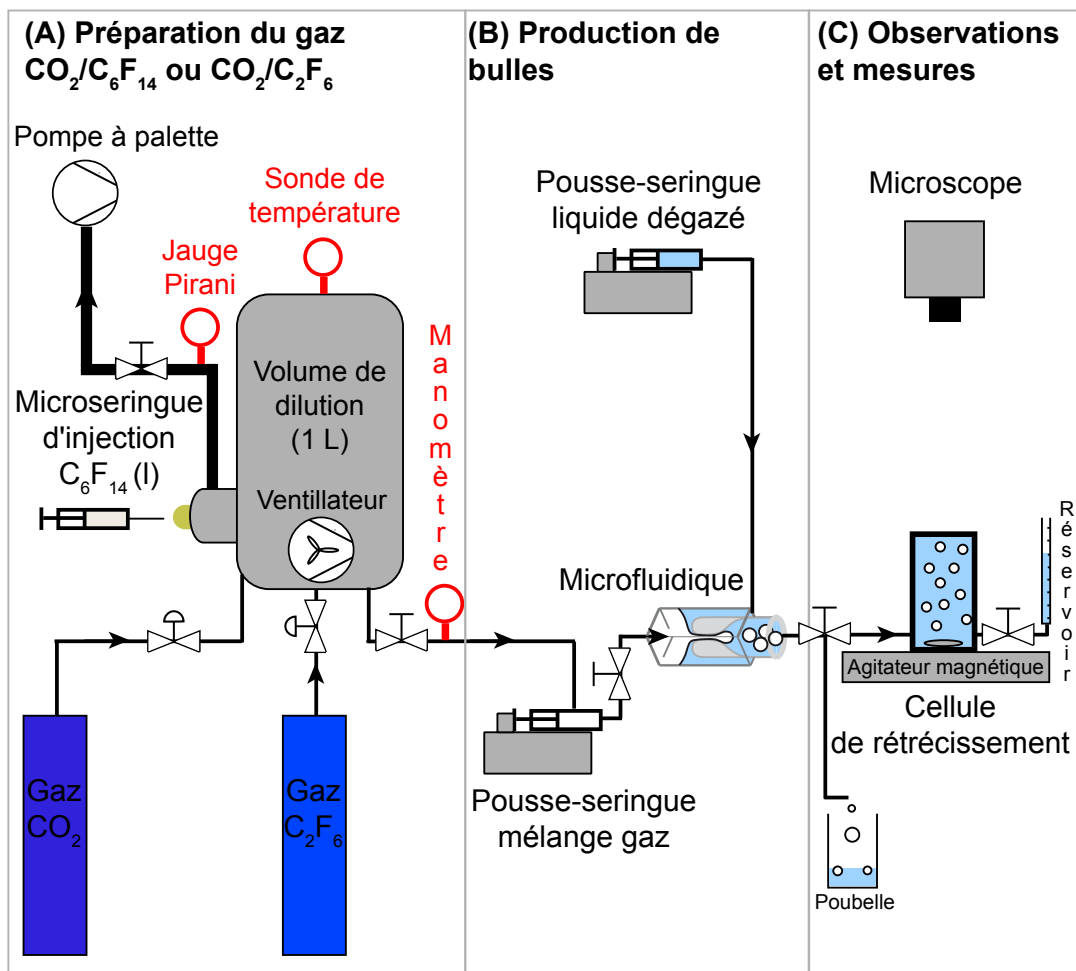
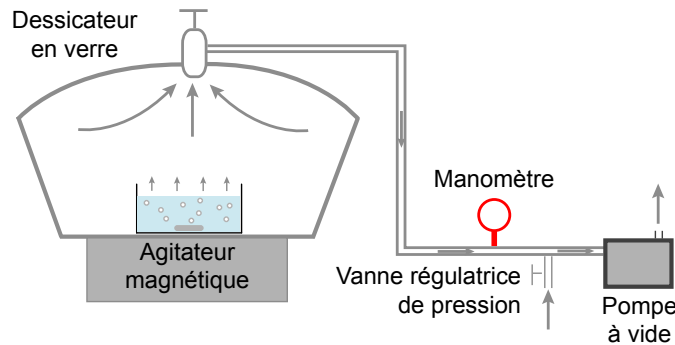


Figure VI.8 – Montage expérimental : bulles et gouttes.

### 3.e Protocole expérimental

#### • Dégazage de la solution moussante

La procédure d'extraction de l'air dissous dans la solution moussante est schématisée en **Figure VI.9**. La solution moussante est déposée dans un récipient en verre dont le fond est abrasé pour faciliter la nucléation du gaz dissous et donc son évacuation. La solution est agitée avec un barreau aimanté dans un dessiccateur relié à une pompe à vide. L'opération de dégazage s'effectue à température ambiante et dure au moins 6 heures. La réussite de l'opération est visible par l'absence totale de bulle : la solution moussante est sous-saturée en air. Le degré de sous-saturation peut être modulé à l'aide d'une vanne réglable, et il est estimé par la lecture du manomètre (voir **p. 116**). Pour s'assurer de travailler dans les mêmes conditions au fil des expériences, nous mesurons la masse de la solution avant et après dégazage pour vérifier que la composition (concentration en tensio-actif, glycérol) varie peu, compte tenu de l'évaporation de l'eau durant l'opération.



**Figure VI.9 – Schéma du système de dégazage d'une solution moussante.**

L'agitation favorise la libération des gaz dissous dans la solution. Un manomètre indique la pression à l'équilibre, et une vanne réglable ajuste le niveau de dégazage de la solution. L'opération est effectuée à température ambiante.

L'utilisation de la solution dégazée dans les montages précédemment présentés, nécessite de l'exposer brièvement à l'air ambiant. Dans leur étude sur la dissolution de bulles, Borden et Longo observent que la resaturation en air d'une eau déionisée en contact avec l'atmosphère demande plus d'une heure, même vigoureusement agitée [207].

#### • Préparation du mélange de gaz (Figure VI.8(A))

Tout d'abord, le système est mis sous vide par une pompe à palette ; la pression chute entre  $10^{-5}$  et  $10^{-6}$  bar. Cette opération dure au moins 12 heures, les différents éléments du système dégazent ; l'enceinte est débarrassée au maximum de ses impuretés. Toutes les vannes de la partie (A) sont ouvertes à l'exception de celle associée la bouteille de  $\text{CO}_2$ . Lors de l'arrêt de la pompe, la vanne entre cette dernière et le volume de dilution est fermée. Ensuite, une quantité précise de  $\text{C}_2\text{F}_6$  ou un volume  $V_{\text{C}_6\text{F}_{14}}$  de perfluorohexane liquide s'évaporant par la suite, est injecté dans le volume de dilution. La valeur de la pression absolue du gaz fluoré  $P_{fluo}$  et de la température  $T$  sont relevées. Puis, l'enceinte est complétée en  $\text{CO}_2$  jusqu'à

une pression absolue  $P_{tot}$  de 1,80–1,81 bar. Ainsi, dans l'approximation des gaz parfaits, la fraction molaire en gaz fluoré  $x_{fluo}$  dans le mélange est donnée par la loi de Dalton :

$$x_{fluo} = \frac{P_{fluo}}{P_{tot}} \quad (\text{VI.23})$$

Toutes les vannes sont fermées et le mélange est brassé pendant au moins 10 minutes par un ventilateur. Le mélange  $\text{CO}_2/\text{C}_6\text{F}_{14}$  ou  $\text{CO}_2/\text{C}_2\text{F}_6$  de composition connue est stocké, prêt pour une utilisation. Une modification de cette composition peut être réalisée selon deux méthodes :

1. dilution du mélange de gaz, en abaissant sa pression puis en complétant avec du  $\text{CO}_2$  jusqu'à la pression souhaitée ;
2. injection d'une quantité moindre en molécules fluorées, en suivant la procédure présentée juste au-dessus.

Pour comparaison, le second montage (**Figure VI.8**) permet d'accéder à des fractions molaires en gaz fluoré allant de  $10^{-1}$  à des valeurs bien inférieures à  $10^{-4}$ , avec une erreur relative maximale de 10 %. Quant au premier (**Figure VI.7**), la fraction molaire est comprise entre  $10^{-1}$  et  $10^{-2}$ , avec une erreur relative de 20 %.

### ● Production des bulles (**Figure VI.8(B)**)

La production de bulles nécessite au préalable de purger le dispositif microfluidique et la seringue d'alimentation par le mélange gazeux  $\text{CO}_2/\text{C}_6\text{F}_{14}$  ou  $\text{CO}_2/\text{C}_2\text{F}_6$ , l'opération est effectuée au moins 3 fois. La seringue de gaz est mise sous pression avec le mélange de gaz puis isolée du volume de dilution par une vanne. Le dispositif microfluidique est alimenté à l'aide de deux pousse-seringues (**Figure VI.8(B)**) ; l'injection de la solution moussante s'effectue à un débit de 20 mL/h, et celle en gaz à un débit de 21,7 mL/h sous une pression comprise entre 1,22 et 1,26 bar. Cette pression de fonctionnement dépend des débits mis en jeu, et ne s'établit pas instantanément. Une fois le régime stationnaire atteint, les bulles monodisperses sont envoyées dans la cellule de rétrécissement et d'observation (**Figure VI.8(C)**). Les bulles sont isolées de l'air libre sous peine de gonfler par un effet de pression osmotique (flux d'air vers l'intérieur des bulles). Le nombre de molécules fluoré  $\eta$  dans chaque bulle est déterminé en utilisant l'éq. (**VI.23**), la loi des gaz parfaits et la loi de Laplace :

$$\eta = x_{fluo} \left[ \left( P_{atm} + \frac{2\sigma}{R_0} \right) \frac{4\pi R_0^3}{3kT} \right] \quad (\text{VI.24})$$

où  $R_0$  est le rayon initial des bulles avant rétrécissement.

### ● Cellule de rétrécissement (**Figure VI.8(C)**)

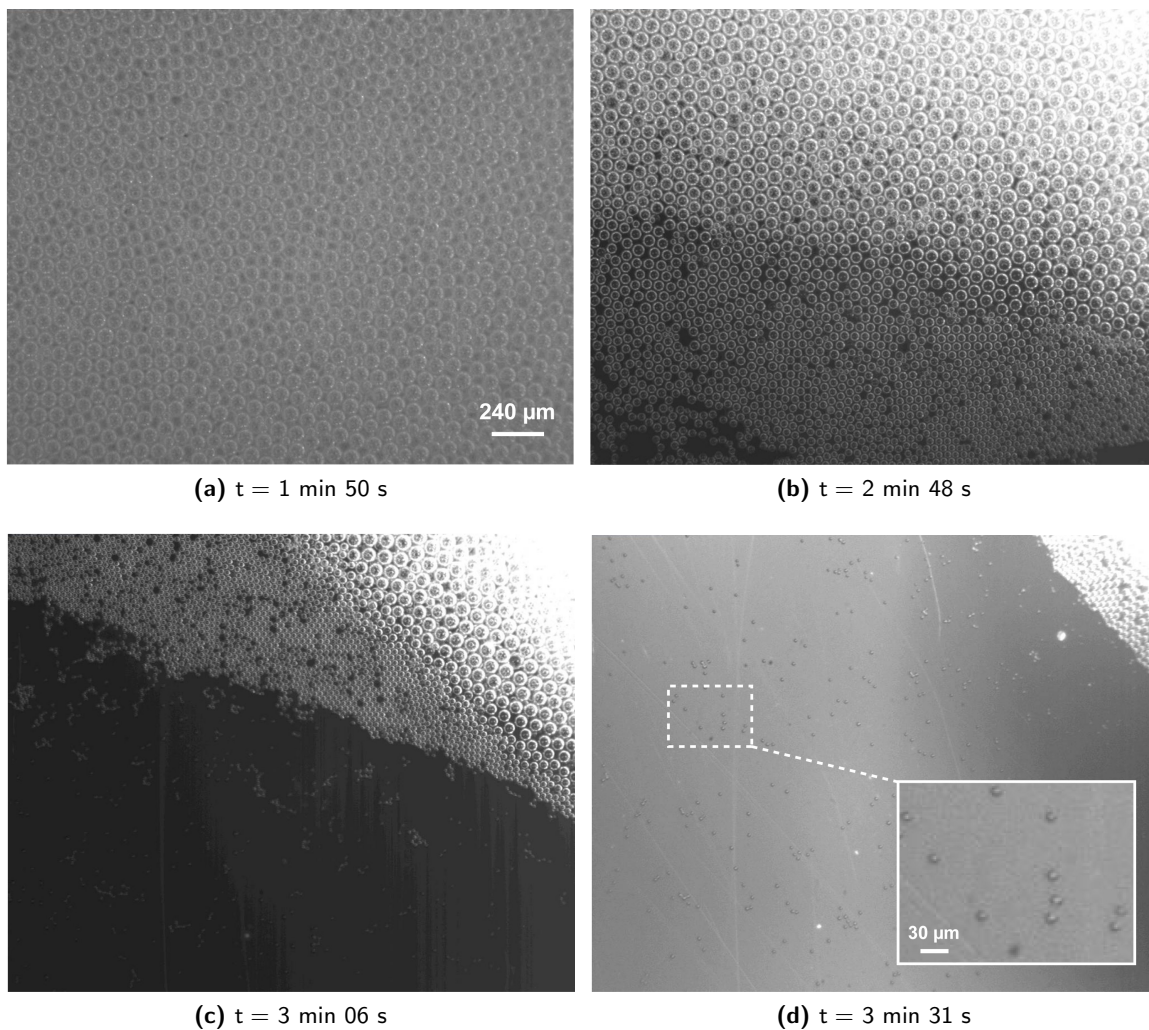
Un volume de mousse compris entre 0,1 et 0,5 mL est injecté dans la cellule de rétrécissement. Ensuite, la cellule demeure seulement connectée au réservoir de liquide. La solution est agitée de manière douce afin de minimiser une coalescence des bulles, l'opération de rétrécissement dure entre 5 et 10 minutes.



- Observations et mesures (Figure VI.8(C))

Le diamètre d'au moins 50 microbulles ou microgouttes est mesuré. Les observations se poursuivent sur une durée d'au moins 1 h 30. Il est à noter que le dispositif de visualisation composé d'un microscope optique et d'une caméra, permet seulement d'accéder à des diamètres supérieurs à  $2,5 \mu\text{m}$ .

## 4 Résultats



**Figure VI.10 – Rétrécissement typique de bulles en fonction du temps.**

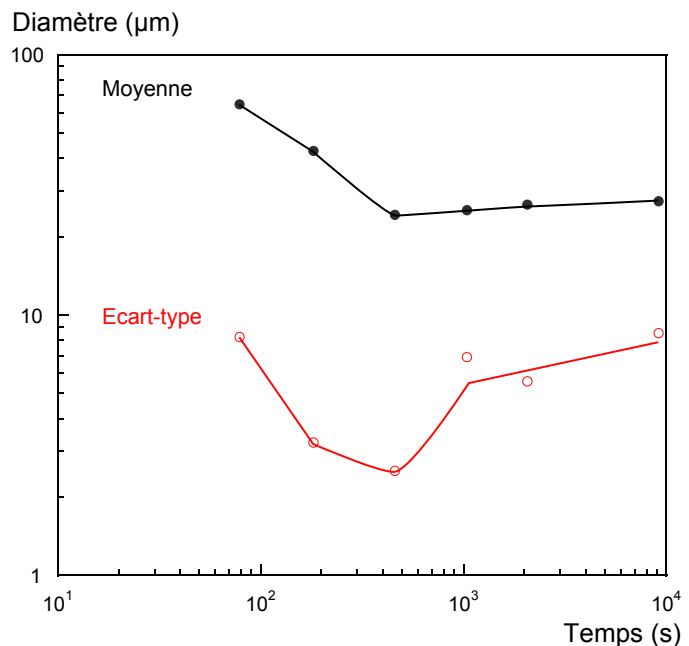
Les bulles sont observées au voisinage d'une surface et sont lentement brassées pour accélérer le rétrécissement.

La **Figure VI.10** présente une séquence visuelle typique du rétrécissement de bulles, initialement de  $90 \mu\text{m}$  de diamètre. Une agitation de la solution accélère le rétrécissement des bulles par convection du  $\text{CO}_2$  dans la phase continue. Au cours de l'évolution, on constate

l'apparition d'une polydispersité, liée à une cinétique de dégonflement localement différente, en raison d'environnements plus ou moins saturés en  $\text{CO}_2$ . Une bulle en présence de voisines rétrécit plus lentement qu'une bulle isolée. À la fin de l'opération (après 5 à 10 min), les objets obtenus sont monodisperses et métastables, de par la solubilité non nulle des gaz fluorés (voir **Table VI.1**).

#### 4.a Bulles monodisperses

La **Figure VI.11** illustre l'évolution typique du diamètre moyen et de l'écart-type des bulles en fonction du temps, pour une composition en gaz initialement donnée. La fuite du dioxyde de carbone entraîne la diminution de la moyenne jusqu'à un diamètre particulier (ici  $24 \mu\text{m}$  au bout de 450 s) pour lequel les bulles sont monodisperses, comme le traduit l'écart-type. Cet état de monodispersité est métastable. Par la suite, le liquide à bulles se déstabilise : la moyenne et l'écart-type augmente. L'origine de cette dégradation est liée à solubilité non nulle du  $\text{C}_2\text{F}_6$ , qui autorise un mûrissement, d'autant plus rapide que la dispersion est concentrée. En effet, les bulles sont suffisamment grosses (de l'ordre de  $20 \mu\text{m}$ ) pour être soumise à la poussée d'Archimède, elles se concentrent alors près de la paroi supérieure de la cellule d'observation et davantage lors de l'arrêt de l'agitation. De plus, des coalescences peuvent apparaître.

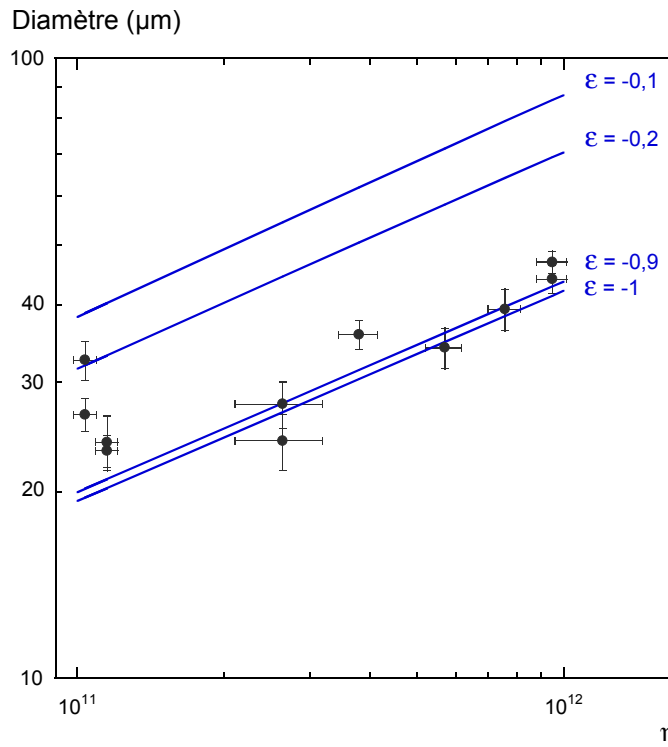


**Figure VI.11** – Évolution temporelle typique du diamètre moyen et de l'écart-type de bulles chargées en  $\text{CO}_2/\text{C}_2\text{F}_6$  ( $\eta \simeq 2,6 \cdot 10^{11}$  molécules de  $\text{C}_2\text{F}_6$  par bulle et  $T \simeq 22 \text{ }^\circ\text{C}$ ).

Nous nous intéressons plus particulièrement aux liquides à bulles monodisperses. Pour chaque expérience, nous relevons le diamètre moyen correspondant à la plus faible polydispersité après la perte rapide du dioxyde de carbone, dont la solubilisation amène la saturation de la solution en  $\text{CO}_2$  à un niveau  $\varepsilon \simeq -0,9$ . La **Figure VI.12** reporte ces diamètres en fonction du nombre de molécules de  $\text{C}_2\text{F}_6$  par bulle. Comme on le constate, les données expérimentales sont en bon accord avec l'éq. (VI.15) (avec  $P_0 = P_{atm}$ ) établie dans la première partie ; la grande solubilité du  $\text{CO}_2$  tend à considérer le  $\text{C}_2\text{F}_6$  comme un gaz insoluble sur une courte période. Par contre, deux mesures s'en écartent plus ou moins, probablement pour des raisons liées au mûrissement. La diminution de  $\eta$  donne des bulles monodisperses métastables plus

petites, ce qui entraîne une apparition plus rapide du mûrissement et donc une réduction de la fenêtre temporelle d'observation de la métastabilité; les mesures effectuées sont peut-être hors de cette fenêtre.

En conclusion, nous contrôlons la taille de microbulles en dosant finement la quantité de  $C_2F_6$  sur près d'une décade. De plus, nous validons expérimentalement le modèle quantitatif établi à la p. 111.



**Figure VI.12 – Évolution du diamètre en fonction du nombre de molécules de  $C_2F_6$  par bulle.**

Pour l'ensemble des mesures, la saturation du liquide en  $CO_2$  est  $\varepsilon = -0,95 \pm 0,03$ . Les bulles conservent leur monodispersité sur une durée plus longue lorsqu'elles contiennent davantage de perfluoroéthane. Les lignes correspondent aux prédictions de l'éq. (VI.15) pour différentes valeurs de sous-saturation  $\varepsilon$  (avec  $P_0 = 101\,325$  Pa,  $\sigma = 37,5$  mN/m, et  $T = 25$  °C).

#### 4.b Gouttes monodisperses

Des expériences sont réalisées en présence de vapeur de perfluorohexane  $C_6F_{14}$ , de solubilité et de pression de vapeur saturante 100 fois plus faible par rapport au  $C_2F_6$  (voir **Table VI.1 p. 115**). La **Figure VI.13** présente l'évolution typique du diamètre moyen et l'écart-type des bulles (puis des gouttes) en fonction du temps, pour une composition en gaz initialement donnée. La dissolution du dioxyde de carbone dans la solution aqueuse entraîne le rétrécissement des bulles et une augmentation progressive de la pression partielle du  $C_6F_{14}$  jusqu'à la pression de vapeur saturante (0,29 bar). Au final, la condensation du  $C_6F_{14}$  mène à la formation de microgouttes monodisperses et stables pendant au moins 15 heures (voir **Figure VI.15**). Cette grande stabilité est conférée par la très faible solubilité du  $C_6F_{14}$  en phase aqueuse ( $\sim 10^{-7}$  mol/L).

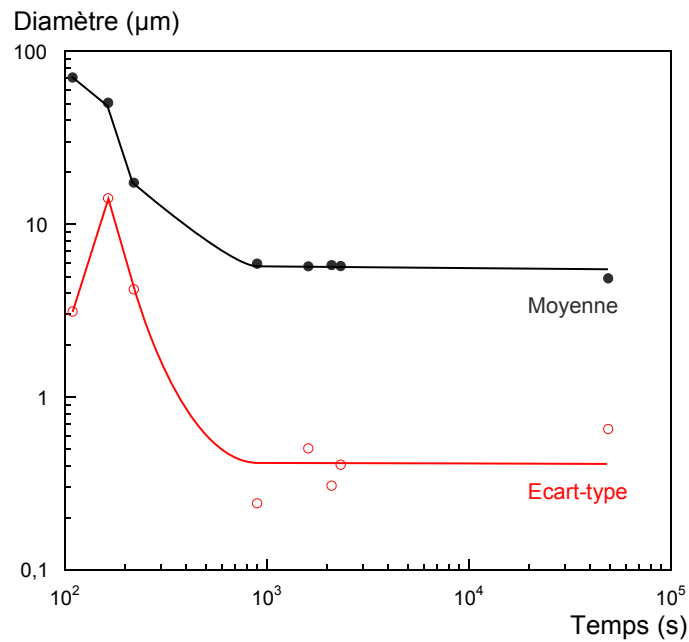


Figure VI.13 – Évolution temporelle typique du diamètre moyen et de l'écart-type de bulles chargées en  $\text{CO}_2/\text{C}_6\text{F}_{14}$  ( $\eta \simeq 2,5 \cdot 10^{11}$  molécules par bulle et  $T \simeq 22$  °C).

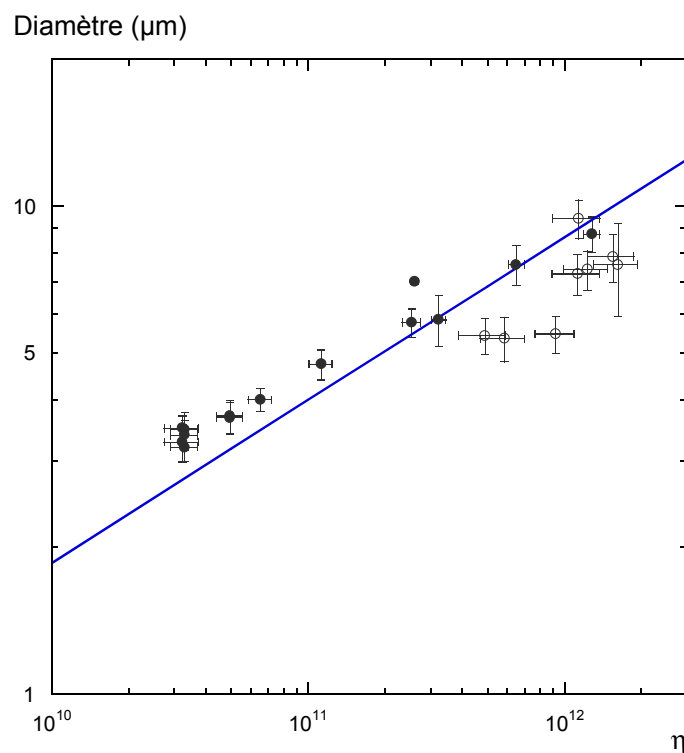
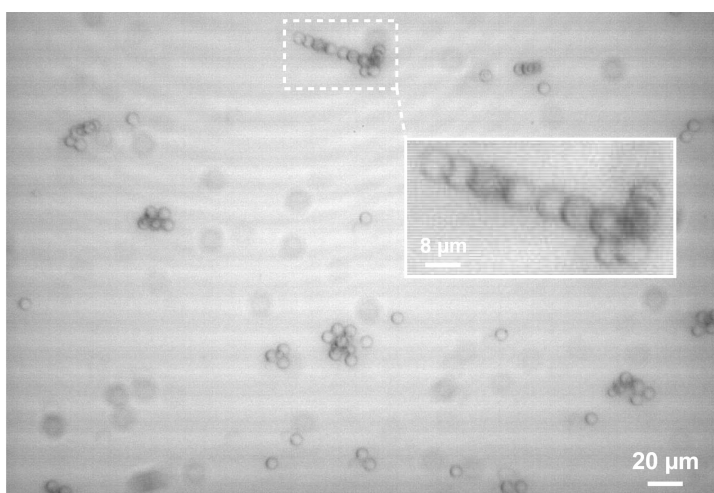


Figure VI.14 – Évolution du diamètre en fonction du nombre de molécules de  $\text{C}_6\text{F}_{14}$  par goutte. (o) : premier montage expérimental présenté; (•) : second montage; (—) : évolution donnée par l'éq. (VI.18) avec  $v_\beta = 3,36 \cdot 10^{-28}$  m<sup>3</sup> par molécule de  $\text{C}_6\text{F}_{14}$  soit 0,2022 L/mol [228] ( $\varepsilon \simeq -0,9$ ).

La **Figure VI.14** confirme que l'on est bien en présence de gouttes de perfluorohexane : les données expérimentales sont en accord avec la formule donnée par l'éq. (VI.18) pour un corps pur. La grande solubilité du dioxyde de carbone dans du perfluorohexane liquide a vraisemblablement peu d'effet. On note en particulier que le premier montage expérimental présenté (o) semble mener à des gouttes de diamètre légèrement inférieur à la prédiction. Nous attribuons cet écart à un artefact, lié à l'étape de dilution du mélange  $C_6F_{14}/CO_2$  avec du  $CO_2$  par l'intermédiaire de pousse-seringues (voir **Figure VI.7**). La dilution du  $C_6F_{14}$  semble être plus importante que prévue ; nous surestimons alors le nombre de molécules fluorées par bulle avec l'éq. (VI.22). Le second montage plus perfectionné réduit les étapes intermédiaires dans la dilution ; les artefacts sont minimisés.

Les solutions aqueuses utilisées ont une composition qui semble légèrement varier. Dans certaines expériences, nous observons l'agrégation de microgouttes (**Figure VI.15**), dont l'origine est vraisemblablement un effet de déplétion par le tensio-actif conduisant à une force attractive entre les objets [242–244]. Cet effet perturbe une analyse des objets par diffusion de la lumière.

En conclusion, nous sommes en mesure de créer des microgouttes monodisperses de taille finement contrôlable et stables pendant au moins 15 heures.



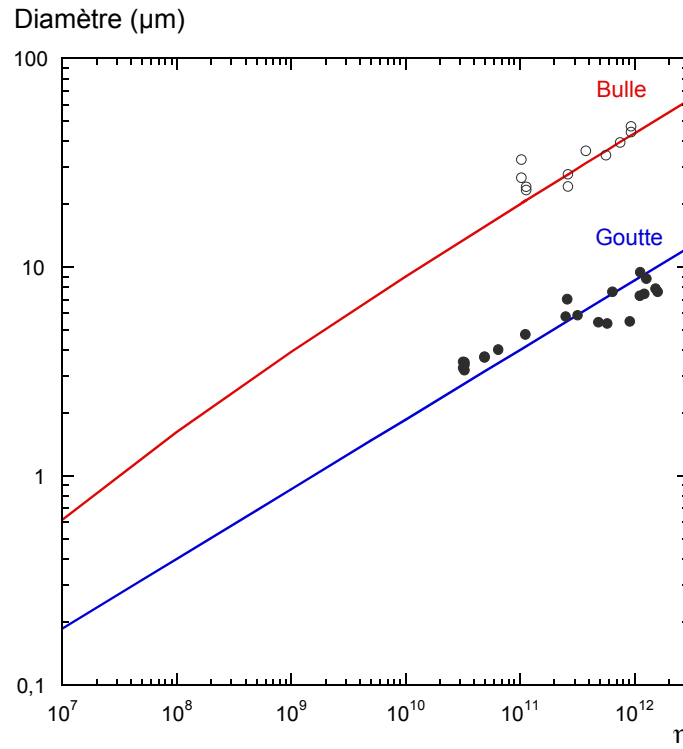
**Figure VI.15** – Gouttes de  $C_6F_{14}$  monodisperses, agrégées et stables, 22 heures après leur création.

## 5 Discussion

Dans l'objectif de réaliser des dispersions de bulles ou de gouttes submicrométriques hautement monodisperses, nous discutons des possibilités offertes par notre méthode de rétrécissement de bulles. De plus, nous identifions par une analyse théorique les facteurs influençant la stabilité d'un tel système.

### 5.a Vers des tailles submicrométriques

La **Figure VI.16** traduit le chemin restant pour obtenir des bulles et des gouttes monodisperses submicrométriques. Pour cela, une bulle doit contenir au maximum  $4 \cdot 10^7$  molécules insolubles, et  $2 \cdot 10^9$  molécules de perfluorohexane pour une goutte.



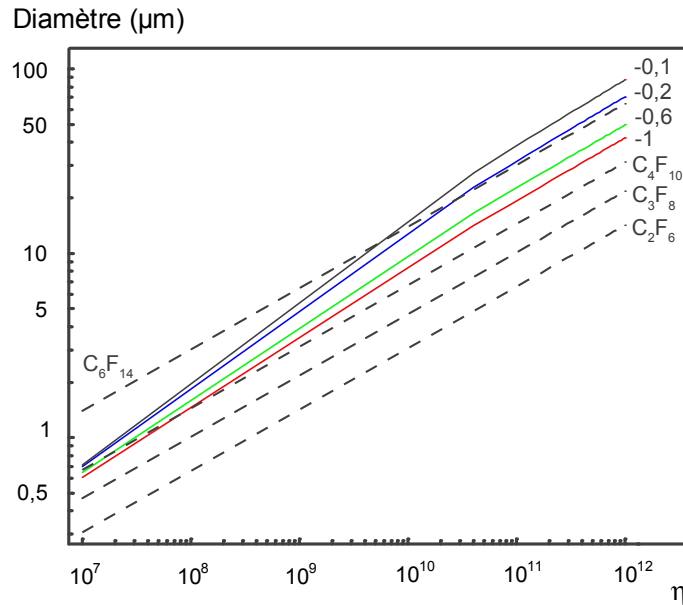
**Figure VI.16 – Taille submicrométrique et nombre de molécules piégées par bulle  $\eta$ .**

Les points expérimentaux sont ceux précédemment présentés pour des bulles ( $C_2F_6$ ) et des gouttes ( $C_6F_{14}$ ). Les lignes correspondent à l'éq. (VI.15) pour les bulles avec  $\varepsilon = -0,9$ ; et à l'éq. (VI.18) pour les gouttes.

La réalisation de telles gouttes ne semble pas poser de difficultés, il est juste nécessaire d'utiliser une espèce insoluble de faible pression de vapeur saturante et de le diluer suffisamment pour atteindre des fractions molaires inférieures à  $10^{-5}$ ; ce que notre dispositif expérimental peut parfaitement accomplir. Néanmoins, la question de la stabilité demeure, car les objets ne sont jamais strictement monodisperses et peuvent donc se dégrader sous l'effet du mûrissement d'Ostwald; c'est ce dont nous discuterons dans les sections suivantes. Le cas des bulles est plus subtil : l'espèce piégée ne doit pas se liquéfier tout en restant suffisamment insoluble en phase aqueuse selon l'application envisagée. Par conséquent, un choix judicieux du gaz fluoré doit être effectué. Pour cela, nous confrontons en **Figure VI.17** les prédictions du diamètre d'équilibre  $d_B$  de bulles pour différentes valeurs du paramètre de saturation  $\varepsilon$ , et le diamètre critique  $d_{liq}$  à partir duquel une liquéfaction apparaît. Ce dernier est obtenu en utilisant l'équation suivante :

$$d_{liq} = 2 \left( \frac{3\eta kT}{4\pi P_i^{sat}} \right)^{1/3} \quad (\text{VI.25})$$

où  $P_i^{sat}$  est la pression de vapeur saturante du gaz  $i$ . On est en présence de bulles tant que la condition  $d_B > d_{liq}$  est réalisée.



**Figure VI.17 – Diamètre d'équilibre métastable  $d_B$  et diamètre de liquéfaction  $d_{liq}$  d'une bulle.** En trait plein, évolution théorique (éq. (VI.15)) du diamètre d'une bulle en fonction du nombre de molécules fluorées  $\eta$  par bulle pour différentes valeurs de sous-saturation  $\varepsilon$  en molécules solubles (ex.  $\text{CO}_2$ ), avec  $P_0 = 101\,325$  Pa,  $\sigma = 37,5$  mN/m, et  $T = 25$  °C. En pointillé, diamètre seuil de liquéfaction donné par l'éq. (VI.25), pour des gaz de différentes pressions de vapeur saturante à 25 °C :  $\text{C}_2\text{F}_6$  (27,5 bar),  $\text{C}_3\text{F}_8$  (7,7 bar),  $\text{C}_4\text{F}_{10}$  (2,6 bar), et  $\text{C}_6\text{F}_{14}$  (0,29 bar).

La **Figure VI.17** montre que l'utilisation du gaz  $\text{C}_2\text{F}_6$  à 25 °C, permet d'envisager des diamètres de bulles inférieures à 500 nm sans le moindre phénomène de liquéfaction, en raison de sa pression de vapeur saturante élevée. Il en va quasiment de même pour le  $\text{C}_3\text{F}_8$ . Dans le cas du perfluorobutane  $\text{C}_4\text{F}_{10}$ , une liquéfaction peut se produire pour un diamètre de bulle proche de 1  $\mu\text{m}$ . L'obtention de tailles submicrométriques avec ce gaz semble être compromis ; sauf en augmentant la teneur en gaz soluble dans la phase continue, c'est-à-dire  $\varepsilon$ . Une autre solution consiste à augmenter la température afin d'élever  $P_i^{sat}$ , et donc d'abaisser le diamètre seuil de liquéfaction. Ainsi des gouttes de  $\text{C}_6\text{F}_{14}$  nanométriques peut être sujet à une transition de phase pour se transformer en bulles submicrométriques, à 90 °C sa pression de vapeur saturante est voisine de 2,6 bar.

L'attention portée à ces gaz assez facilement liquéfiables pour créer des bulles est liée au fait que ces espèces sont encore plus insolubles que les gaz de grande pression de vapeur saturante, plus la molécule est grande et plus sa solubilité est faible (voir **Table VI.1 p. 115**). Ainsi la stabilité ou la durée de vie des bulles peut être augmentée.

## 5.b Stabilité des bulles

Nous proposons d'analyser théoriquement la stabilité temporelle d'un liquide à bulles monodisperses de 1  $\mu\text{m}$  de diamètre, supposées obtenues par rétrécissement. Nous utilisons pour cela le même formalisme qu'en début de chapitre, mais en considérant la solubilité non nulle de l'espèce osmotique. À partir des équations établies, nous effectuons une analyse numérique, dans le but d'optimiser à l'avenir les différents paramètres intervenant dans la

conservation du caractère monodisperse.

### • Modélisation

En suivant la même démarche qu'en début de chapitre (voir **p. 107**), nous établissons l'équation décrivant l'évolution temporelle du rayon  $R$  d'une bulle en considérant maintenant l'espèce  $\beta$  comme légèrement soluble (voir **Figure VI.1**). Le point de départ de ce calcul est l'instant immédiat après la première phase de rétrécissement liée à l'espèce très soluble  $\alpha$ , c'est-à-dire l'état donné par l'éq. **(VI.15)** pour  $\varepsilon < 0$  (équilibre thermodynamique, où l'espèce  $\beta$  était considérée comme insoluble). Cette équation reste applicable en considérant une évolution où les mises en équilibre entre la bulle et le liquide pour les espèces  $\alpha$  et  $\beta$  se produisent sur des échelles de temps très différentes. À l'échelle de temps de la mise en équilibre de  $\beta$ , on peut dans ce cas considérer que l'éq. **(VI.15)** est vérifiée en bonne approximation à chaque instant. L'expression du nombre de molécules faiblement solubles dans une bulle est alors donnée par l'éq. **(VI.15)**, soit :

$$\eta_\beta = \left( \frac{2\sigma}{R} - \varepsilon P_0 \right) \frac{4\pi R^3}{3kT} \quad (\text{VI.26})$$

En considérant un équilibre local donnée par la loi d'Henry (égalité des potentiels chimiques), la concentration en molécules  $\beta$  à l'interface gaz-liquide est donnée par :

$$C_\beta(R, \eta_\beta) = \frac{C_{\beta_0}}{P_0} P_\beta = \frac{C_{\beta_0}}{P_0} \frac{3\eta_\beta kT}{4\pi R^3} \quad (\text{VI.27})$$

où  $C_{\beta_0}$  se définit comme la concentration de référence en molécules  $\beta$  dissoutes dans la phase continue, en équilibre avec une atmosphère gazeuse  $\beta$  pure à la pression de référence  $P_0$ . L'équation de conservation de la matière pour  $\beta$  est donnée par :

$$\frac{d\eta_\beta}{dt} = 4\pi R^2 D_\beta \left( \frac{\bar{c}_\beta - C_\beta(R, \eta_\beta)}{R} \right) \quad (\text{VI.28})$$

où  $D_\beta$  et  $\bar{c}_\beta$  sont respectivement le coefficient de diffusion et la concentration moyenne des molécules  $\beta$  dans la phase continue. En dérivant l'éq. **(VI.26)** par rapport au temps, on a :

$$\frac{d\eta_\beta}{dt} = \frac{4\pi R^2}{kT} \left( -\varepsilon P_0 + \frac{4\sigma}{3R} \right) \frac{dR}{dt} \quad (\text{VI.29})$$

Enfin, en substituant l'éq. **(VI.27)** dans l'éq. **(VI.28)**, et en utilisant l'éq. **(VI.29)**, on obtient le taux de variation  $dR/dt$  d'une bulle contrôlé par la faible solubilité de l'espèce  $\beta$  et la présence résiduelle des molécules solubles  $\alpha$ .

$$\frac{dR}{dt} = \frac{D_\beta k T C_{\beta_0}}{R(-\varepsilon P_0 + (4/3)\sigma/R)} \left( 1 + \varepsilon + \varepsilon_\beta - \frac{2\sigma}{P_0 R} \right) \quad (\text{VI.30})$$

où  $\varepsilon_\beta$  est le paramètre de saturation en molécules  $\beta$  (ex.  $\text{C}_2\text{F}_6$ ), sa définition est :

$$\varepsilon_\beta \equiv \frac{\bar{c}_\beta - C_{\beta_0}}{C_{\beta_0}} \quad (\text{VI.31})$$



L'éq. (VI.30) décrit l'évolution d'une bulle contenant un mélange de gaz peu soluble  $\beta$  et très soluble  $\alpha$ , dont la proportion est donnée par l'intermédiaire de  $\varepsilon$ . Les paramètres  $\varepsilon$  et  $\varepsilon_\beta$  étant des constantes. Une bulle gonfle ou rétrécit suivant que le terme  $1 + \varepsilon + \varepsilon_\beta - 2\sigma/(P_0R)$  est positif ou négatif. Dans le cas limite  $\varepsilon = -1$ , le gaz  $\alpha$  est considéré comme totalement absent du système ; l'éq. (VI.30) devient identique à la forme de l'éq. (VI.14) sans molécules insolubles ( $\eta = 0$ ), qui traduit l'évolution d'une bulle constituée d'un unique gaz. Pour  $-1 < \varepsilon < 0$  et en supposant  $\varepsilon_\beta < 0$ , l'éq. (VI.30) indique que le rétrécissement d'une bulle ralenti à mesure que l'on augmente  $\varepsilon$ , puis celle-ci gonfle au-delà d'une valeur seuil de  $\varepsilon$ .

Dans un milieu fini, la variation du rayon de la bulle entraîne un changement de la composition du milieu en molécules  $\beta$ , et donc une modification non négligeable du paramètre  $\varepsilon_\beta$  en raison de la faible solubilité  $C_{\beta_0}$  (contrairement à  $\varepsilon$  supposé constant). La cinétique d'évolution de la bulle est à son tour affectée et la description donnée par l'éq. (VI.30) seul n'est pas suffisante. Cet effet est pris en compte dans nos simulations numériques, présentées ci-dessous.

### • Simulations numériques

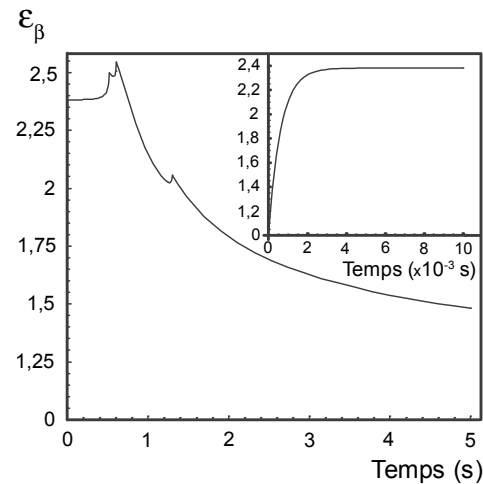
Quelque soit la technique expérimentale utilisée, la création d'objets parfaitement monodisperses (distribution de taille infiniment étroite) ne paraît pas réalisable. Une infime hétérogénéité de tailles est une amorce au mûrissement des bulles, qui deviennent par la suite très polydisperses. Dans le cadre de la stabilisation d'un liquide à bulles initialement considérées comme *monodisperses*, nous souhaitons identifier les paramètres permettant de prolonger la durée de *stabilité*, au-delà de laquelle la distribution en taille devient significativement polydisperse. Nous simulons pour cela l'évolution temporelle d'un système dilué à 10 bulles  $i$ , de rayon  $R_i$ , de faible polydispersité initiale, et en interaction par l'intermédiaire de l'état de saturation  $\varepsilon_\beta$  de la phase continue. Le calcul se base sur la résolution d'un système de 11 équations différentielles à l'aide du logiciel *Mathematica*. Chaque bulle  $i$  est décrite par une éq. (VI.30), mutuellement couplées par l'éq. (VI.32).

$$\frac{d\varepsilon_\beta}{dt} = \frac{-4\pi D_\beta}{V} \sum_{i=1}^{10} \left( 1 + \varepsilon + \varepsilon_\beta - \frac{2\sigma}{P_0 R_i(t)} \right) R_i(t) \quad (\text{VI.32})$$

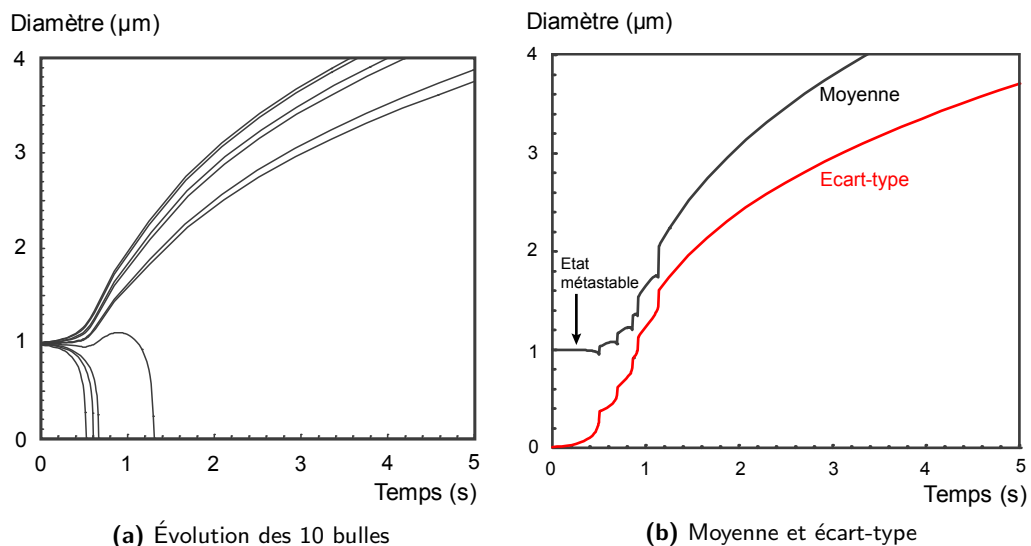
où  $V$  est le volume de liquide par bulle, que nous imposons égale à 100 fois le volume initial d'une bulle (la fraction volumique en gaz de 0,99 % est équivalente à celles rencontrées dans nos expériences). Cette équation (VI.32) caractérise via  $\varepsilon_\beta$ , la variation temporelle de la concentration moyenne en molécules  $\beta$  dissoutes dans la phase continue (signe négatif), directement reliées aux rayons  $R_i(t)$  ; elle est la somme des contributions des 10 bulles, chacune exprimée à partir de l'éq. (VI.28). La Figure VI.18 présente une simulation avec des paramètres proches de nos conditions expérimentales :  $T = 25$  °C,  $\sigma = 37,5$  mN/m,  $P_0 = 101\,325$  Pa,  $D_\beta = 8.10^{-9}/6$  m<sup>2</sup>/s (solution aqueuse de viscosité 6 fois plus élevée que celle de l'eau),  $C_{\beta_0} = 5,7.10^{-5}$  mol/L (solubilité du C<sub>2</sub>F<sub>6</sub> dans l'eau [236]). Quant aux conditions initiales  $t = 0$ , elles sont :  $\varepsilon_\beta = 0$  ;  $\varepsilon = -0,9$  (considéré comme constant<sup>15</sup>) ; enfin des valeurs aléatoires issues d'une distribution Gaussienne centrée sur 0,5  $\mu\text{m}$  et de variance 0,005  $\mu\text{m}$  sont attribuées aux différents rayons  $R_i$ . Le volume du système est de 5,29.10<sup>-10</sup> mL.

15.  $\varepsilon$  ne varie quasiment pas en raison de la grande solubilité du gaz  $\alpha$  (ex. CO<sub>2</sub>) dans la phase continue de volume fini. Par contre,  $\varepsilon_\beta$  peut varier fortement compte tenu de la faible solubilité de  $\beta$  (ex. C<sub>2</sub>F<sub>6</sub>).

Comme le montre la **Figure VI.18** à partir de  $t = 0$ ,  $\varepsilon_\beta$  augmente rapidement de 0 à 2,38 en 0,003 s. Cela correspond à une sursaturation du milieu par des molécules  $\beta$  en provenance des bulles, dont la variation en taille est négligeable (quelques nanomètres) pendant cet intervalle de temps<sup>16</sup>. L'évolution des grandeurs  $R_i$  et  $\varepsilon_\beta$  est fortement ralentie ( $dR_i/dt \simeq 0$  et  $d\varepsilon_\beta/dt \simeq 0$ ) : le système est dans un équilibre métastable. L'effet direct est un maintien de la distribution en taille pendant une durée de 0,4 s (**Figure VI.19**). Par la suite, un mûrissement apparaît en raison de la polydispersité initiale des bulles : des bulles disparaissent (pics locaux des **Figure VI.18** et **Figure VI.19(b)**) au bénéfice des autres qui grossissent (diminution globale de  $\varepsilon_\beta$ ). Aux temps longs, la croissance de la taille moyenne est en  $t^{1/3}$  ; on retrouve le comportement typique du mûrissement d'Ostwald [225, 228, 244, 245].



**Figure VI.18** – Simulation de l'évolution temporelle du paramètre de saturation  $\varepsilon_\beta$ .



**Figure VI.19** – Simulation de l'évolution temporelle du diamètre de bulles de faible polydispersité initiale.

16. La concentration moyenne en molécules  $\beta$  dans le milieu est voisine de la valeur donnée par l'éq. (VI.27).

Nos simulations décrivent le passage d'un état *monodisperse* à celui de polydisperse, ce qui n'est apparemment pas reporté dans la littérature. Elles rejoignent aux temps longs le comportement donné par l'éq. (VI.33), établie par Lifshitz et Slyozov pour décrire le mûrissement d'Ostwald d'une espèce dispersée dans une phase continue [225, 228, 244, 245].

$$\frac{d\bar{R}}{dt} = \frac{8CD\sigma v^2}{9kT} \quad (\text{VI.33})$$

où  $\bar{R}$  est le rayon moyen des objets,  $C$  la solubilité de la phase dispersée dans la phase continue ( $\text{m}^{-3}$ ),  $D$  le coefficient de diffusion des molécules dissoutes, et  $v$  le volume par molécule dans la phase dispersée. L'éq. (VI.33) est seulement valide pour des systèmes dilués de fractions volumiques inférieures à 1 % [244]. Cette loi asymptotique se retrouve particulièrement dans les émulsions, et il est généralement admis qu'elle s'applique aux liquides à bulles [140]. Toutefois, pour des bulles micrométriques voire submicrométriques, l'éq. (VI.33) n'est probablement plus valide en raison de la compressibilité du gaz ( $v$  est une fonction de  $R$ ). Cette effet semble être pris en compte dans notre éq. (VI.30), par le terme pression apparaissant au dénominateur.

Dans le cadre de la stabilisation de liquides à bulles, les simulations soulignent deux aspects importants. D'abord, il y a la monodispersité, elle retarde d'autant plus le mûrissement des bulles qu'elle est meilleure. Dans ce sens, il semble que la méthode de rétrécissement est à optimiser, car la phase de dégonflement (départ du gaz le plus soluble) vers l'équilibre métastable engendre une importante polydispersité (voir **Figure VI.10** et **Figure VI.11**). Cela autorise un échange de gaz peu soluble entre bulles, modifiant ainsi la quantité de ces molécules d'une bulle à une autre, pour au final donner lieu à une dégradation plus rapide du système métastable obtenu. Afin d'y remédier, une solution simple est de réduire l'écart entre la taille initiale et celle de l'équilibre métastable; et éventuellement d'avoir recours à un dispositif microfluidique à géométrie 2D, qui offre une meilleure monodispersité d'après Dollet *et al.* [155]. Ensuite, un aspect complémentaire au premier est la saturation du milieu continu en gaz faiblement soluble  $\beta$ . Dans un milieu non infiniment dilué, les bulles instaurent une saturation ambiante (dépendante de leur taille initiale) sans variation significative de leur taille. Dans le cas strictement monodisperse, on a une égalité entre  $\bar{c}_\beta$  et  $C_\beta(R, \eta_\beta)$ , respectivement la concentration moyenne en molécule  $\beta$  dans la phase continue et à l'interface de la bulle, ainsi le gradient de concentration en molécules  $\beta$  est nulle ce qui est équivalent à  $1 + \varepsilon + \varepsilon_\beta - 2\sigma/(P_0R) = 0$  pour toutes les bulles (voir éq. (VI.30)) : l'évolution des bulles est stoppée. Alors que pour un système faiblement polydisperse, l'évolution des tailles est seulement ralentie; le gradient de concentration est proche de zéro mais différent pour chaque bulle.

Toutefois, ces constats sont secondaires devant la valeur de la solubilité du gaz ou de la constante de diffusion. Malheureusement, la marge de manoeuvre concernant l'utilisation de gaz encore moins solubles est limitée. Par exemple, le gaz  $\text{C}_6\text{F}_{14}$  (100 fois moins soluble que le  $\text{C}_2\text{F}_6$ ) améliore d'un facteur 100 le temps de stabilisation de la distribution, mais il se condense aisément dans les conditions ambiantes en raison de sa faible pression de vapeur saturante (**Table VI.1 p. 115** et **Figure VI.17**). Il est donc nécessaire d'adopter voire de combiner d'autres mécanismes de stabilisation. Pour cela, diverses stratégies sont envisageables :

1. Une diminution de la constante de diffusion en augmentant fortement la viscosité de la solution peut réduire significativement la dissolution des bulles. Des bulles d'air micrométriques stabilisées par du tensio-actif SDS dans du sirop de glucose ( $D \simeq$

$10^{-13}$  m<sup>2</sup>/s) disparaissent au bout de 5 heures [206].

2. Des interfaces aux propriétés structurelles spécifiques peuvent favoriser une diminution de la tension interfaciale, de la perméabilité au gaz, ou une opposition mécanique au rétrécissement de la bulle. Tout d'abord, il y a la piste des tensio-actifs fluorés qui abaissent davantage la tension interfaciale par rapport aux composés classiques [229]. Une autre idée consiste à utiliser des composés amphiphiles de grandes masses moléculaires (protéines, polymères, lipides), qui combinent souvent plusieurs avantages à la fois. Une réduction de la perméabilité au gaz a été mise en évidence par Borden et Longo, avec l'augmentation de la taille de la chaîne carbonée de phospholipides stabilisant des bulles micrométriques sous forme de monocouche [207]. Il est également à souligner que la nature du gaz et du tensio-actif mises en présence revêt son importance, Gerber *et al.* ont montré une nette amélioration de la durée de vie de bulles lorsqu'elles sont stabilisées par un phospholipide fluoré et que le gaz comportent du C<sub>6</sub>F<sub>14</sub>; la raison avancée semble être une synergie entre les deux composés fluorés [208]. De plus, de gros tensio-actifs confèrent aux interfaces des propriétés viscoélastiques ou de viscosité [140], qui s'opposent à la tension interfaciale et ralentissent le rétrécissement des bulles [209, 214, 246]. Selon les formulations physico-chimiques, de telles interfaces peuvent s'apparenter à des coques plus ou moins rigides, où sont mises en jeu leur élasticité de compression ou de courbure [206, 207, 209, 247]; ainsi une suspension de microbulles peut être stabilisée pendant au moins 1 an [206]. Sur un principe similaire, une stabilisation est obtenue avec des particules adsorbées aux interfaces de façon ordonnées [248–251]. Mais l'inconvénient de ces *encapsulations* est l'obtention d'objets ne s'apparentant plus vraiment aux objets sphériques que l'on connaît.
3. De manière radicale, une gélification de la phase continue apparaît comme une solution [144]. Des méthodes de gélification seront présentées dans la dernière partie de cette thèse.

### 5.c Stabilité des gouttes

Les considérations sur la stabilité des liquides à bulles sont également applicables aux émulsions diluées. Néanmoins, sans avoir recours à une formulation physico-chimique élaborée, nous sommes capables de créer des gouttes monodisperses micrométriques (2 à 10 μm) stables pendant au moins 15 heures (voir p. 126). La réalisation de gouttes monodisperses submicrométriques stables s'annonce comme fortement envisageable.

Du point de vue de la cinétique, il est connu qu'il existe une différence flagrante entre une goutte et une bulle, comme l'atteste l'abondance des micro et nanoémulsions dans la littérature [183]. Cette différence peut être appréhendée en comparant l'équation d'évolution d'une bulle (éq. (VI.14)) et celle d'une goutte donnée par l'éq. (VI.34). Cette dernière étant établie par Webster et Cates [216].

$$\frac{dR}{dt} = \frac{Dv_\alpha C_0}{R} \left( \varepsilon + \frac{\eta v_\alpha}{(4/3)\pi R^3} - \frac{2\sigma v_\alpha}{kTR} \right) \quad (\text{VI.34})$$

où  $v_\alpha$  est le volume moléculaire de l'espèce majoritaire dans la goutte. Qualitativement, considérons une bulle (en l'absence de condensation) et une goutte de rayon  $R$  composées uniquement de C<sub>6</sub>F<sub>14</sub> (absence de soluté  $\eta = 0$ ), dans un milieu aqueux saturé en C<sub>6</sub>F<sub>14</sub> ( $\varepsilon = 0$ ), avec  $v_\alpha = 3,36 \cdot 10^{-28}$  m<sup>3</sup>,  $P_0 = 101\,325$  Pa, et  $T = 25$  °C. Ainsi, la confrontation des

équations (VI.34) et (VI.14) indiquent qu'une goutte évolue plus lentement d'un facteur  $[kT/(v_\alpha P_0)]^2 \simeq 10^4$  comparée à une bulle. La longévité des gouttes est reliée à la cohésion des molécules, qui s'oppose au processus de diffusion. À cela, il peut s'ajouter une plus faible tension interfaciale par rapport aux bulles (voir Table VI.2 p. 116). Enfin dans le cas de nos expériences, l'impact de la grande solubilité du  $\text{CO}_2$  dans le  $\text{C}_6\text{F}_{14}$  liquide n'est pas clair.

Certaines de nos expériences mènent à des gouttes agrégées, vraisemblablement en raison d'un effet de déplétion induit par un excès de tensio-actif (voir Figure VI.15). Cet effet est néfaste pour la stabilisation, car il favorise le mûrissement des objets [244]. Pour y remédier, la solution consiste à abaisser la concentration en tensio-actif, au risque d'augmenter le taux de coalescences. Mais dans le cadre de la réalisation d'objets submicrométriques, la diminution de taille rendra l'effet d'attraction dû aux micelles moins prépondérant [242].

## 5.d Dégazage de la solution moussante

Dans les expériences, nous utilisons une solution moussante dégazée intervenant d'abord dans la production de bulles, puis dans leur rétrécissement jusqu'à la taille métastable. Dans le cadre de la confrontation des expériences avec la théorie, ce dégazage nous assure une concordance avec l'hypothèse théorique où l'on considère uniquement deux espèces gazeuses.

De plus, le niveau de dégazage doit vraisemblablement influencer l'évolution des bulles vers leur taille métastable, par la présence de l'air représenté par le diazote  $\text{N}_2$  et le dioxygène  $\text{O}_2$ . En effet, pour une solution non dégazée (donc saturée en air), nous observons que le processus de rétrécissement n'est pas semblable pour toutes les bulles : un mûrissement s'instaure rapidement. Nous pensons que le diazote est aspiré dans les bulles par une forte succion osmotique ; les premières bulles injectées en accumulent le plus, ce qui instaure des conditions favorables à une évolution hétérogène. Il apparaît donc indispensable de se débarrasser au maximum de l'air dissous, afin de conserver une maîtrise totale du processus de rétrécissement des bulles.

## 6 Conclusion et perspective

Nous avons mis au point une nouvelle méthode pour fabriquer des bulles et des gouttes hautement monodisperses, d'une taille contrôlée micrométrique et potentiellement submicrométrique. La méthode consiste à générer à l'aide d'un dispositif microfluidique des bulles monodisperses dont la taille initiale est ici d'une centaine de micromètres. Elles sont remplies d'un mélange bien défini de gaz fluoré ( $C_2F_6$  ou  $C_6F_{14}$ ) et de dioxyde de carbone  $CO_2$ , respectivement très peu soluble et très soluble dans la phase continue. Ces bulles sont dispersées dans une solution aqueuse dégazée pour les rétrécir jusqu'à une taille d'équilibre prédéfinie, dépendant du nombre de molécules fluorées par bulle, de la saturation de la solution aqueuse en molécules solubles, et de la liquéfaction ou non du gaz fluoré. En présence d'un gaz de haute pression de vapeur saturante tel que le  $C_2F_6$  (27,5 bar), nous avons obtenu des bulles monodisperses métastables de diamètre allant de 20 à 50  $\mu m$  sous des conditions bien contrôlées. Ainsi, nous validons un modèle prédisant la taille d'équilibre de bulles en solution, établi dans ce chapitre sur la base du calcul de Webster et Cates pour les émulsions diluées [216]. En présence d'un gaz de faible pression de vapeur saturante tel que le  $C_6F_{14}$  (0,29 bar), nous avons obtenu par liquéfaction des gouttes monodisperses de diamètre allant de 2 à 10  $\mu m$ ; ces dernières sont si stables qu'aucun mûrissement n'est constaté pendant au moins 15 heures.

La création de bulles ou de gouttes monodisperses soulève une question essentielle pour d'éventuelles applications : la stabilité. Contrairement aux gouttes, les bulles micrométriques sont particulièrement éphémères. Des stratégies de stabilisation comme une rigidification des interfaces ou une gélification de l'ensemble sont nécessaires.

Notre démarche originale offre la perspective de réaliser sous un excellent contrôle des objets hautement monodisperses submicrométriques. Ces objets monodisperses submicrométriques auront sans nul doute leur rôle dans la conception de nouveaux matériaux photoniques [186–190], phoniques [144, 177], ou biomédicaux [178, 179, 182].

## 7 Notations

$c(r)$	concentration en molécules solubles dans la phase continue en $r$ ( $\text{m}^{-3}$ )
$\bar{c}_\beta$	concentration moyenne en molécules faiblement solubles dans la phase continue ( $\text{m}^{-3}$ )
$\bar{c}$	concentration moyenne en molécules solubles dans la phase continue ( $\text{m}^{-3}$ )
$C(R, \eta)$	concentration en molécules solubles à l'interface gaz-liquide ( $\text{m}^{-3}$ )
$C_0$	solubilité de l'espèce soluble dans la phase continue à $P_0$ ( $\text{m}^{-3}$ )
$C_\beta(R, \eta)$	concentration en molécules faiblement solubles à l'interface gaz-liquide ( $\text{m}^{-3}$ )
$C_{\beta_0}$	solubilité de l'espèce faiblement soluble dans la phase continue à $P_0$ ( $\text{m}^{-3}$ )
$D$	constante de diffusion dans la phase continue ( $\text{m}^2/\text{s}$ )
$D_\beta$	constante de diffusion dans la phase continue ( $\text{m}^2/\text{s}$ )
$d_g$	diamètre théorique d'une goutte (m)
$d_{liq}$	diamètre seuil de liquéfaction (m)
$d_B$	diamètre d'équilibre métastable (m)
$j_\alpha$	densité de flux des molécules solubles à l'interface gaz-liquide ( $\text{m}^{-2}.\text{s}^{-1}$ )
$k$	constante de Boltzmann ( $1,3806503.10^{-23}$ J/K)
$P_0$	pression de référence (Pa)
$P_\alpha$	pression partielle de l'espèce $\alpha$ (Pa)
$P_\beta$	pression partielle de l'espèce $\beta$ (Pa)
$P_{atm}$	pression atmosphérique (Pa)
$P_{b_0}$	pression initiale dans une bulle (Pa)
$P_{bulle}$	pression dans une bulle (Pa)
$P_{C_6F_{14}}$	pression partielle en perfluorohexane (Pa)
$P_{C_6F_{14}}^{sat}$	pression de vapeur saturante du perfluorohexane (Pa)
$P_{fluo}$	pression de vapeur saturante du gaz fluoré (Pa)
$P_i^{sat}$	pression de vapeur saturante du gaz $i$ (Pa)
$P_{sat}$	pression de vapeur saturante (Pa)
$P_{tot}$	pression total dans le volume (Pa)
$Q_{g1}$	débit de gaz 1 ( $\text{m}^3/\text{s}$ )
$Q_{g2}$	débit de gaz 2 ( $\text{m}^3/\text{s}$ )
$Q_l$	débit de liquide ( $\text{m}^3/\text{s}$ )
$r$	distance à partir du centre d'une bulle (m)
$R$	rayon d'une bulle (ou goutte) (m)
$R_0$	rayon initial d'une bulle (m)
$R_B$	rayon d'équilibre stable (m)

$R_i$	rayon de la bulle $i$ (m)
$R_S$	rayon d'équilibre instable (m)
$t$	temps (s)
$T$	température (K)
$T_0$	température de prélèvement (K)
$V$	volume de liquide par bulle ( $\text{m}^3$ )
$v_\alpha$	volume moléculaire (liquide) ( $\text{m}^3$ )
$V_{b_0}$	volume initial d'une bulle ( $\text{m}^3$ )
$x_{C_6F_{14}}$	fraction moléculaire en perfluorohexane
$x'_{C_6F_{14}}$	fraction moléculaire en perfluorohexane après dilution
$x_{fluor}$	fraction moléculaire en espèce fluorée
$\alpha$	espèce soluble dans la phase continue
$\beta$	espèce insoluble dans la phase continue
$\varepsilon$	paramètre de saturation de la phase continue en espèce soluble
$\varepsilon_\beta$	paramètre de saturation de la phase continue en espèce faiblement soluble
$\eta$	nombre de molécules insolubles par bulle
$\eta_\alpha$	nombre de molécules solubles dans une bulle
$\eta_\beta$	nombre de molécules faiblement solubles dans la phase continue
$\eta_{tot}$	nombre total de molécules dans une bulle
$\mu_\alpha^g$	potentiel chimique de l'espèce $\alpha$ dans la phase gaz (J)
$\mu_\alpha^{g0}$	potentiel chimique de référence de l'espèce $\alpha$ dans la phase gaz (J)
$\mu_\alpha^l$	potentiel chimique de l'espèce $\alpha$ dans la phase liquide (J)
$\Pi_{osm}$	pression osmotique (Pa)
$\Pi_L$	pression de Laplace (Pa)
$\psi$	fonction de référence (J)
$\sigma$	tension interfaciale (N/m)





# **Troisième partie**

## **Mousse gélifiée**



## Chapitre VII

# Drainage de mousse gélifiante

**Nous étudions la modification des propriétés de transport d'une mousse d'alginate de sodium lors de l'ajout de son agent gélifiant, les ions calcium  $\text{Ca}^{2+}$ . Nous réalisons pour cela des expériences de drainage forcé.**

## 1 Introduction

De nombreuses études expérimentales et théoriques ont abordé les propriétés de transport dans les mousses aqueuses; ce milieu poreux déformable, dont la perméabilité dépend de sa fraction liquide [140, 141, 252–254]. Pour cela, on a souvent recouru à la situation de drainage forcé : la migration sous l'effet de la gravité d'un liquide injecté dans la mousse à un débit constant. L'écoulement du liquide est visualisé par la propagation d'un front de vitesse constante, qui s'établit dans les différents éléments de la mousse (voir **Chapitre III p. 75**) : les bords de Plateau, les vertex, mais également les films [255]. Outre l'influence du débit, la formulation utilisée en tensio-actif joue un rôle important sur la vitesse de front, en conférant aux interfaces des propriétés plus ou moins fluides. Ainsi, une certaine condition de bords est imposée à l'écoulement, ce dernier peut être alors du type bouchon ou de Poiseuille dans les bords de Plateau. Dans le cadre de la stabilité d'une mousse, des interfaces du type rigide améliore sa durée de vie en ralentissant l'écoulement et donc son assèchement.

Dans ce contexte, nous réalisons des expériences de drainage forcé d'une mousse d'alginate en présence de son agent gélifiant : l'ion calcium  $\text{Ca}^{2+}$ , dont le contact direct avec une solution d'alginate induit une gélification *instantanée* (**Chapitre II p. 36**). Ainsi, nos mesures montrent une modification drastique des propriétés de transport de la mousse. Dans ce chapitre, nous présentons les résultats préliminaires de ces expériences, accompagnés d'une brève interprétation.

## 2 Procédure expérimentale

### 2.a Solution moussante d'alginate de sodium

Une solution d'alginate de sodium ne mousse pas, il est nécessaire de lui ajouter un tensio-actif n'entraînant pas une précipitation et n'interférant pas avec les ions  $\text{Ca}^{2+}$ . Nous avons choisi un tensio-actif non ionique tel que le Triton X100 (voir **Figure VII.1**), de concentration micellaire critique (c.m.c.) de l'ordre de 0,1 g/L. Pour les expériences, nous utilisons 190 mL d'une solution composée de 0,98 % en masse d'alginate de sodium (soit près de 10 g/L) et de 6 g/L en tensio-actif triton X100, nous mélangeons pour cela :

- 95 mL d'une solution mère d'alginate de sodium à 1,96 % en masse (pour la préparation, voir l'**Annexe C**) ;
- 38 mL d'une solution mère de triton X100 à 60 g/L ;
- 57 mL d'eau déionisée.

L'ensemble est homogénéisé pendant 6 minutes à l'aide d'un barreau aimanté et d'un agitateur magnétique. La solution est prête à l'emploi, sa viscosité est d'environ 0,1 Pa.s.

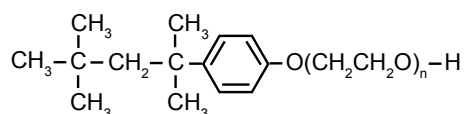
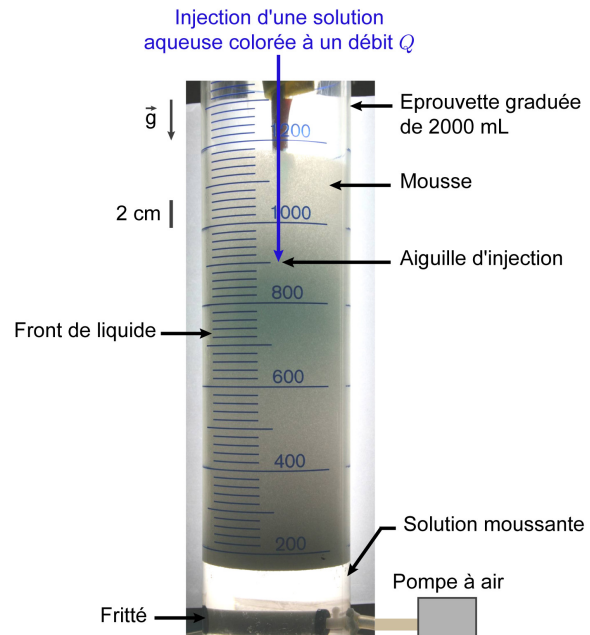


Figure VII.1 – Formule semi-développée du tensio-actif non ionique Triton X100 ( $n \simeq 9-10$ ).

## 2.b Montage expérimental

La **Figure VII.2** présente le montage utilisé pour les expériences de drainage forcé d'une mousse sous l'effet de la gravité. Une éprouvette de 2 000 mL (diamètre : 7,9 cm) accueille la solution moussante. Un fritté en céramique relié à une pompe à air est chargé de produire une mousse. Un pousse-seringue injecte de l'eau ou une solution de chlorure de calcium  $\text{CaCl}_2$  colorée à un débit volumique  $Q$ , par l'intermédiaire d'une aiguille insérée au centre de la mousse (au niveau de la graduation 900 mL de la colonne). Enfin, un tube fluorescent est placé à l'arrière de la colonne. Ainsi, la position du front coloré dans la mousse est suivie en fonction du temps à l'aide d'un appareil photographique ; l'image de la **Figure VII.2** en est l'illustration typique à un instant donné.

**Remarque:** Dans le cas de l'injection d'une solution de  $\text{CaCl}_2$ , une colonne au diamètre plus petit est préjudiciable car la solution ne s'écoule pas dans la mousse mais à essentiellement à l'interface colonne/mousse en raison de la gélification.



**Figure VII.2 – Montage expérimental de drainage forcé d'une mousse d'alginate de sodium.**

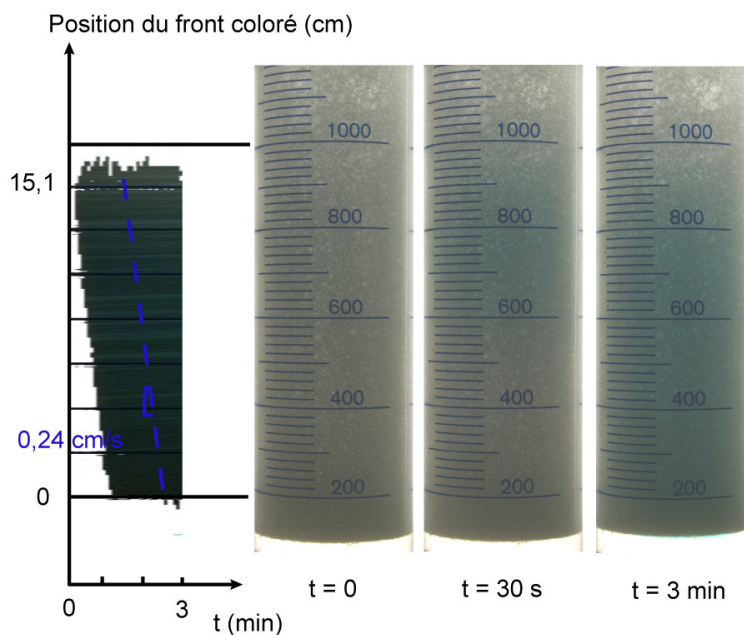
## 2.c Protocole expérimental

Le protocole est le suivant :

1. création de la mousse avec des bulles d'environ 1 mm de diamètre ;
2. drainage libre de la mousse pendant 10 minutes ;
3. injection d'eau colorée (expérience de référence) ou d'une solution colorée de chlorure de calcium (de concentration  $[\text{Ca}^{2+}]$ ), à un débit  $Q$  compris entre 8 et 141 mL/h ;
4. migration du front coloré vers le bas de la colonne, suivie par des prises de vue à une fréquence de 1 photographie toutes les 5 secondes ;
5. arrêt de l'injection lorsque le front atteint le bas de la mousse ;

6. utilisation du logiciel *ImageJ* [121] pour traiter les photographies et extraire la vitesse de front  $V$ .

Le traitement de l'ensemble des images par le logiciel *ImageJ* [121] permet d'isoler la couleur de la solution injectée, puis de créer des graphiques spatio-temporels (des images à différents instants sont accolées séquentiellement). Un exemple est donnée par la **Figure VII.3**, où nous présentons un graphique spatio-temporel et 3 photographies brutes d'une expérience de référence avec une injection d'eau colorée. Comme dans les expériences classiques, on constate une propagation du front à une vitesse constante dans la mousse, se traduisant par une pente constante sur le graphique spatio-temporel. Cette même démarche est utilisée pour l'injection d'une solution de  $\text{CaCl}_2$ .

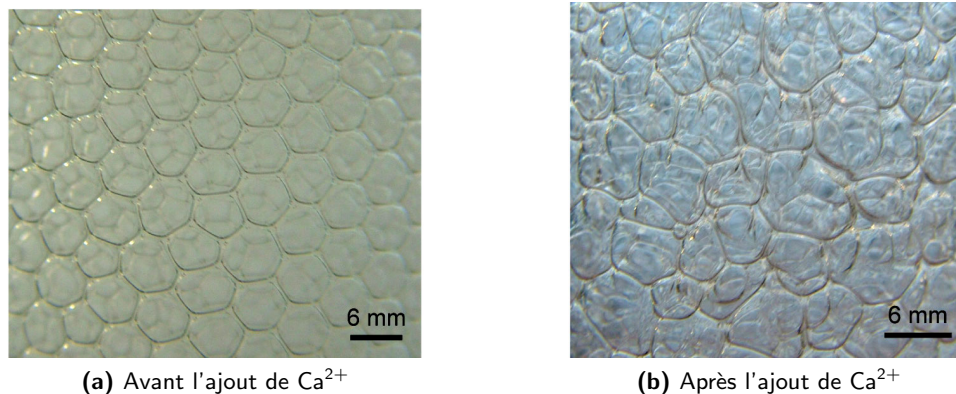


**Figure VII.3 – Graphique spatio-temporel et 3 photographies de la mousse à différents instants.** Les graduations du graphique correspondent aux graduations principales et secondaires de la colonne de mousse. L'origine verticale et la position 15,1 cm sont respectivement associées aux graduations 200 et 900 mL. À la position 15,1 cm, de l'eau colorée est injectée ici à un débit de 140,7 mL/h. Sur le graphique spatio-temporel, la frontière entre la zone colorée et claire traduit la position du front colorée à un instant  $t$ ; la pente donne la vitesse de front (0,24 cm/s).

## 3 Résultats

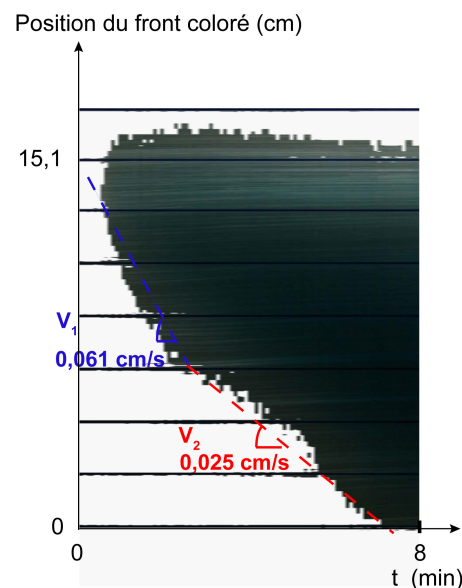
### 3.a Effet de la gélification sur le drainage

Le contact entre une solution de  $\text{Ca}^{2+}$  et la mousse d'alginate entraîne une gélification quasi-instantanée, modifiant ainsi les propriétés de transport. Une conséquence immédiate est une modification structurale de la mousse à l'échelle de la bulle comme l'illustre la **Figure VII.4** : les bulles initialement polyédriques passent à des formes très hétérogènes.



**Figure VII.4 – Modification de l'aspect d'une mousse d'alginate avec l'ajout direct d'ions  $\text{Ca}^{2+}$ .**

Un autre résultat est donné par la **Figure VII.5**. Comme on s'y attend, l'ajout de  $\text{Ca}^{2+}$  dans une mousse d'alginate fait décroître la vitesse du front en comparaison à l'injection d'eau pour un même débit  $Q$ . Mais plus étonnamment, l'expérience mène à l'apparition de deux vitesses de front successives  $V_1$  et  $V_2$ . Une vitesse  $V_1$  apparaît en début d'expérience et demeure pendant une durée dépendant de  $Q$ . Ensuite, il apparaît une transition brusque (rupture de pente dans le graphique spatio-temporel) de  $V_1$  à une vitesse plus faible  $V_2$ , soit de 0,061 à 0,025 cm/s pour la **Figure VII.5**. Ce phénomène reste observable pour l'ensemble des débits  $Q$  étudiés (entre 8 à 140 mL/h), une solution de  $\text{Ca}^{2+}$  engendre une diminution générale et une transition de la vitesse de front comme l'atteste la **Figure VII.6**; la perméabilité de la mousse est affectée suivant un certain mécanisme.



**Figure VII.5 – Graphique spatio-temporel d'une expérience de drainage forcé d'une mousse d'alginate avec une solution de  $\text{Ca}^{2+}$  à 0,05 mol/L, à un débit de 140,7 mL/h.**

Nous réalisons également des expériences à différentes concentrations en  $\text{CaCl}_2$  (0,005; 0,05; et 0,5 mol/L). Les résultats (**Figure VII.7**) montrent un comportement identique pour les concentrations à 0,05 et 0,5 mol/L en  $\text{Ca}^{2+}$ , avec l'existence de 2 vitesses de front successives. Mais pour 0,005 mol/L, il n'y a qu'une vitesse de front, et dont la dépendance en  $Q$  est plus faible.



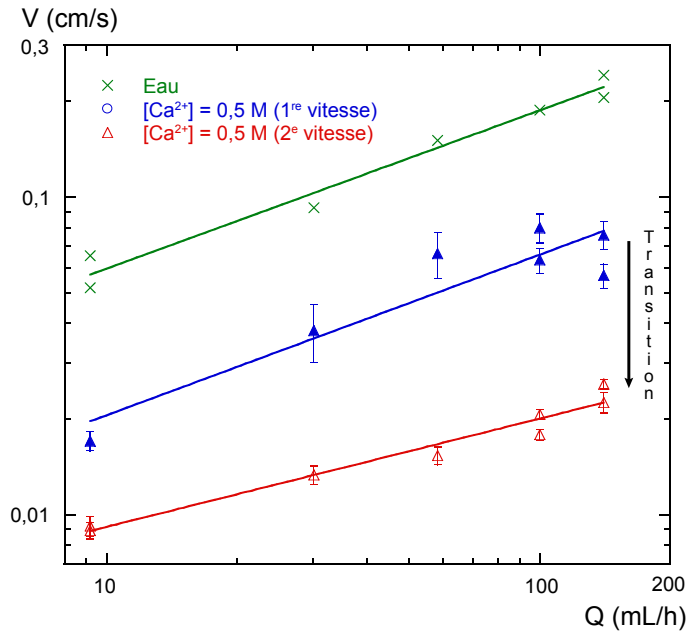


Figure VII.6 – Vitesse de front en fonction du débit d'injection : effet des ions  $Ca^{2+}$ .

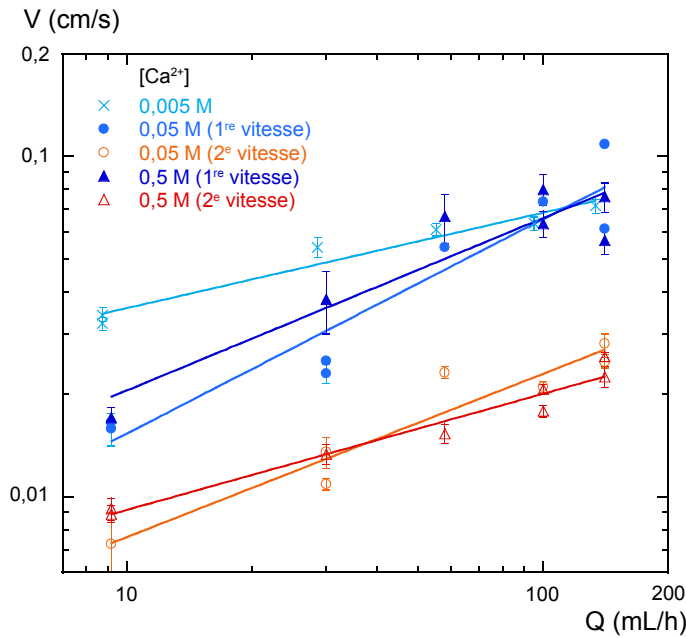
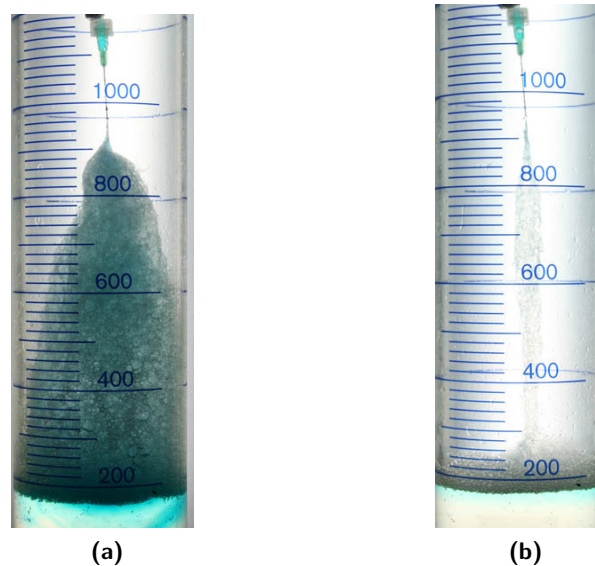


Figure VII.7 – Vitesse de front en fonction du débit d'injection : effet de la concentration en  $Ca^{2+}$ .

### 3.b Interprétations

L'existence d'une transition de vitesse de front est probablement reliée à un encombrement de la section de la colonne par la mousse gélifiée. Cela se justifie en observant l'état de la mousse à l'issue des expériences de drainage ; la mousse non gélifiée disparaît par évaporation et seule subsiste la mousse ayant suffisamment capté d'ions  $\text{Ca}^{2+}$  (**Figure VII.8**). Pour les expériences à 0,05 ou 0,5 mol/L en  $\text{Ca}^{2+}$  (**Figure VII.8(a)**), la mousse gélifiée forme un cône, dont le diamètre avoisine celui de l'éprouvette à une position verticale donnée, qui dépend du débit  $Q$  et sans doute de la durée d'injection. La comparaison entre un graphique spatio-temporel (ex. **Figure VII.5**) et une image du type **Figure VII.8(a)**, montre à un débit  $Q$  une similitude entre la position verticale de la transition de vitesse de front et celle de l'obstruction de la colonne par la mousse gélifiée. Cette interprétation se confirme en examinant le cas à 0,005 mol/L, où il existe une unique vitesse de front. En effet, la **Figure VII.8(b)** montre une mousse gélifiée d'aspect cylindrique qui n'obstrue pas la section de la colonne.



**Figure VII.8 – Aspect des mousses gélifiées produites à l'issue du drainage forcé.**  
Injection d'une solution de chlorure de calcium à 0,5 mol/L (a) et 0,005 mol/L (b).

Quant à l'aspect des mousses gélifiées obtenues, il est vraisemblablement relié à la concentration en ions  $\text{Ca}^{2+}$  par l'intermédiaire du nombre de pontage électrostatique (à un instant donné) au niveau des chaînes d'alginate de sodium. Rappelons qu'un ion  $\text{Ca}^{2+}$  se lie à deux groupements  $\text{COO}^-$  portés par les chaînes d'alginate de sodium, ainsi le système est théoriquement totalement ponté pour un rapport  $[\text{Ca}^{2+}]/[\text{Na}^+]$  égal à 0,5 ; où  $[\text{Na}^+]$  est la concentration en contre-ions et représente la concentration en groupements  $\text{COO}^-$ . La solution d'alginate de sodium a une concentration proche de 10 g/L, soit  $[\text{Na}^+] \simeq 0,0445$  mol/L (voir **Table II.2 p. 38**). Qualitativement, les solutions à 0,05 et 0,5 mol/L en  $\text{Ca}^{2+}$  mènent à des rapports  $[\text{Ca}^{2+}]/[\text{Na}^+]$  égaux respectivement à 1 et 11, cela indique que le contact direct avec la mousse crée un gel rigide, ce que nous constatons visuellement ainsi qu'au toucher. Nous pensons que cette rigidification entraîne une diminution locale de la perméabilité, les ions  $\text{Ca}^{2+}$  excédentaires sont alors entraînés vers des zones plus perméables autour de la zone gélifiée, pour former au final un cône de mousse gélifiée. Pour la concentration à 0,005 mol/L,

on a  $[Ca^{2+}]/[Na^+] = 0,1$  : la mousse est partiellement gélifiée. Néanmoins, l'apport continu d'ions  $Ca^{2+}$  entraîne une gélification complète de la zone considérée, et ainsi de suite. L'absence de forme conique s'explique par la durée de l'injection insuffisante pour générer une diminution significative de la perméabilité. Toutefois, pour les faibles concentrations en  $Ca^{2+}$ , il est probablement possible d'obtenir une forme de cône en augmentant fortement cette durée. Enfin, il est à noter que les mousses gélifiées produites par cette méthode sont des systèmes hétérogènes, leur dissection révèle un cœur liquide.

## 4 Conclusion et perspective

Nous avons réalisé des expériences de drainage forcé d'une mousse d'alginate de sodium en présence de son agent gélifiant, les ions calcium. Nous observons deux vitesses de front successives, dont la transition est vraisemblablement liée à l'obstruction de la colonne par la mousse gélifiée. Mais étonnamment, celle-ci conserve une certaine perméabilité malgré la gélification. Des expériences sur des mousses chargées en particules colloïdales tendent vers ce même constat [256] : un écoulement forcé dans une mousse même colmatée ne peut être stoppé. C'est dans cette voie que nous tâcherons par la suite de modéliser nos résultats pour mettre en lumière l'origine de la perméabilité d'une mousse gélifiée.



## Chapitre VIII

# Mousse cristalline et mousse stimuable gélifiées

**Nous démontrons la possibilité de réaliser des mousses rigides à partir de la microfluidique et de la matrice gélifiante étudiée au Chapitre II. Un pas supplémentaire vers les micromousses intelligentes est accompli avec la création des premières mousses rigides magnéto-réactives.**

## 1 Introduction

L'étude de matériaux *intelligents* capables de s'adapter à des *stimuli* externes est en plein développement. De nombreuses réalisations voient le jour telles que des muscles artificiels, des capteurs physico-chimiques, ou des systèmes biomimétiques, stimulables par la température, la qualité du solvant, le pH [15, 23, 257, 258], la lumière [19], une déformation mécanique [24], un champ électrique [259] ou magnétique [11, 22, 260–264].

Les ferrogels, gels physiques incorporant des particules magnétiques forment des milieux élastiques originaux dont l'élongation ou la courbure est contrôlée par un champ magnétique [26, 27]. Nous proposons d'utiliser ces ferrogels pour la fabrication de mousses magnéto-réactives, qui auront l'avantage d'être plus déformables que le matériaux massif en raison d'un module élastique plus faible [141]. Pour ce faire, nous choisissons de combiner les propriétés de gélification de l'alginate avec la technique microfluidique utilisée pour générer des mousses cristallines liquides (voir Chapitre IV). Ainsi, à la différence des mousses solides obtenues par les procédés actuelles [146, 265–268], nous obtenons des mousses rigides aux structures bien définies, idéales pour des applications photoniques, phoniques, ou mécaniques. Et en incorporant des nanoparticules magnétiques, nous réalisons des mousses rigides magnéto-stimulables.

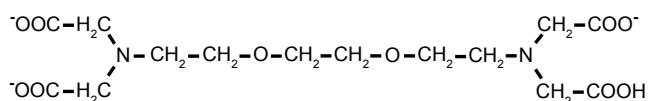
## 2 Gélification

Une solution d'alginate gélifie instantanément au contact d'ions  $\text{Ca}^{2+}$  ; un contrôle convenable de la structure du matériau n'est pas possible (pour plus d'informations voir p. 35). Pour la mise en forme, il est nécessaire de retarder la gélification. Nous utilisons la méthode présentée ci-dessous [46, 269, 270].

### 2.a Gélification retardée

Une solution d'ions  $\text{Ca}^{2+}$  complexés par des ions EGTA<sup>1</sup> est mélangée à une solution d'alginate de sodium préalablement préparée (pH = 7). Sous cette forme complexée, les ions  $\text{Ca}^{2+}$  sont *inactifs* : il n'y a pas de gélification. L'EGTA est une molécule ayant 4 groupements carboxyliques (Figure VIII.1), susceptibles de se déprotoner selon le pH.

Figure VIII.1 – Formule semi-développée de l'EGTA sous une forme partiellement déprotonée.

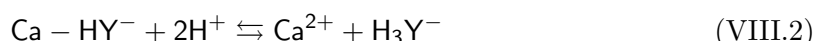


Une molécule d'EGTA sous sa forme triplement ionisée complexe un ion calcium par des interactions électrostatiques, la charge restante assure la solubilisation de l'édifice dans l'eau (éq. (VIII.1)).



où  $\text{H}_4\text{Y}$  symbolise l'EGTA sous sa forme acide, et  $\text{H}_3\text{Y}^-$  ;  $\text{H}_2\text{Y}^{2-}$  ;  $\text{HY}^{3-}$  et  $\text{Y}^{4-}$  les formes déprotonées. La gélification s'amorce par la diminution lente du pH de 7 à 3 : les molécules d'EGTA libèrent les ions  $\text{Ca}^{2+}$  par reprotonation (éq. (VIII.2)). Le gel formé est homogène.

1. EGTA : ethylene glycol-bis(2-aminoethylether)-N,N,N',N'-tetraacetic acid, fourni par *Fluka*.



L'acidification du milieu est obtenue par ajout de GDL<sup>2</sup>, qui a la propriété d'être lentement hydrolysé en milieu aqueux [271]. L'hydrolyse mène à l'apparition de l'acide gluconique (pKa = 3,77 à 25 °C), responsable de l'abaissement du pH de la solution (Figure VIII.2).

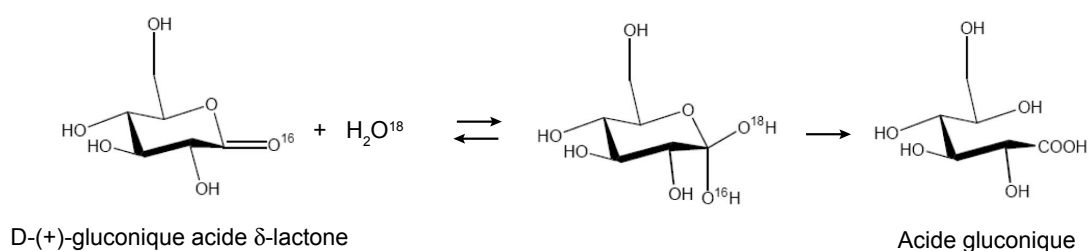


Figure VIII.2 – Mécanisme d'hydrolyse du GDL.

## 2.b Protocole expérimental

### ● Préparation des solutions aqueuses moussantes et gélifiantes

Nous donnons la méthode de préparation de 20 mL d'une solution à 5 g/L en alginate de sodium, 6 g/L en tensio-actif triton X100 (Figure VII.1), avec une quantité de complexe Ca-EGTA telle que  $[\text{Ca}^{2+}]/[\text{Na}^+] = 0,5$ , et avec éventuellement du ferrofluide citraté de fraction volumique  $\phi_{\text{ff}}$  en nanoparticules égale à 1 %<sup>3</sup>. Dans une fiole jaugée de 20 mL, on ajoute :

- 5 mL d'une solution mère d'alginate de sodium à 20 g/L ;
- 2 mL d'une solution mère de triton X100 à 60 g/L ;
- 6,097 mL de ferrofluide citraté mère (à 3,28 %) ;
- 0,44 mL (ou 2,174 mL en cas d'ajout de ferrofluide citraté) d'une solution mère de Ca-EGTA à 0,5 mol/L (voir Annexe C).

La fiole est complétée avec de l'eau déionisée, et la solution est homogénéisée par agitation manuelle.

### ● Production de mousses cristallines gélifiées

Pour obtenir une gélification au bout de 20 à 30 minutes, 0,132 g de GDL (ou 1,218 g en présence de 1 % de ferrofluide citraté) est ajouté à 9 mL de solution moussante, qui est ensuite agitée pendant au moins une minute. La gélification débute immédiatement sous une cinétique lente. De la solution est prélevée avec une seringue, afin d'alimenter le générateur à bulles (voir Chapitre IV) par des pousse-seringues ; les débits d'injection du liquide et du gaz (de l'air) sont de l'ordre de 30 mL/h. Les bulles monodisperses produites (diamètre : 500 μm) sont récupérées dans un récipient, dans lequel elles s'organisent spontanément pour former une mousse cristalline liquide comme nous l'avons décrit à la p. 83. Lorsque la gélification s'achève, on obtient une mousse cristalline gélifiée.

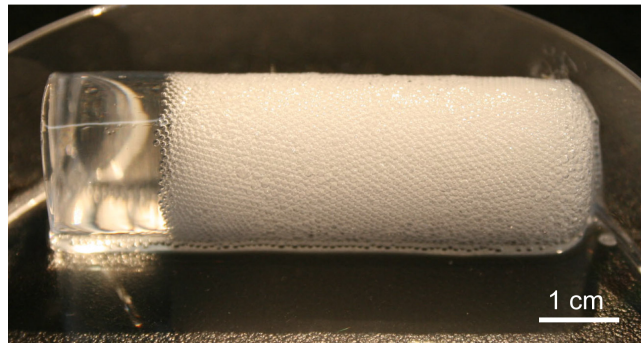
2. GDL : D-(+)-gluconique acide δ-lactone, fourni par *Fluka*. Il se présente sous la forme d'une poudre blanche.

3.  $[\text{Na}^+]$  représente la concentration en ions provenant du polyélectrolyte (et du ferrofluide)



### 3 Mousse cristalline gélifiée

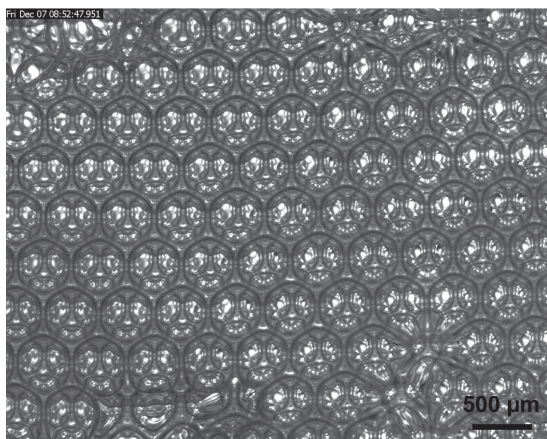
#### 3.a Observations



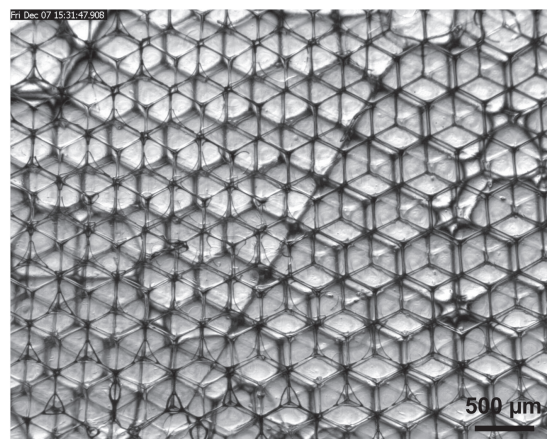
(a)



(b)



(c)



(d)

**Figure VIII.3 – Mousses cristallines gélifiées humides et sèches.**

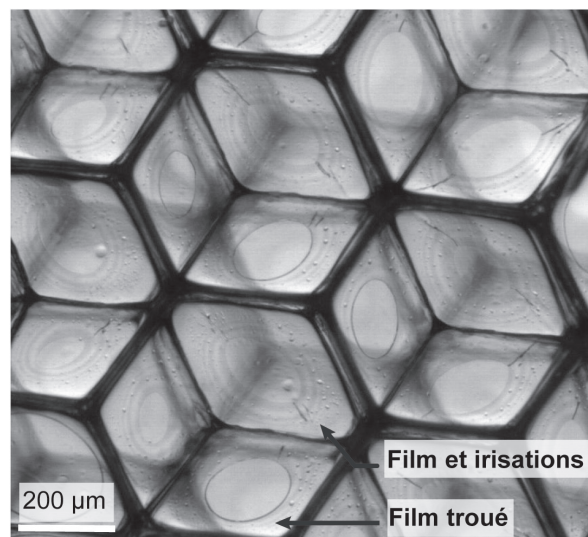
(a) et (b) Photographies, respectivement d'une carotte de mousse gélifiée humide avec une extrémité sans bulles, et d'une mousse gélifiée sèche. (c) et (d) Observations de la surface libre, respectivement d'une mousse gélifiée humide et sèche. Cette dernière laisse apparaître une structure en c.f.c. (à gauche) et en h.c. (à droite) séparées par un joint de grains.

L'aspect de mousses cristallines gélifiées est montré en **Figure VIII.3** par une série d'images allant de l'échelle de la paillasse à celle de la bulle. Cette mousse montre deux états suivant son humidité : une mousse humide (**Figure VIII.3(a)** et **(c)**) ou une mousse sèche (**Figure VIII.3(b)** et **(d)**). Le cas humide correspond à une mousse cristalline classique, dont les bulles et la structure sont figées. Cet état est maintenu à condition d'être dans une atmosphère saturée en humidité.

Par contre, laissé à l'air libre l'eau s'évapore totalement, et il apparaît une mousse rigide déshydratée (ou sèche) caractérisée par des cellules polyédriques. Cette mousse sèche a une structure de symétrie identique à celle des mousses humides. Cette architecture particulière est habituellement instable dans les mousses liquides sèches ; comme nous l'avons montré au **Chapitre V p. 92**, une transition de structure c.f.c. (cubique à faces centrées) à c.c. (cubique centré) apparaît lors de l'assèchement. Mais contrairement aux mousses liquides habituelles, il n'est pas possible de réhydrater la mousse d'alginate asséchée, tout comme il est impossible de réhydrater un gel massique d'alginate asséché. Nous énonçons dans la suite les spécificités de ces nouvelles mousses solides.

#### ● Films

Ces mousses gélifiées sèches sont constituées de zones où les films sont rompus (mousse ouverte), ou intacts (mousse fermée), voire présentant les deux situations comme l'illustre la **Figure VIII.4**. Nous observons des trous caractérisés par un fin bourrelet à leur périphérie, et des films irisés résultant vraisemblablement d'un drainage pendant la gélification. Ces irisations traduisent une augmentation de l'épaisseur du film du centre vers l'extérieur, de plus des hétérogénéités locales peuvent se présenter par la manifestation de petits bourrelets. Le centre de ces films nous apparaît invisible, il semble donc que l'on soit en présence de films noirs gélifiés : la lumière visible interfère par réflexion de manière destructive, l'épaisseur des films est alors inférieure à 20 nm [272, 273].



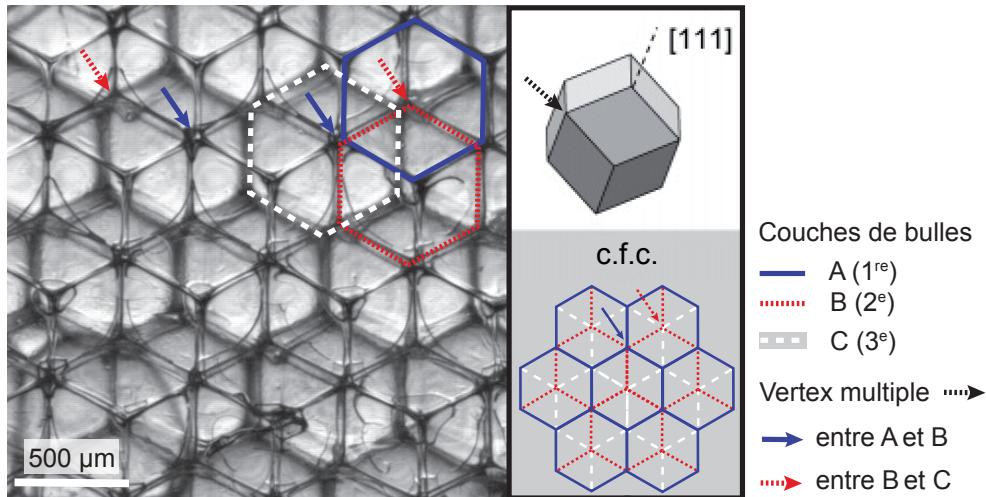
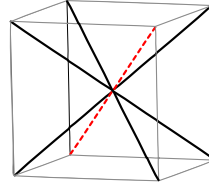
**Figure VIII.4 – État des films dans une mousse d'alginate gélifiée sèche.**

À notre connaissance, ces films noirs gélifiés n'ont jamais été décrits dans la littérature ; aussi bien dans le domaine des mousses de polyuréthane où l'ouverture des films est un mécanisme bien maîtrisé et contrôlé [265], que celui des films de savon contenant du polymère [273–278] ou des protéines [272, 279] dans le but d'une amélioration de leur stabilité.

### ● Vertex multiples

Dans les mousses rigides à forte fraction volumique de gaz, nous observons des jonctions de 8 bordures de Plateau (**Figure VIII.5**). Les mousses rigides n'obéissent donc pas aux lois de Plateau qui gouvernent les mousses liquides sèches, et selon lesquelles le nombre de bordures de Plateau qui se joignent en un vertex est toujours égal à quatre. Ces vertex particuliers sont reliés à la structure figée en c.f.c. (ou h.c.) et localisés entre deux couches de bulles adjacentes, comme le montre la **Figure VIII.6**.

**Figure VIII.5 – Vertex à 8 branches (en pointillé, direction d'observation habituelle) [174].**



**Figure VIII.6 – Localisation des vertex multiples.**

À gauche, mousse gélifiée sèche de structure c.f.c. constituée de 3 couches de bulles. À droite, cellule élémentaire (dodécaèdre rhombique) de la structure c.f.c. et motifs observés dans le plan normal à la direction [111] (empilement du type ABC).

Nous sommes donc en mesure d'obtenir des vertex multiples et de les stabiliser par gélification ; leurs propriétés mécaniques restent à être étudiées [280–282].

### 3.b Analyse de l'empilement des bulles

La gélification fige les structures des mousses ordonnées humides, qui se conservent lorsque l'eau s'évapore. Les mousses gélifiées à l'état sec offrent la possibilité d'observer à partir de la surface un nombre de couches de bulles supérieur à 3, en raison d'une transmission de la lumière plus grande que dans le cas humide (voir **Figure VIII.3(c)** et **(d)**). Ainsi, nous analysons les différentes séquences de couches comme le montre la **Figure VIII.6**. De cette analyse, on accède à des informations concernant les mécanismes d'organisation de bulles

monodisperses non colloïdales. La présence d'une structure dominante (ex. c.f.c. ou h.c.) se caractérise par un enchaînement bien spécifique des couches de bulles (ex. ABC ou ABA), et indique l'existence d'un confinement particulier [283]. Un confinement (par des parois solides ou par des cristaux voisins de mousse) induit une transmission des forces de proche en proche entre les objets et favorise une structure par rapport à une autre. Mais s'il existe seulement des interactions de contact entre premiers voisins (mousse non confinée), on doit vraisemblablement être en présence d'un enchaînement aléatoire de couches.

Nous déposons de la mousse en cours de gélification dans un récipient à symétrie cylindrique et dont le diamètre est d'environ 50 fois le diamètre des bulles ( $\simeq 500 \mu\text{m}$ ). Pour les observations, nous utilisons la microscopie optique qui permet d'observer aisément des empilements à 3 couches de bulles tels que ABC ou ABA, mais ne permet pas d'accéder aux couches suivantes généralement alignées aux premières. Ce problème est résolu par la microscopie confocale, qui permet d'observer individuellement différents plans. Mais compte tenu du diamètre des bulles et de la plage d'épaisseur de l'échantillon balayée par l'appareillage, nous parvenons seulement à imager 4 couches de bulles, dont les séquences sont les suivantes : ABCA, ABCB, ABAB, ou ABAC. Nos observations sont reportées en **Table VIII.1** et sont caractérisées par le test du  $\chi^2$  (*Chi Square test*) [284], qui consiste dans ce cas à caractériser un ensemble d'événements par la probabilité d'être aléatoire ( $P_{\chi^2} = 1$ ) ou non ( $P_{\chi^2} = 0$ ) (ex. pièce de monnaie truquée<sup>4</sup>). Dans le cas des empilements à 3 couches de bulles, la troisième couche est du type A ou C ; les observations indiquent que la probabilité que cela soit aléatoire est de 0,29. Quant aux cristaux à 4 couches, nous obtenons pour les séquences où la troisième couche est du type C ou A respectivement une probabilité  $P_{\chi^2}$  de 0,41 et 0,32 ; les indéterminations n'étant pas considérées dans le test du  $\chi^2$ . Donc, dans nos conditions expérimentales, le test du  $\chi^2$  indique qu'il existe des formes favorisées de cristallisation.

**Table VIII.1 – Types de séquences dans différentes mousses ordonnées composées d'au moins 4 couches de bulles.**

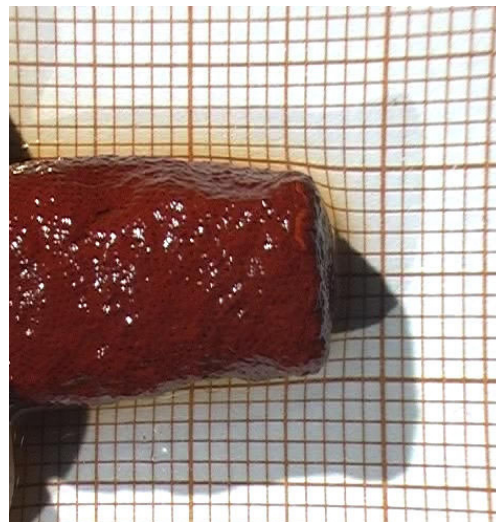
Séquences	Nombre d'observations	$P_{\chi^2}$
ABC (c.f.c. [111])	9	
ABA (h.c.)	5	0,29
ABCA	4	
ABCB	2	0,41
Indéterminé	3	
ABAB	1	
ABAC	3	0,32
Indéterminé	1	

De façon similaire, van der Net *et al.* ont effectué une analyse statistique de séquences à 3 couches de bulles monodisperses (de  $300 \mu\text{m}$ ) dans des mousses liquides déposées dans de larges récipients de 13,5 cm [159], les séquences sont obtenues en observant les motifs inscrits dans les bulles [157, 158]. De l'observation de 202 régions cristallines, van der Net *et al.* distinguent une préférence du système pour l'empilement ABC, comme dans nos observations (**Table VIII.1**) : il semble exister un confinement par le récipient ou par les cristaux voisins.

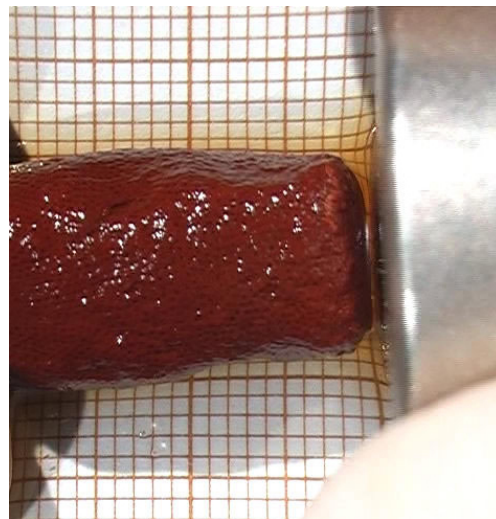
4. Une pièce de monnaie lancée 5 000 fois donne 2 512 fois pile et 2 488 fois face, le test du  $\chi^2$  mène à une probabilité  $P_{\chi^2} = 0,73$  : les lancés sont compatibles avec le hasard. Par contre, une autre pièce donne 2 570 pile et 2 430 face, on a alors  $P_{\chi^2} = 0,05$  : la pièce est truquée [284].

Mais, nous pensons qu'il existe également d'autres facteurs intervenant dans l'organisation des mousses liquides tels que : la viscosité de la solution, le drainage, le procédé de récupération de la mousse (voir **Chapitre IV**). De plus, la proximité de la surface libre peut favoriser l'assemblage compact des bulles sur un plan horizontal sous l'effet de forces capillaires, qu'on rencontre par exemple dans l'agrégation de billes de polystyrène à la surface de l'eau ou dans l'assemblage ordonné de particules submicrométriques [285, 286]. Il est certain que la connaissance du mécanisme d'organisation sera utile dans la création de mousses rigides aux structures ordonnées plus élaborées.

#### 4 Mousse gélifiée magnéto-stimuable



(a) Sans aimant



(b) Allongement de 10 % (aimant :  $\approx 0,3$  T)

Figure VIII.7 – Mousse gélifiée magnéto-stimuable (alginate de sodium à 5 g/L et  $\phi_{FF} = 1$  %).

L'introduction de nanoparticules magnétiques à la solution moussante permet d'accéder à une nouvelle classe de mousses : les mousses rigides magnéto-stimulables. Nous présentons en **Figure VIII.7**, l'effet d'un gradient de champ magnétique sur un cylindre de mousse gélifiée humide (aspect similaire à la **Figure VIII.3(a)**) : des déformations réversibles sont possibles. Une amélioration de ces propriétés de déformations est envisageable soit en augmentant la concentration en particules magnétiques, soit en diminuant la rigidité de la matrice gélifiée.

À notre connaissance, il n'existe à ce jour qu'un seul système semblable, se présentant sous la forme d'un alliage magnétique de Ni-Mn-Ga de porosité ouverte à 55 et 76 % [262, 268]. Les déformations réversibles de ce matériau sont de 0,115 % sous un champ magnétique de 0,97 T.

## 5 Conclusion et perspective

Nous sommes en mesure de créer des mousses gélifiées cristallines en associant les propriétés gélifiantes de l'alginate de sodium et la microfluidique. Les mousses gélifiées sèches comportent des structures (ex. vertex multiples, c.f.c., h.c.) généralement non rencontrées dans les mousses liquides en raison de leur instabilité. De plus, en incorporant des nanoparticules magnétiques, nous obtenons les premières mousses rigides magnéto-réactives.

Ces mousses rigides constituent un système polycristallin, où différents cristaux de bulles coexistent par l'intermédiaire de joints de grains et de dislocations. Les propriétés mécaniques de tels objets sont certainement très particulières et restent à être étudiées. Dans l'idée d'une plus grande maîtrise des caractéristiques de ces mousses, ou dans le contexte des applications photoniques ou phoniques, il sera utile de perfectionner le contrôle structurel pour éventuellement obtenir un monocristal. Cela passe par une meilleure compréhension du mécanisme d'auto-organisation des bulles dans une mousse liquide (**Chapitre IV**). De même, le contrôle des défauts (ex. les dislocations) dans les mousses liquides est peut-être intéressant pour la transition structurelle de cubique à faces centrées à cubique centré, comme nous le soulignons au **Chapitre V**. Ainsi, la palette structurelle des mousses gélifiées sera élargie, et une large gamme de mousses rigides stimulables aux propriétés diverses et variées pourra voir le jour.

# Conclusion

Dans l'idée de réaliser des micromousses aux propriétés optiques de réfraction dans le domaine du visible et stimulables par un champ magnétique, nous avons mené différentes études en parallèle.

Pour donner un caractère stimuable aux mousses, nous avons choisi un système mixte composé de nanoparticules magnétiques et d'alginate de sodium, ce dernier est un polyélectrolyte qui a la particularité de gélifier en présence d'ions  $\text{Ca}^{2+}$ . Ce mélange aqueux a été étudié avec des techniques rhéophysiques, mettant en lumière un comportement associatif entre le polyélectrolyte et les nanoparticules. En ce qui concerne le caractère photonique, il nécessite d'avoir une mousse avec une structure ordonnée. Nous avons donc généré des bulles monodisperses de l'ordre de  $100 \mu\text{m}$  à l'aide d'un dispositif microfluidique. Ces bulles s'auto-organisent en réseaux cubiques à faces centrées (c.f.c.) avec des orientations différentes (polycristal), et constituent une mousse ordonnée à 3 dimensions. Une structure supplémentaire cubique centrée (c.c.) est accessible en asséchant cette mousse cristalline, comme nous l'avons montré au travers de la première étude quantitative de la pression osmotique d'une mousse en fonction de la fraction liquide. Pour manipuler la lumière dans le domaine du visible, il est nécessaire de réaliser des mousses monodisperses avec des cellules de très petites tailles, de l'ordre de  $1 \mu\text{m}$ . Pour cela, nous avons utilisé et exploré une méthode de rétrécissement de bulles avec une analyse théorique et expérimentale. Mais la principale limitation réside dans la stabilisation des bulles, particulièrement éphémères aux tailles micrométriques. Pour y remédier, une solution consiste à gélifier le système en utilisant les propriétés gélifiantes de l'alginate de sodium. Nous avons d'ailleurs montré qu'il est possible de conserver par gélification les structures des mousses cristallines obtenues par la microfluidique. L'incorporation de nanoparticules magnétiques a permis au final d'accéder aux premières mousses rigides magnéto-stimulables.

Dans un futur proche, les efforts seront dirigés vers la création de bulles submicrométriques stables. La transposition d'une gélification à l'échelle micrométrique mènera sans doute à l'apparition des premières mousses photoniques. Une stratégie alternative pour atteindre cet objectif consiste à utiliser des gouttes issues également de la méthode de rétrécissement de bulles développée dans cette thèse, dont le potentiel est tel que la création de gouttes monodisperses de taille submicrométrique contrôlée est fortement envisageable. En effet, il est possible de concevoir des matériaux poreux structurés à partir de l'organisation de gouttes monodisperses dans une solution de polymère, subissant ensuite une évaporation [287, 288]. L'émergence de la matière molle dans les nanotechnologies et la conception de matériaux intelligents annonce le développement d'applications innovantes dans des domaines variés.





# Annexes



## Annexe A

# Temps de relaxation d'une chaîne de polymère en solution

Les temps de relaxation de Zimm et de Rouse d'une pelote de polymère en régime dilué sont évalués [31, 57]. Ces temps les plus longs de relaxation sont déterminés à partir de la taille de la pelote  $R \approx N^\nu a$  (avec  $N$  le degré de polymérisation,  $a$  la taille d'un monomère,  $\nu$  égale à 3/5 en bon solvant, 1/2 en solvant  $\theta$ , et 1/3 en mauvais solvant), et du coefficient de diffusion  $D$  donné par la relation d'Einstein  $D = kT/\zeta$ , où  $k$  est la constante de Boltzmann,  $T$  la température et  $\zeta$  un coefficient de friction de type Stokes de la pelote avec le solvant.

### Modèle de Zimm

Dans le modèle de Zimm, une chaîne de polymère est représentée par l'assemblage linéaire de grains reliés par des ressorts (tout comme dans le modèle de Rouse), en friction avec le solvant et couplés par des interactions hydrodynamiques. En conséquent, une pelote de polymère emmène du solvant en son sein lors de ces déplacements dans ce même solvant [31]. Le coefficient de diffusion de la chaîne assimilée à une sphère dure de rayon  $R$  est donné par :

$$D_{Zimm} = \frac{kT}{\eta_s R} \quad (\text{A.1})$$

où  $\zeta \approx \eta_s R$  est donné par la loi de Stokes avec  $\eta_s$  la viscosité du solvant. La chaîne se déplace sur une distance de l'ordre de sa taille  $R$  selon un temps donné par  $\tau_{Zimm} \approx R^2/D_{Zimm}$ . On en déduit que l'expression du temps de Zimm est :

$$\tau_{Zimm} \approx \frac{\eta_s}{kT} R^3 \quad (\text{A.2})$$

ou écrite d'une autre manière :

$$\tau_{Zimm} \approx \frac{\eta_s a^3}{kT} N^{3\nu} = \tau_0 N^{3\nu} \quad (\text{A.3})$$

où  $\tau_0 \approx \eta_s a^3/(kT)$  est le temps de relaxation d'un monomère.

## Modèle de Rouse

De même avec le modèle de Rouse, qui ne considère pas les interactions hydrodynamiques : le solvant passe librement au travers de la pelote lors de ses déplacements, les  $N$  monomères de taille  $a$  participent à la friction visqueuse [31]. Le coefficient de diffusion de la chaîne s'écrit alors :

$$D_{Rouse} = \frac{kT}{\eta_s N a} \quad (\text{A.4})$$

où  $\zeta \approx N\eta_s a$ . La chaîne se déplace sur une distance de l'ordre de sa taille  $R$  selon un temps donné par  $\tau_{Rouse} \approx R^2/D_{Rouse}$ . On en déduit que l'expression du temps de Rouse est :

$$\tau_{Rouse} \approx \frac{\eta_s a}{kT} N R^2 \quad (\text{A.5})$$

Et en développant :

$$\tau_{Rouse} \approx \frac{\eta_s a^3}{kT} N^{1+2\nu} = \tau_0 N^{1+2\nu} \quad (\text{A.6})$$

$\tau_0 \approx \eta_s a^3/(kT)$  étant le temps de relaxation d'un monomère, ou autrement dit de la sous-unité du système. De plus, le temps de Rouse (comme celui de Zimm) dépend de la conformation du polymère par l'intermédiaire du paramètre  $\nu$ .

## Modèle de Reptation

Le coefficient de diffusion d'une chaîne le long de son tube reptation est de type Rouse, les  $N/g_c$  blobs de corrélation de taille  $\xi_c$  constituant la chaîne sont en friction avec le solvant de viscosité  $\eta_s$ , ainsi :

$$D_{tube} \approx \frac{kT}{\eta_s (N/g_c) \xi_c} \quad (\text{A.7})$$

La chaîne sort de son tube de reptation initial au bout du temps  $\tau_{rept}$  :

$$\tau_{rept} \approx \frac{L_{tube}^2}{D_{tube}} \quad (\text{A.8})$$

où  $L_{tube} \approx (N/N_e)d_{tube}$  est la longueur du tube, constituée de  $N/N_e$  blobs de taille  $d_{tube} \approx (N_e/g_c)^{1/2}\xi_c$  (le diamètre du tube de reptation, voir **Figure I.5 p. 12**). L'expression du temps de reptation est donc :

$$\tau_{rept} \approx \frac{\eta_s}{kT} \left(\frac{N}{N_e}\right)^3 \left(\frac{N_e}{g_c}\right)^2 \xi_c^3 \quad (\text{A.9})$$

Sur une échelle comprise entre  $\xi_c$  et  $d_{tube}$ , le temps de relaxation de la marche aléatoire des  $N_e/g_c$  blobs de corrélation de taille  $\xi_c$  est un temps de type Rouse, dont la forme est donnée par l'éq. (A.6) :

$$\tau_{Rouse} \approx \frac{\eta_s \xi_c^3}{kT} \left(\frac{N_e}{g_c}\right)^2 \quad (\text{A.10})$$

où un blob de corrélation (la sous-unité) relaxe suivant un processus de Zimm. Et on voit donc que :

$$\frac{\tau_{rept}}{\tau_{Rouse}} \approx \left(\frac{N}{N_e}\right)^3 \quad (\text{A.11})$$



## Annexe B

# Rhéométrie

### Modèle de Cross : Paramètres d'ajustement

La **Table B.1** présente les résultats de l'ajustement des courbes de la **Figure II.10** (p. 39) par le modèle de Cross :

$$\eta = \eta_{\infty} + \frac{\eta_0 - \eta_{\infty}}{1 + (\tau\dot{\gamma})^p} \quad (\text{B.1})$$

$C_{alg}$ (g/L)	$\eta_0$ (Pa.s)	$\eta_{\infty}$ (Pa.s)	$\tau$ (s)	$p$	R (coeff. de régression)
2,5	0,010	0,006	0,00071	1,37	0,99914
5	0,025	0,010	0,00073	1,09	0,99962
7,5	0,048	0,012	0,00088	0,94	0,99991
10	0,100	0,013	0,00122	0,80	0,99949
12	0,222	0,021	0,00173	0,87	0,99262
18	0,570	-0,00031	0,00500	0,69	0,99954
25	1,597	-0,0019	0,00899	0,74	0,99934
30	2,970	0,029	0,01115	0,76	0,99964
40	10,377	-0,254	0,03441	0,65	0,99766
50	26,753	-1,090	0,077189	0,58	0,99918

**Table B.1 – Paramètres d'ajustement du modèle de Cross.**

L'indice de rhéofluidification  $p$  est un simple paramètre ajustable. Pour les concentrations supérieures à 12 g/L, la seconde viscosité newtonienne  $\eta_{\infty}$  est négative ; cela est sans conséquence tant que sa valeur absolue est négligeable devant la viscosité  $\eta_0$  correspondante.

### Viscosimétrie capillaire : Protocole

Les capillaires utilisés sont de marque *Ubbelohde*, ils ont chacun un diamètre interne et une constante caractéristique K donnés :



- capillaire I Typ 537–10 : diamètre interne = 0,40 mm et  $K = 0,01006 \text{ mm}^2/\text{s}^2$  ;
- capillaire II Typ 538–20 : diamètre interne = 0,70 mm et  $K = 0,1 \text{ mm}^2/\text{s}^2$  ;
- capillaire II Typ 532–20 : diamètre interne = 1,13 mm et  $K = 0,1022 \text{ mm}^2/\text{s}^2$ .

Les deux derniers capillaires ont été utilisés principalement dans le but de vérifier que les mesures de viscosité sont bien indépendantes des caractéristiques du capillaire.

Protocole :

- Le bain thermostaté est mis en marche, la mise en température à  $25,0 \pm 0,3 \text{ }^\circ\text{C}$  s'effectue pendant au moins 30 min.
- Le capillaire est rincé 2 fois avec la solution à étudier.
- Le capillaire rempli de la solution est placé dans le bain pendant 10 min, pour la mise en température.
- Au moins 3 mesures successives sont effectuées.

## Annexe C

# Préparation des solutions aqueuses

### Solutions d'alginate de sodium (et ferrofluide citraté)

1. Une masse donnée de poudre d'alginate de sodium est déposée dans un volume connu d'eau déionisée. L'ensemble est agité pendant au moins 2 heures à 40 °C.
2. Un volume donné de ferrofluide est ajouté. L'ensemble est homogénéisé pendant 30 minutes.

### Solution Ca-EGTA à 0,5 mol/L et de pH 7 (50 mL)

EGTA : ethylene glycol-bis(2-aminoethylether)-N,N,N',N'-tetraacetic acid

$M(\text{EGTA}) = 380,35 \text{ g/mol}$

$M(\text{CaCl}_2, 2\text{H}_2\text{O}) = 147,015 \text{ g/mol}$

1. Des quantités équimolaires (0,025 mol) de  $\text{CaCl}_2, 2\text{H}_2\text{O}$  et de EGTA sont introduites dans 25 mL d'eau déionisée, soit une masse respective de 3,675 et 9,509 g. Un agitateur magnétique homogénéise la solution, et un pH-mètre contrôle le pH ; le pH est proche de 2 et l'EGTA ne se dissout pas.
2. Des pastilles d'hydroxyde de sodium NaOH (environ 4 g) sont ajoutées à la solution pour amener le pH à 7. La solution devient limpide vers un pH de 4-5 : l'EGTA s'associe aux ions calcium.
3. La solution est transvasée dans une fiole jaugée de 50 mL, pour être complétée jusqu'au trait de jauge avec de l'eau déionisée. Elle se conserve ensuite sans précaution particulière.



## Annexe D

# Potentiel chimique de l'espèce soluble dans une goutte

Le système considéré dans cet annexe est une goutte de rayon  $R$  (phase  $A$ ) composée majoritairement de molécules  $\alpha$  et contenant  $\eta$  molécules  $\beta$ , respectivement solubles et insolubles dans la phase continue autour de la goutte (phase  $B$ ). Dans le cadre de la théorie des solutions idéales et diluées [217, 218], le potentiel chimique du composé  $\alpha$  (le solvant) dans la goutte s'exprime par :

$$\mu_{\alpha}^A(T, P, c) = \mu_{\alpha}^{A0}(T, P) + kT \ln(1 - c) \approx \mu_{\alpha}^{A0}(T, P) - kTc \quad (\text{D.1})$$

où  $c \ll 1$  est la concentration en soluté  $\beta$ ,  $T$  la température,  $k$  la constante de Boltzmann, et  $\mu_{\alpha}^{A0}(T, P)$  le potentiel chimique du solvant pur à la pression  $P$ . Le terme  $\mu_{\alpha}^{A0}(T, P)$  est explicité par la relation de Gibbs-Duhem :

$$d\mu_{\alpha}^{A0} = s_{\alpha}dT + v_{\alpha}dP \quad (\text{D.2})$$

où  $s_{\alpha}$  est l'entropie moléculaire du solvant pur, et  $v_{\alpha}$  son volume moléculaire considéré comme une constante (fluide incompressible). Ainsi par  $(\partial\mu_{\alpha}^{A0}/\partial P)_T = v_{\alpha}$ , le potentiel chimique du solvant pur s'écrit :

$$\mu_{\alpha}^{A0}(T, P) = \mu_{\alpha}^{A0}(T, P_0) + v_{\alpha}(P - P_0) \quad (\text{D.3})$$

où  $P_0$  est une pression de référence. La pression dans la goutte est donnée par la loi de Laplace :  $P = P_0 + 2\sigma/R$ , avec  $\sigma$  la tension interfaciale. En injectant l'éq. (D.3) dans l'éq. (D.1), et avec  $c \approx \eta v_{\alpha}/(4\pi R^3/3)$ ; on trouve l'expression (D.4) utilisée par Webster et Cates dans leur étude théorique [216].

$$\mu_{\alpha}^A(T, R, \eta) \approx \mu_{\alpha}^{A0}(T, P_0) + \frac{2\sigma}{R}v_{\alpha} - \frac{v_{\alpha}\eta kT}{(4/3)\pi R^3} \quad (\text{D.4})$$

Pour les bulles, la démarche est identique mais avec un volume moléculaire  $v_{\alpha}$  donné par exemple, par la loi des gaz parfaits.



# Bibliographie

- [1] Joël de Rosnay. Les matériaux intelligents. [http://csiweb2.cite-sciences.fr/derosnay/articles/utls\\_conf.html](http://csiweb2.cite-sciences.fr/derosnay/articles/utls_conf.html), 2000.
- [2] Olivier Cador. Matériaux intelligents. <http://licence-math.univ-rennes1.fr/LicenceMath/Documents/intelligents.pdf>.
- [3] Smart materials. [http://en.wikipedia.org/wiki/Smart\\_materials](http://en.wikipedia.org/wiki/Smart_materials).
- [4] Clément Sanchez, Hervé Arribart, and Marie Madeleine Giraud Guille. Biomimetism and bioinspiration as tools for the design of innovative materials and systems. *Nature Mat.*, 4 :277–288, 2005.
- [5] Corinne Chevillard and Patrick Guenoun. Les matériaux biomimétiques. *Bulletin de la S.F.P.*, pages 5–10, juillet-août 2006. [http://www.sfpnet.fr/fichiers\\_communs/publications/articles/chevallardguenoun.pdf](http://www.sfpnet.fr/fichiers_communs/publications/articles/chevallardguenoun.pdf).
- [6] Brian Chan, N. J. Balmforth, and A. E. Hosoi. Building a better snail : Lubrication and adhesive locomotion. *Phys. Fluids*, 17 :113101, 2005.
- [7] Eric Lauga and A. E. Hosoi. Tuning gastropod locomotion : Modeling the influence of mucus rheology on the cost of crawling. *Phys. Fluids*, 18 :113102, 2006.
- [8] Randy H. Ewoldt, Christian Clasen, A. E. Hosoi, and Gareth H. McKinley. Rheological fingerprinting of gastropod pedal mucus and synthetic complex fluids for biomimicking adhesive locomotion. *Soft Matter*, 3 :634–643, 2007.
- [9] Anette E. Hosoi (Hatsopoulos Microfluids Laboratory). Robotic snails may save lives. <http://dsc.discovery.com/videos/tech-robotic-snails-may-save-lives.html>.
- [10] Étienne Guyon, Jean-Pierre Hulin, and Luc Petit. *Hydrodynamique physique*. EDP sciences. CNRS Editions, 2001.
- [11] Rémi Dreyfus, Jean Baudry, Marcus L. Roper, Marc Fermigier, Howard A. Stone, and Jérôme Bibette. Microscopic artificial swimmers. *Nature*, 437 :862–865, 2005.
- [12] Pietro Tierno, Ramin Golestanian, Ignacio Pagonabarraga, and Francesc Sagués. Controlled Swimming in Confined Fluids of Magnetically Actuated Colloidal Rotors. *Phys. Rev. Lett.*, 101 :218304, 2008.
- [13] Ping Xie and Rongben Zhang. Liquid crystal elastomers, networks and gels : advanced smart materials. *J. Mater. Chem.*, 15 :2529–2550, 2005.
- [14] Richard A. L. Jones. Soft machines (blog). <http://www.softmachines.org/>.
- [15] Delphine El Kharrat. *Gels de polymères dopés par des nanoparticules de maghémite pour l'élaboration de matériaux magnétiques et thermosensibles*. Thèse de doctorat, Université Pierre et Marie Curie - Paris 6, Septembre 2007. Laboratoire Liquides Ioniques et Interfaces Chargées - UMR 7612, Directeur de thèse : Valérie Cabuil.

- [16] Fabrice Cousin. *Comportement de phase de colloïdes sphériques et plaquettaires*. Thèse de doctorat, Université Pierre et Marie Curie - Paris 6, Septembre 2000. Laboratoire Liquides Ioniques et Interfaces Chargées - UMR 7612, Directeur de thèse : Valérie Cabuil.
- [17] Jérôme Claracq, Jérôme Sarrazin, and Jean-Pierre Montfort. [Viscoelastic properties of magnetorheological fluids](#). *Rheol. Acta*, 43 :38–49, 2004.
- [18] T. Budtova and P. Navard. [Hydrogel suspensions as an electro-rheological fluid](#). *Polymer*, 42 :4853–4858, 2001.
- [19] Munenori Yamada, Mizuho Kondo, Ryo Miyasato, Yumiko Naka, Jun ichi Mamiya, Motoi Kinoshita, Atsushi Shishido, Yanlei Yu, Christopher J. Barrett, and Tomiki Ikeda. [Photomobile polymer materials-various three-dimensional movements](#). *J. Mater. Chem.*, 19 :60–62, 2009.
- [20] Philippe Cordier, François Tournilhac, Corinne Soulié-Ziakovic, and Ludwik Leibler. [Self-healing and thermoreversible rubber from supramolecular assembly](#). *Nature*, 451 :977–980, 2008.
- [21] Florence Elias. *Organisation de motifs bidimensionnels de ferrofluide : le cas de la structure cellulaire*. Thèse de doctorat, Université Denis Diderot - Paris 7, 1997.
- [22] Éric Janiaud. [Élasticité, Morphologie et Drainage Magnétique dans les Mousses liquide](#). Thèse de doctorat, Université Denis Diderot - Paris 7, 2004.
- [23] Hiroshi Fudouzi and Younan Xia. [Colloidal Crystals with Tunable Colors and Their Use as Photonic Papers](#). *Langmuir*, 19 :9653–9660, 2003.
- [24] Hiroshi Nakamura and Masahiko Ishii. [Effects of Compression and Shearing on the Microstructure of Polymer-Immobilized Non-Close-Packed Colloidal Crystalline Arrays](#). *Langmuir*, 21 :11578–11581, 2005.
- [25] Jiqiang Xia, Yurong Ying, and Stephen H. Foulger. [Electric-Field-Induced Rejection-Wavelength Tuning of Photonic-Bandgap Composites](#). *Adv. Mater.*, 17 :2463–2467, 2005.
- [26] M. Zrínyi, L. Barsi, and A. Büki. [Deformation of ferrogels induced by nonuniform magnetic fields](#). *J. Chem. Phys.*, 104 :8750, 1996.
- [27] Miklós Zrínyi, Dénes Szabó, and Hanns-Georg Kilian. [Kinetics of the shape change of magnetic field sensitive polymer gels](#). *Polym. Gels Networks*, 6(6) :441–454, 1998.
- [28] P. G. de Gennes. *Scaling concepts in polymer physics*. Cornell University Press, Ithaca and London edition, 1996.
- [29] Liliane Léger. *Cours polymère statistique*. Master 2 recherche. Spécialité : Mécanique Physique. Fluides complexes. Parcours : Physique des fluides complexes et des milieux structurés, Paris 7, 2004-2005.
- [30] Patrick Oswald. *Rhéophysique Ou comment coule la matière*. Collection Échelles. Belin, 2005.
- [31] Michael Rubinstein and Ralph H. Colby. *Polymer Physics*. Oxford University Press, 2006.
- [32] Andrey V. Dobrynin and Michael Rubinstein. [Theory of polyelectrolytes in solution and at surfaces](#). *Prog. Polym. Sci.*, 30 :1049–1118, 2005.

- [33] William W. Graessley. **Polymer chain dimensions and the dependence of viscoelastic properties on concentration, molecular weight and solvent power.** *Polymer*, 21(3) :258–262, 1980.
- [34] Y.-H. Lin. **Number of Entanglement Strands per Cubed Tube Diameter, a Fundamental Aspect of Topological Universality in Polymer Viscoelasticity.** *Macromolecules*, 20(12) :3080–3083, 1987.
- [35] Tom A. Kavassalis and Jaan Noolandi. **New View of Entanglements in Dense Polymer Systems.** *Phys. Rev. Lett.*, 59(23) :2674–2677, 1987.
- [36] Tom A. Kavassalis and Jaan Noolandi. **Entanglement Scaling in Polymer Melts and Solutions.** *Macromolecules*, 22(6) :2709–2720, 1989.
- [37] Andrey V. Dobrynin, Ralph H. Colby, and Michael Rubinstein. **Scaling theory of polyelectrolyte solutions.** *Macromolecules*, 28 :1859–1871, 1995.
- [38] M. Doi and S. F. Edwards. *The theory of polymer*, volume 73 of *International Series of Monographs on Physics*. Oxford, 1986.
- [39] M. Daoud, J. P. Cotton, B. Farnoux, G. Jannink, G. Sarma, H. Benoit, C. Duplessix, C. Picot, and P. G. de Gennes. **Solutions of Flexible Polymers. Neutron Experiments and Interpretation.** *Macromolecules*, 8(6) :804–818, 1975.
- [40] H. Hervet, L. Léger, and F. Rondelez. **Self-Diffusion in Polymer Solutions A Test for Scaling and Reptation.** *Phys. Rev. Lett.*, 42 :1681–1684, 1979.
- [41] M. Adam and M. Delsanti. **Viscosity of semi-dilute polymer solutions.** *J. Phys. France*, 43 :549–557, 1982.
- [42] M. Adam and M. Delsanti. **Viscosity and longest relaxation time of semi-dilute polymer solutions. I. Good solvent.** *J. Physique*, 44 :1185–1193, 1983.
- [43] Atsuyuki Ohshima, Aya Yamagata, Takahiro Sato, and Akio Teramoto. **Entanglement effects in semiflexible polymer solutions. 3. Zero-shear viscosity and mutual diffusion coefficient of poly(n-hexyl isocyanate) solutions.** *Macromolecules*, 32 :8645–8654, 1999.
- [44] <http://en.wikipedia.org/wiki/Polyelectrolyte>.
- [45] Damien Baigl. *Etude expérimentale de polyélectrolytes hydrophobes modèles*. Thèse de doctorat, Université Pierre et Marie Curie - Paris 6, 2003.
- [46] Stéphane Roger. *Synthèse et caractérisation de ferrogels à base d'alginate*. Thèse de doctorat, Université Pierre et Marie Curie - Paris 6, Septembre 2006. Laboratoire Liquides Ioniques et Interfaces Chargées - UMR 7612, Directeur de Thèse : Valérie Cabuil.
- [47] Jean-Louis Barrat and François Joanny. **Theory of polyelectrolyte solutions.** *Adv. chem. Phys.*, 94(1), 1996.
- [48] Xavier Chatellier. *Propriétés des polymères hydrosolubles en solution et surtout aux interfaces*. Thèse de doctorat, Université Strasbourg 1 - Louis Pasteur, 1998.
- [49] Catherine Esquenet. *Propriétés structurales et dynamiques des solutions de polyélectrolytes rigides et semi-rigides et de polysaccharides associatifs*. Thèse de doctorat, Université Joseph-Fourier - Grenoble I, 2003.
- [50] Gero Decher. **Fuzzy Nanoassemblies : Toward Layered Polymeric Multicomposites.** *Science*, 277 :1232–1237, 1997.



- [51] David C. Boris and Ralph H. Colby. Rheology of sulfonated polystyrene solutions. *Macromolecules*, 31 :5746–5755, 1998.
- [52] P.-G. de Gennes, P. Pincus, R. M. Velasco, and F. Brochard. Remarks on polyelectrolyte conformation. *Le Journal de Physique*, 37 :1461, 1976. <http://hal.archives-ouvertes.fr/jpa-00208549/fr/>.
- [53] Michael Rubinstein, Ralph H. Colby, and Andrey V. Dobrynin. Dynamics of semidilute polyelectrolytes solutions. *Phy. Rev. Lett.*, 73(20) :2776–2779, 1994.
- [54] Gerald S. Manning. Limiting laws and counterion condensation in polyelectrolyte solutions I. Colligative properties. *J. Chem. Phys.*, 51 :924–933, 1969.
- [55] F. Oosawa. *Polyelectrolytes*. Marcel Dekker, New-York, 1971.
- [56] Hucheng Zhang, Hanqing Wang, Jianji Wang, Ruifang Guo, and Qingzhi Zhang. The effect of ionic strength on the viscosity of sodium alginate solution. *Polym. Adv. Technol.*, 12 :740–745, 2001.
- [57] G. Couarraze and J. L. Grossiord. *Initiation à la Rhéologie, 3ème édition*. Tec & doc edition.
- [58] Y. Rabin, J. Cohen, and Z. Priel. Viscosity of Polyelectrolyte Solutions - The Generalized Fuoss Law. *J. Polym. Sci., Part C : Polym. Lett.*, 26 :397–399, 1988.
- [59] Y. Adachi, K. Nakaishi, and M. Tamaki. Viscosity of a Dilute Suspension of Sodium Montmorillonite in a Electrostatically Stable Condition. *J. Colloid Interface Sci.*, 198 :100–105, 1998.
- [60] Qi Liao, Andrey V. Dobrynin, and Michael Rubinstein. Molecular dynamics simulations of polyelectrolyte solutions : nonuniform stretching of chain and scaling behavior. *Macromolecules*, 36 :3386–3398, 2003.
- [61] M. Beer, M. Schmidt, and M. Muthukumar. The electrostatic expansion of linear polyelectrolytes : Effects of gengenions, co-ions, and hydrophobicity. *Macromolecules*, 30 :8375–8385, 1997.
- [62] J. Cohen, Z. Priel, and Y. Rabin. Viscosity of dilute polyelectrolyte solutions. *J. Chem. Phys.*, 88(11) :7111–7116, 1988.
- [63] T. A. Witten and P. Pincus. Structure and viscosity of interpenetrating polyelectrolyte. *Europhys. Lett.*, 3(3) :315–320, 1987.
- [64] Shichen Dou and Ralph H. Colby. Charge density effects in salt-free polyelectrolyte solution rheology. *J. Polym. Sci., Part B : Polym. Phys.*, 44 :2001–2013, 2006.
- [65] Maurice Drifford and Jean Pierre Dalbiez. Light scattering by dilute solutions of salt-free polyelectrolytes. *J. Phys. Chem.*, 88(22) :5368–5375, 1984.
- [66] Brett D. Ermi and Eric J. Amis. Influence of Backbone Solvation on Small Angle Neutron Scattering from Polyelectrolyte Solutions. *Macromolecules*, 30(22) :6937–6942, 1997.
- [67] Wendy E. Krause, Julia S. Tan, and Ralph H. Colby. Semidilute solution rheology of polyelectrolytes with no added salt. *J. Polym. Sci., Part B : Polym. Phys.*, 37 :3429–3437, 1999.
- [68] Shinya Ikeda and Hitoshi Kumagai. Scaling behavior of physical properties of food polysaccharide solutions : dielectric properties and viscosity of sodium alginate aqueous solutions. *J. Agric. Food Chem.*, 45 :3452–3458, 1997.

- [69] Masayoshi Yamaguchi, Michio Wakutsu, Yoshiaki Takahashi, and Ichiro Noda. [Viscoelastic properties of polyelectrolyte solutions. 1. Zero-shear viscosity.](#) *Macromolecules*, 25(1) :470–474, 1992.
- [70] Huaitian Bu, Giao T.M. Nguyen, and Anna-Lena Kjøniksen. [Effects of the quantity and structure of hydrophobes on the properties of hydrophobically modified alginates in aqueous solutions.](#) *Polym. Bull.*, 57(4) :563–574, 2006.
- [71] H. Schiessel and P. Pincus. [Counterion-Condensation-Induced Collapse of Highly Charged Polyelectrolytes.](#) *Macromolecules*, 31 :7953–7959, 1998.
- [72] O. Spalla. [Nanoparticle interactions with polymers and polyelectrolytes.](#) *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.*, 7 :179–185, 2002.
- [73] Phillipa Rayment, Simon B. Ross-Murphy, and Peter R. Ellis. [Rheological properties of guar galactomannan and rice starch mixtures - I. Steady shear measurements.](#) *Carbohydr. Polym.*, 28 :121–130, 1995.
- [74] Jean-François Le Meins, Paula Moldenaers, and Jan Mewis. [Suspensions in Polymer Melts. 1. Effect of Particle Size on the Shear Flow Behavior.](#) *Ind. Eng. Chem. Res.*, 41 :6297–6304, 2002.
- [75] M. A. Faers and P. F. Luckham. [Effect of the Steric Stabilizing Layer on the Phase Behavior and Rheology of Small Polystyrene Latex Dispersions Induced by Changes to the Concentration of Nonadsorbing Hydroxyethylcellulose.](#) *Langmuir*, 13(11) :2922–2931, 1997.
- [76] W C K Poon. [The physics of a model colloid-polymer mixture.](#) *J. Phys. : Condens. Matter*, 14 :R859–R880, 2002.
- [77] Wilson Poon. [Colloids as Big Atoms.](#) *Science*, 304 :830–831, 2004.
- [78] Smain Bousalem, Sihem Benabderrahmane, Yann Yip Cheung Sang, Claire Mangeney, and Mohamed M. Chehimi. [Covalent immobilization of human serum albumin onto reactive polypyrrole-coated polystyrene latex particles.](#) *J. Mater. Chem.*, 14 :3109–3116, 2005.
- [79] Cécile Goubault, Fernando Leal-Calderon, Jean-Louis Viovy, and Jérôme Bibette. [Self-Assembled Magnetic Nanowires Made Irreversible by Polymer Bridging.](#) *Langmuir*, 21(9) :3725–3729, 2005.
- [80] A. Sehgal, Y. Lalatonne, J.-F. Berret, and M. Morvan. [Precipitation-Redispersion of Cerium Oxide Nanoparticles with Poly\(acrylic acid\) : Toward Stable Dispersions.](#) *Langmuir*, 21 :9359–9364, 2005.
- [81] Jérémie Gummel. [Structure et mécanismes de formation de complexe polyélectrolytes-protéines.](#) Thèse de doctorat, Université Paris Sud - Paris XI, 2006.
- [82] A. A. Zinchenko, T. Sakaue, S. Araki, K. Yoshikawa, and D. Baigl. [Single-chain compaction of long duplex DNA by cationic nanoparticles : modes of interaction and comparison with chromatin.](#) *J. Phys. Chem. B*, 111 :3019–3031, 2007.
- [83] Michael E. Mackay, Tien T. Dao, Anish Tuteja, Derek L. Ho, Brooke Van Horn, Ho-Cheol Kim, and Craig J. Hawker. [Nanoscale effects leading to non-Einstein-like decrease in viscosity.](#) *Nature materials*, 2 :762–766, 2003.
- [84] Sharon C. Glotzer. [Complex rules for soft systems.](#) *Nature*, 2 :713–714, 2003.

- [85] Anish Tuteja, Michael E. Mackay, Craig J. Hawker, and Brooke Van Horn. [Effect of Ideal, Organic Nanoparticles on the Flow Properties of Linear Polymers : Non-Einstein-like Behavior](#). *Macromolecules*, 38(19) :8000–8011, 2005.
- [86] Anish Tuteja, Michael E. Mackay, Suresh Narayanan, Subashini Asokan, and Michael S. Wong. [Breakdown of the Continuum Stokes-Einstein Relation for Nanoparticle Diffusion](#). *Nano Lett.*, 7(5) :1276–1281, 2007.
- [87] Michael E. Mackay, Anish Tuteja, Phillip M. Duxbury, Craig J. Hawker, Brooke Van Horn, Zhibin Guan, Guanghui Chen, and R. S. Krishnan. [General Strategies for Nanoparticle Dispersion](#). *Science*, 311 :1740–1743, 2006.
- [88] Justin B. Hooper and Kenneth S. Schweizer. [Theory of Phase Separation in Polymer Nanocomposites](#). *Macromolecules*, 39(15) :5133–5142, 2006.
- [89] A. Johner, J. F. Joanny, S. Diez Orrite, and J. Bonet Avalos. [Gelation and phase separation in colloid-polymer mixtures](#). *Europhys. Lett.*, 56(4) :549–555, 2001.
- [90] Emmanuelle Dubois. *Stabilité des solutions colloïdales magnétiques (ferrofluides)*. Thèse de doctorat, Université Pierre et Marie Curie - Paris 6, 1997. Laboratoire Liquides Ioniques et Interfaces Chargées - UMR 7612.
- [91] O. Sandre, J. Browaeys, R. Perzynski, J.-C. Bacri, V. Cabuil, and R. E. Rosensweig. [Assembly of microscopic highly magnetic droplets : Magnetic alignment versus viscous drag](#). *Phy. Rev. E*, 59(2) :1736–1746, 1999.
- [92] F. Cousin, E. Dubois, and V. Cabuil. [Approach of the critical point of gas-liquid transitions in an electrostatically stabilized colloidal suspension](#). *J. Chem. Phys.*, 115 :6051, 2001.
- [93] J.-C. Bacri, R. Perzynski, D. Salin, V. Cabuil, and R. Massart. [Magnetic colloidal properties of ionic ferrofluids](#). *J. Magn. Magn. Mat.*, 62(1) :36–46, 1986.
- [94] J. C. Bacri, R. Perzynski, and D. Salin. [Magnetic and thermal behaviour of  \$\gamma\$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> fine grains](#). *J. Magn. Magn. Mat.*, 71(3) :246–254, 1988.
- [95] Yu.L. Raikher, V.I. Stepanov, J.C. Bacri, and R. Perzynski. [Orientational dynamics in magnetic fluids under strong coupling of external and internal relaxations](#). *J. Magn. Magn. Mat.*, 289 :222–225, 2005.
- [96] F. Cousin, E. Dubois, and V. Cabuil. [Tuning the interactions of a magnetic colloidal suspension](#). *Phys. Rev. E*, 68 :021405, 2003.
- [97] Bernard Cabane and Sylvie Hénon. *Liquides. Solutions, dispersions, émulsions, gels*. Collection Échelles. Belin, 2003.
- [98] E. Dubois, V. Cabuil, F. Boué, and R. Perzynski. [Structural analogy between aqueous and oily magnetic fluids](#). *J. Chem. Phys.*, 111 :7147, 1999.
- [99] E. Dubois, R. Perzynski, F. Boué, and V. Cabuil. [Liquid-Gas Transitions in Charged Colloidal Dispersions : Small-Angle Neutron Scattering Coupled with Phase Diagrams of Magnetic Fluids](#). *Langmuir*, 16(13) :5617–5625, 2000.
- [100] Elie Wandersman. *Transition Vitreuse de Nanoparticules Magnétiques en Interaction*. Thèse de doctorat, Université Pierre et Marie Curie - Paris 6, 2007.
- [101] E. Janiaud, F. Elias, J.-C. Bacri, V. Cabuil, and R. Perzynski. [Spinning ferrofluid microscopic droplets](#). *Magnetohydrodynamics*, 36(4) :301–314, 2000.

- [102] R. Massart, E. Dubois, V. Cabuil, and E. Hasmonay. Preparation and properties of monodisperse magnetic fluids. *J. Magn. Magn. Mater.*, 149(1) :1–5, 1995.
- [103] [http://www.seaweed.ie/uses\\_Ireland/IrishAlginateProd.lasso](http://www.seaweed.ie/uses_Ireland/IrishAlginateProd.lasso).
- [104] Marco Mancini, Mauro Moresi, and Fabiana Sappino. Rheological behaviour of aqueous dispersions of algal sodium alginates. *J. Food Eng.*, 28 :283–295, 1996.
- [105] Mauro Moresi, Maria Bruno, and Eugenio Parente. Viscoelastic properties of microbial alginate gels by oscillatory dynamic tests. *J. Food Eng.*, 64 :179–186, 2004.
- [106] <http://fr.wikipedia.org/wiki/Alginate>.
- [107] Kurt Ingar Draget, Gudmund Skjåk-Bræk, and Olav Smidsrød. Alginate based new materials. *Int. J. Biol. Macromol.*, 21 :47–55, 1997.
- [108] Kimberlee Potter, Bruce J. Balcom, T. Adrian Carpenter, and Laurance D. Hall. The gelation of sodium alginate with calcium ions studied by magnetic resonance imaging (MRI). *Carbohydr. Res.*, 257 :117–126, 1994.
- [109] Kurt Ingar Draget, Kjetill Østgaard, and Olav Smidsrød. Homogeneous alginate gels : A technical approach. *Carbohydr. Polym.*, 14(2) :159–178, 1990.
- [110] Isabelle Braccini and Serge Pérez. Molecular Basis of  $\text{Ca}^{2+}$ -Induced Gelation in Alginates and Pectins : The Egg-Box Model Revisited. *Biomacromolecules*, 2 :1089–1096, 2001.
- [111] Ivan Donati, Synnøve Holtan, Yrr A. Mørch, Massimiliano Borgogna, Mariella Dentini, and Gudmund Skjåk-Bræk. New Hypothesis on the Role of Alternating Sequences in Calcium-Alginate Gels. *Biomacromolecules*, 6 :1031–1040, 2005.
- [112] François Lequeux. *Cours de rhéologie*. <http://www.ppmd.espci.fr/spip.php?article187>.
- [113] Claude Wolff and Dominique Dupuis. *Viscosité*. <http://www.techniques-ingenieur.fr/dossier/viscosite/R2350>.
- [114] José M. Navaza Diego Gomez-Diaz. Rheology of aqueous solutions of food additives Effect of concentration, temperature and blending. *J. Food Eng.*, 56 :387–392, 2003.
- [115] Rongshi Cheng, Yu Yang, and Xiaohu Yan. The wall effect on viscosity measurement of dilute aqueous solutions of polyethylene glycol and polyvinyl alcohol using a paraffin-coated capillary viscometer. *Polymer*, 40 :3773–3779, 1999.
- [116] Haiyang Yang, Pingping Zhu, Chunlin Peng, Shengli Ma, Qingren Zhu, and Chenggao Fan. Viscosimetric study of polyvinyl alcohol in NaCl/water solutions ranged from dilute at extremely dilute concentration. *Eur. Polym. J.*, 37 :1939–1942, 2001.
- [117] Yan Pan, Weiwen Fu, Feng Xue, Yuanfang Luo, Ju Gu, and Rongshi Cheng. The viscosity anomaly of polymer in mixture solution in extremely dilute concentration region. *Eur. Polym. J.*, 38 :359–364, 2002.
- [118] Jiali Cai, Rongshi Cheng, and Shuqin Bo. Effect of concentration reduction due to adsorption on the reduced viscosity of polymer solution in extremely dilute concentration regime. *Polymer*, 46 :10457–10465, 2005.
- [119] J.-C. Bacri and D. Salin. Instability of ferrofluid magnetic drops under magnetic field. *J. Phys. (France) Lett.*, 43 :649, 1982. <http://hal.archives-ouvertes.fr/jpa-00232106/en/>.

- [120] J.-C. Bacri and D. Salin. [Bistability of ferrofluid magnetic drops under magnetic field](#). *J. Magn. Magn. Mater.*, 39 :48–50, 1983.
- [121] ImageJ. Logiciel de traitement d'image. <http://rsbweb.nih.gov/ij/>.
- [122] Pierre-Gilles de Gennes, Françoise Brochard-Wyart, and David Quéré. *Gouttes, bulles, perles et ondes*. Collection Échelles. Belin, 2005.
- [123] A. Luciani, M. F. Champagne, and L. A. Utracki. [Interfacial tension coefficient from the retraction of ellipsoidal Drops](#). *J. Polym. Sci., Part B : Polym. Phys.*, 35(9) :1393–1403, 1997.
- [124] R. Hayashia, M. Takahashia, H. Yamaneb, H. Jinnaia, and H. Watanabec. [Dynamic interfacial properties of polymer blends under large step strains : Shape recovery of a single droplet](#). *Polymer*, 42 :757–764, 2001.
- [125] S. Assighaou, G. Pavy-Le Du, and L. Benyahia. Dispositif d'observation de gouttes sous déformation : développement et validation. *Rhéologie*, 11 :45–56, 2007.
- [126] S. Assighaou and L. Benyahia. [Universal retraction process of a droplet shape after a large strain jump](#). *Phys. Rev. E*, 77 :036305, 2008.
- [127] J.-C. Bacri, D. Salin, and R. Massart. [Study of the deformation of ferrofluid droplets in a magnetic field](#). *J. Physique*, 43 :179–184, 1982.
- [128] F Gazeau, F Boué, E Dubois, and R Perzynski. [Static and quasi-elastic small angle neutron scattering on biocompatible ionic ferrofluids : magnetic and hydrodynamic interactions](#). *J. Phys. : Condens. Matter*, 15 :S1305–S1334, 2003.
- [129] Peter B. Laxton and John C. Berg. [Colloid Aggregation Arrested by Caging within a Polymer Network](#). *Langmuir*, 24(17) :9268–9272, 2008.
- [130] E. Hasmonay, A. Bee, J.-C. Bacri, and R. Perzynski. [pH Effect on an Ionic Ferrofluid : Evidence of a Thixotropic Magnetic Phase](#). *J. Phys. Chem. B*, 103(31) :6421–6428, 1999.
- [131] E. Wandersman, Y. Chushkin, E. Dubois, V. Dupuis, G. Demouchy, A. Robert, and R. Perzynski. [Repulsive and attractive ferroglasses : a SAXS and XPCS study](#). *Brazilian Journal of Physics*, 39 :210–216, 2009.
- [132] Laetitia Cohen-Tannoudji, Emanuel Bertrand, Lydie Bressy, Cécile Goubault, Jean Baudry, Jacob Klein, Jean-François Joanny, and Jérôme Bibette. [Polymer Bridging Probed by Magnetic Colloids](#). *Phys. Rev. Lett.*, 94 :038301, 2005.
- [133] J. Baudry, C. Rouzeau, C. Goubault, C. Robic, L. Cohen-Tannoudji, A. Koenig, E. Bertrand, and J. Bibette. [Acceleration of the recognition rate between grafted ligands and receptors with magnetic forces](#). *PNAS*, 103(44) :16076–16078, 2006.
- [134] J Fresnais, J-F Berret, B Frka-Petesic, O Sandre, and R Perzynski. [Reorientation kinetics of superparamagnetic nanostructured rods](#). *J. Phys. : Condens. Matter*, 20 :494216, 2008.
- [135] J. Fresnais, J.-F. Berret, B. Frka-Petesic, O. Sandre, and R. Perzynski. [Electrostatic Co-Assembly of Iron Oxide Nanoparticles and Polymers : Towards the Generation of Highly Persistent Superparamagnetic Nanorods](#). *Adv. Mater.*, 20(20) :3877–3881, 2008.
- [136] K.T. Wu and Y.D. Yao. [Dynamic structure study of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> ferrofluid emulsion in magnetic field](#). *J. Magn. Magn. Mater.*, 201 :186–190, 1999.

- [137] F. Lafuma, K. Wong, and B. Cabane. [Bridging of colloidal particles through adsorbed polymers](#). *J. Colloid Interface Sci.*, 143(1) :9–21, 1991.
- [138] K. Wong, P. Lixon, F. Lafuma, P. Lindner, O. Aguerre Charriol, and B. Cabane. [Intermediate structures in equilibrium flocculation](#). *J. Colloid Interface Sci.*, 153(1) :55–72, 1992.
- [139] Antonis Kelarakis, Kyunghwan Yoon, Rajesh H. Somani, Xuming Chen, Benjamin S. Hsiao, and Benjamin Chu. [Rheological study of carbon nanofiber induced physical gelation in polyolefin nanocomposite melt](#). *Polymer*, 46(25) :11591–11599, 2005.
- [140] Isabelle Cantat, Sylvie Cohen-Addad, Florence Elias, François Graner, Reinhard Höhler, Florence Rouyer, Olivier Pitois, and Arnaud Saint-Jalmes. *Mousses liquides*. Belin, à paraître.
- [141] Denis Weaire and Stefan Hutzler. *The Physics of Foams*. Oxford, 2005.
- [142] <http://www.maths.tcd.ie/~foams/>. Winter school, Fluid Foam Physics : A model For Complex Systems, Les Houches, France, 9 - 20<sup>th</sup> of January 2006.
- [143] Étienne Guyon, Jean-Pierre Hulin, and Luc Petit. *Ce que disent les fluides*. Bibliothèque scientifique. Belin - Pour la science, 2006.
- [144] Anatoliy Strybulevych, Valentin Leroy, M. G. Scanlon, and J. H. Page. [Characterizing a model food gel containing bubbles and solid inclusions using ultrasound](#). *Soft Matter*, 3 :1388–1394, 2007.
- [145] Laboratoire d’œnologie et de chimie appliquée - université de reims champagne-ardenne. [http://www.univ-reims.fr/index.php?p=923&art\\_id=](http://www.univ-reims.fr/index.php?p=923&art_id=).
- [146] Carolin Körner, Michael Arnold, and Robert F. Singer. [Metal foam stabilization by oxide network particles](#). *Materials Science and Engineering A*, 396 :28–40, 2005.
- [147] <http://www.tcd.ie/Physics/Foams/beijing2008.php>.
- [148] Marc Durand. *Contributions théorique et expérimentale à l’étude du drainage d’une mousse aqueuse*. Thèse de doctorat, Université Paris Sud - Paris XI, 2002.
- [149] Alfonso M. Gañán-Calvo and José M. Gordillo. [Perfectly Monodisperse Microbubbling by Capillary Flow Focusing](#). *Phys. Rev. Lett.*, 87(27) :274501, 2001.
- [150] Elise Lorenceau, Yann Yip Cheung Sang, Reinhard Höhler, and Sylvie Cohen-Addad. [A high rate flow-focusing foam generator](#). *Phys. Fluids*, 18 :097103, 2006.
- [151] A. S. Utada, E. Lorenceau, D. R. Link, P. D. Kaplan, H. A. Stone, and D. A. Weitz. [Monodisperse Double Emulsions Generated from a Microcapillary Device](#). *Science*, 308(5721) :537–541, 2005.
- [152] José M. Gordillo, Zhengdong Cheng, and Alfonso M. Gañán-Calvo. [A new device for the generation of microbubbles](#). *Phys. Fluids*, 16 :2828, 2004.
- [153] Piotr Garstecki, Irina Gitlin, Willow DiLuzio, George M. Whitesides, Eugenia Kumacheva, and Howard A. Stone. [Formation of monodisperse bubbles in a microfluidic flow-focusing device](#). *Appl. Phys. Lett.*, 85 :2649, 2004.
- [154] Jan-Paul Raven. *Micro-mousse : génération, écoulement et manipulation*. Thèse de doctorat, Université Joseph-Fourier - Grenoble I, 2007.
- [155] Benjamin Dollet, Wim van Hoeve, Jan-Paul Raven, Philippe Marmottant, and Michel Versluis. [Role of the Channel Geometry on the Bubble Pinch-Off in Flow-Focusing Devices](#). *Phys. Rev. Lett.*, 100 :034504, 2008.

- [156] Lawrence Bragg and J. F. Nye. [A Dynamical Model of a Crystal Structure](#). *Proc. R. Soc. London, Ser. A*, 190(1023) :474–481, 1947.
- [157] A. van der Net, W. Drenckhan, D. Weaire, and S. Hutzler. [The crystal structure of bubbles in the wet foam limit](#). *Soft Matter*, 2 :129–134, 2006.
- [158] A. van der Net, L. Blondel, A. Saugey, and W. Drenckhan. [Simulating and interpreting images of foams with computational ray-tracing techniques](#). *Colloids Surf., A*, 309 :159–176, 2007.
- [159] A. van der Net, G. W. Delaney, W. Drenckhan, D. Weaire, and S. Hutzler. [Crystalline arrangements of microbubbles in monodisperse foams](#). *Colloids Surf., A*, 309 :117–124, 2006.
- [160] H. M. Princen. [Highly Concentrated Emulsions - I. Cylindrical Systems](#). *J. Colloid Interface Sci.*, 71(1) :55–66, 1979.
- [161] H. M. Princen. [Osmotic pressure of foams and highly concentrated emulsions. I. Theoretical considerations](#). *Langmuir*, 2(4) :519–524, 1986.
- [162] H. M. Princen. [Osmotic pressure of foams and highly concentrated emulsions. 2. Determination from the variation in volume fraction with height in an equilibrated column](#). *Langmuir*, 3(1) :36–41, 1987.
- [163] [www.mathcurve.com](http://www.mathcurve.com). Courbes, surfaces, et polyèdres.
- [164] W. S. Lai and X. S. Zhao. [Strain-induced elastic moduli softening and associated fcc  \$\leftrightarrow\$  bcc transition in iron](#). *Appl. Phys. Lett.*, 85(19) :4340–4342, 2004.
- [165] Robert S. Hoy and Mark O. Robbins. [Fcc-bcc transition for Yukawa interactions determined by applied strain deformation](#). *Phys. Rev. E*, 69 :056103, 2004.
- [166] K. J. Lissant. [The geometry of high-internal-phase-ratio emulsions](#). *J. Colloid Interface Sci.*, 22(5) :462–468, 1966.
- [167] Martin-D. Lacasse, Gary S. Grest, and Dov Levine. [Deformation of small compressed droplets](#). *Phys. Rev. E*, 54 :5436–5446, 1996.
- [168] Nikolai D. Denkov, Vivek Subramanian, Daniel Gurovich, and Alex Lips. [Wall slip and viscous dissipation in sheared foams : Effect of surface mobility](#). *Colloids Surf., A*, 263 :129–145, 2005.
- [169] S.P.L. Marze, A. Saint-Jalmes, and D. Langevin. [Protein and surfactant foams : linear rheology and dilatancy effect](#). *Colloids Surf., A*, 263(1-3) :121–128, 2005.
- [170] F. Rioual, S. Hutzler, and D. Weaire. [Elastic dilatancy in wet foams : A simple model](#). *Colloids Surf., A*, 263 :117–120, 2005.
- [171] T. G. Mason, J. Bibette, and D. A. Weitz. [Elasticity of Compressed Emulsions](#). *Phys. Rev. Lett.*, 75 :2051–2054, 1995.
- [172] T. G. Mason, Martin-D. Lacasse, Gary S. Grest, Dov Levine, J. Bibette, and D. A. Weitz. [Osmotic pressure and viscoelastic shear moduli of concentrated emulsions](#). *Phys. Rev. E*, 56(3) :3150–3166, 1997.
- [173] L. Fejes Tóth. [What the bees know and what they do not know](#). *Bull. Amer. Math. Soc.*, 70 :468–481, 1964.
- [174] Ken Brakke. Surface evolver. <http://www.susqu.edu/brakke>.

- [175] Valentin Leroy. *Bulles d'air dans l'eau : couplage d'oscillateurs harmoniques et excitation paramétrique*. Thèse de doctorat, Université Denis Diderot - Paris 7, 2004.
- [176] Alexey Kabalnov, JoAnn Bradley, Steven Flaim, David Klein, Timothy Pelura, Barry Peters, Stefan Otto, Jim Reynolds, Ernest Schutt, and Jeffrey Weers. *Dissolution of multicomponent microbubbles in the bloodstream : 2. experiment*. *Ultrasound in Med. & Biol.*, 24(5) :751–760, 1998.
- [177] Ernest G. Schutt, David H. Klein, Robert M. Mattrey, and Jean G. Riess. *Injectable Microbubbles as Contrast Agents for Diagnostic Ultrasound Imaging : The Key Role of Perfluorochemicals*. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 42 :3218–3235, 2003.
- [178] Evan C. Unger, Thomas Porter, William Culp, Rachel Labell, Terry Matsunaga, and Reena Zutshi. *Therapeutic applications of lipid-coated microbubbles*. *Adv. Drug Delivery Rev.*, 56 :1291–1314, 2004.
- [179] Francesca Cavaliere, Muthupandian Ashokkumar, Franz Grieser, and Frank Caruso. *Ultrasonic Synthesis of Stable, Functional Lysozyme Microbubbles*. *Langmuir*, 24(18) :10078–10083, 2008.
- [180] Claus-Dieter Ohl, Manish Arora, Rory Dijkink, Vaibhav Janve, and Detlef Lohse. *Surface cleaning from laser-induced cavitation bubbles*. *Appl. Phys. Lett.*, 89 :074102, 2006.
- [181] C. Holtze, A. C. Rowat, J. J. Agresti, J. B. Hutchison, F. E. Angilè, C. H. J. Schmitz, S. Koester, H. Duan, K. J. Humphry, R. A. Scanga, J. S. Johnson, D. Pisignano, and D. A. Weitz. *Biocompatible surfactants for water-in-fluorocarbon emulsions*. *Lab Chip*, 8 :1632–1639, 2008.
- [182] K. C. Lowe. *Perfluorinated blood substitutes and artificial oxygen carriers*. *Blood Reviews*, 13(3) :171–184, 1999.
- [183] T G Mason, J N Wilking, K Meleson, C B Chang, and S M Graves. *Nanoemulsions : formation, structure, and physical properties*. *J. Phys. : Condens. Matter*, 18 :R635–R666, 2006.
- [184] Esra Talu, Monica M. Lozano, Robert L. Powell, Paul A. Dayton, and Marjorie L. Longo. *Long-Term Stability by Lipid Coating Monodisperse Microbubbles Formed by a Flow-Focusing Device*. *Langmuir*, 22 :9487–9490, 2006.
- [185] Kanaka Hettiarachchi, Esra Talu, Marjorie L. Longo, Paul A. Dayton, and Abraham P. Lee. *On-chip generation of microbubbles as a practical technology for manufacturing contrast agents for ultrasonic imaging*. *Lab Chip*, 7 :463–468, 2007.
- [186] P. Perrin. *Amphiphilic Copolymers : A New Route To Prepare Ordered Monodisperse Emulsions*. *Langmuir*, 14(21) :5977–5979, 1998.
- [187] Patrick Perrin. *A One-Step Method To Create and Immobilize the Ordered Structures of Fluid Dispersions*. *Langmuir*, 16(11) :4774–4778, 2000.
- [188] Patrick Perrin, Nicolas Devaux, Philippe Sergot, and François Lequeux. *Shear-Induced Formation of Ordered Monodisperse Emulsions Stabilized by an Associating Amphiphilic Polyelectrolyte*. *Langmuir*, 17(9) :2656–2663, 2001.
- [189] Vinothan N. Manoharan, Arnout Imhof, James D. Thorne, and David J. Pine. *Photonic Crystals from Emulsion Templates*. *Adv. Mater.*, 13 :447–450, 2001.
- [190] Michinao Hashimoto, Brian Mayers, Piotr Garstecki, and George M. Whitesides. *Flowing Lattices of Bubbles as Tunable, Self-Assembled Diffraction Gratings*. *Small*, 2(11) :1292–1298, 2006.



- [191] Masato Kukizaki and Masahiro Goto. [Size control of nanobubbles generated from Shirasu-porous-glass \(SPG\) membranes](#). *J. Membr. Sci.*, 281 :386–396, 2006.
- [192] S. Gaspard, M. Oujja, R. de Nalda, C. Abrusci, F. Catalina, L. Ba nares, and M. Castillejo. [Submicron foaming in gelatine by nanosecond and femtosecond pulsed laser irradiation](#). *Appl. Surf. Sci.*, 253(15) :6420–6424, 2007.
- [193] Phil Attard, Michael P. Moody, and James W.G. Tyrrell. [Nanobubbles : the big picture](#). *Physica A : Statistical Mechanics and its Applications*, 314 :696–705, 2002.
- [194] Shangjiong Yang, Stephan M. Dammer, Nicolas Bremond, Harold J. W. Zandvliet, E. Stefan Kooij, and Detlef Lohse. [Characterization of Nanobubbles on Hydrophobic Surfaces in Water](#). *Langmuir*, 23 :7072–7077, 2007.
- [195] Bram M. Borkent, Stephan M. Dammer, Holger Schönherr, G. Julius Vancso, and Detlef Lohse. [Superstability of Surface Nanobubbles](#). *Phy. Rev. Lett.*, 98 :204502, 2007.
- [196] Aref Seyyed Najafi, Jaroslaw Drelich, Anthony Yeung, Zhenghe Xu, and Jacob Masliyah. [A novel method of measuring electrophoretic mobility of gas bubbles](#). *J. Colloid Interface Sci.*, 308 :344–350, 2007.
- [197] Philippe Vallée. [Étude de l'effet de champ électromagnétiques basse fréquence sur les propriétés physico-chimiques de l'eau](#). Thèse de doctorat, Université Pierre et Marie Curie - Paris 6, 2004.
- [198] T. G. Mason and J. Bibette. [Shear Rupturing of Droplets in Complex Fluids](#). *Langmuir*, 13 :4600–4613, 1997.
- [199] Eleanor Stride and Mohan Edirisinghe. [Novel microbubble preparation technologies](#). *Soft Matter*, 4 :2350–2359, 2008.
- [200] Yung-Chieh Tan, Vittorio Cristini, and Abraham P. Lee. [Monodispersed microfluidic droplet generation by shear focusing microfluidic device](#). *Sens. Actuators, B*, 114(1) :350–356, 2006.
- [201] Yung-Chieh Tan and Abraham Phillip Lee. [Microfluidic separation of satellite droplets as the basis of a monodispersed micron and submicron emulsification system](#). *Lab Chip*, 5 :1178–1183, 2005.
- [202] Wingki Lee, Lynn M. Walker, and Shelley L. Anna. [Role of Geometry and Fluid Properties in Droplet and Thread Formation Processes in Planar Flow Focusing](#). *Phys. Fluids*, 21 :032103, 2009.
- [203] Nisarga Naik, Christophe Courcimault, Hanif Hunter, John Berg, Jungchul Lee, Kianoush Naeli, Tanya Wright, Mark Allen, Oliver Brand, Ari Glezer, and William King. [Microfluidics for generation and characterization of liquid and gaseous micro- and nanojets](#). *Sens. Actuators, A*, 134 :119–127, 2007.
- [204] P. S. Epstein and M. P. Plesset. [On the Stability of Gas Bubbles in Liquid-Gas Solutions](#). *J. Chem. Phys.*, 18 :1505, 1950.
- [205] A. M. Gañán-Calvo, J. M. Fernández, A. Marquez Oliver, and M. Marquez. [Coarsening of monodisperse wet microfoams](#). *Appl. Phys. Lett.*, 84 :4989, 2004.
- [206] Emilie Dressaire, Rodney Bee, David C. Bell, Alex Lips, and Howard A. Stone. [Interfacial Polygonal Nanopatterning of Stable Microbubbles](#). *Science*, 320(5880) :1198–1201, 2008.

- [207] Mark A. Borden and Marjorie L. Longo. [Dissolution Behavior of Lipid Monolayer-Coated, Air-Filled Microbubbles : Effect of Lipid Hydrophobic Chain Length](#). *Langmuir*, 18 :9225–9233, 2002.
- [208] Frédéric Gerber, Marie Pierre Krafft, Gilles Waton, and Thierry F. Vandamme. [Microbubbles with exceptionally long life-synergy between shell and internal phase components](#). *New J. Chem.*, 30 :524–527, 2006.
- [209] Esra Talu, Kanaka Hettiarachchi, Robert L. Powell, Abraham P. Lee, Paul A. Dayton, and Marjorie L. Longo. [Maintaining Monodispersity in a Microbubble Population Formed by Flow-Focusing](#). *Langmuir*, 24 :1745–1749, 2008.
- [210] K. P. Pancholi, U. Farook, R. Moaleji, E. Stride, and M. J. Edirisinghe. [Novel methods for preparing phospholipid coated microbubbles](#). *Eur. Biophys. J.*, 37(4) :515–520, 2008.
- [211] P. Brent Duncan and David Needham. [Test of the Epstein-Plesset Model for Gas Microparticle Dissolution in Aqueous Media : Effect of Surface Tension and Gas Undersaturation in Solution](#). *Langmuir*, 20(7) :2567–2578, 2004.
- [212] Stig Ljunggren and Jan Christer Eriksson. [The lifetime of a colloid-sized gaz bubble in water and the cause of the hydrophobic attraction](#). *Colloids Surf., A*, 129-130 :151–155, 1997.
- [213] Sandra Kentish, Judy Lee, Malcolm Davidson, and Muthupandian Ashokkumar. [The dissolution of a stationary spherical bubble beneath a flat plate](#). *Chem. Eng. Sci.*, 61 :7697–7705, 2006.
- [214] William Kloek, Ton van Vliet, and Marcel Meinders. [Effect of Bulk and Interfacial Rheological Properties on Bubble Dissolution](#). *J. Colloid Interface Sci.*, 237 :158–166, 2001.
- [215] Alexey Kabalnov, David Kleina, Timothy Pelura, Ernest Schutt, and Jeffrey Weers. [Dissolution of multicomponent microbubbles in the bloodstream : 1. theory](#). *Ultrasound in Med. & Biol.*, 24(5) :739–749, 1998.
- [216] A. J. Webster and M. E. Cates. [Stabilization of Emulsions by Trapped Species](#). *Langmuir*, 14 :2068–2079, 1998.
- [217] Noëlle Pottier. *Thermodynamique proche de l'équilibre*. Cours de Maîtrise, Université Denis Diderot Paris 7, 2003-2004. <http://homepage.mac.com/noelle.pottier/>.
- [218] Bernard Diu, Claudine Guthmann, Danielle Lederer, and Bernard Roulet. *Physique statistique*, volume 37 of *Collection Enseignement des Sciences*. Hermann, 2001.
- [219] A. S. Kabalnov, K. N. Makarov, A. V. Pertzov, and E. D. Shchukin. [Ostwald ripening in emulsions 2. Ostwald ripening in hydrocarbon emulsions Experimental verification of equation for absolute rates](#). *J. Colloid Interface Sci.*, 138(1) :98–104, 1990.
- [220] H. Kalman. [Condensation of bubbles in miscible liquids](#). *Int. J. Heat Mass Transfer*, 46 :3451–3463, 2003.
- [221] H. Kalman. [Condensation of a bubble train in immiscible liquids](#). *Int. J. Heat Mass Transfer*, 49 :2391–2395, 2006.
- [222] G. Vasquez Una, F. Chenlo Romero, G. Pereira Goncalves, and J. Peaguda Lorenzo. [Solubility of CO<sub>2</sub> in Aqueous Solutions of Saccharose, Glucose, Fructose, and Glycerin](#). *J. Chem. Eng. Data*, 39 :639–642, 1994.
- [223] Gabriel Wild and Jean-Claude Charpentier. [Solubilité des gaz dans les liquides](#), 1987.

- [224] Wen-Yang Wen and John A. Muccitelli. [Thermodynamics of some perfluorocarbon gases in water](#). *J. Solution Chem.*, 8(3) :225–246, 1979.
- [225] Alexey S. Kabalnov and Eugene D. Shchukin. [Ostwald ripening theory : applications to fluorocarbon emulsion stability](#). *Adv. Colloid Interface Sci.*, 38 :69–97, 1992.
- [226] Pierandrea Lo Nostro. [Phase separation properties of fluorocarbons, hydrocarbons and their copolymers](#). *Adv. Colloid Interface Sci.*, 56 :245–287, 1995.
- [227] A. S. Kabalnov, K. N. Makarov, O. V. Shcherbakova, and A. N. Nesmeyanov. [Solubility of fluorocarbons in water as a key parameter determining fluorocarbon emulsion stability](#). *J. Fluorine Chem.*, 50 :271–284, 1990.
- [228] Mara G. Freire, Ana M.A. Dias, Maria A.Z. Coelho, João A.P. Coutinho, and Isabel M. Marrucho. [Aging mechanisms of perfluorocarbon emulsions using image analysis](#). *J. Colloid Interface Sci.*, 286 :224–232, 2005.
- [229] Marie Pierre Krafft. [Fluorocarbons and fluorinated amphiphiles in drug delivery and biomedical research](#). *Adv. Drug Delivery Rev.*, 47 :209–228, 2001.
- [230] <http://en.wikipedia.org/wiki/Perfluorocarbon>.
- [231] [http://en.wikipedia.org/wiki/Liquid\\_breathing](http://en.wikipedia.org/wiki/Liquid_breathing).
- [232] M. F. Costa Gomes and A. A. H. Pádua. Solutions moléculaires pour des problèmes biomédicaux. *L'actualité chimique*, pages 64–69, novembre-décembre 2003.
- [233] Margarida F. Costa Gomes and Agílio A. H. Pádua. [Interactions of Carbon Dioxide with Liquid Fluorocarbons](#). *J. Phys. Chem. B*, 107 :14020–14024, 2003.
- [234] A. M. A. Dias, M. Freire, J. A. P. Coutinho, and I. M. Marrucho. [Solubility of oxygen in liquid perfluorocarbons](#). *Fluid Phase Equilib.*, 222-223 :325–330, 2004.
- [235] <http://encyclopedia.airliquide.com/Encyclopedia.asp?languageid=2>.
- [236] Rui P. Bonifácio, Agílio A. H. Pádua, and Margarida F. Costa Gomes. [Perfluoroalkanes in Water : Experimental Henry's Law Coefficients for Hexafluoroethane and Computer Simulations for Tetrafluoromethane and Hexafluoroethane](#). *J. Phys. Chem. B*, 105 :8403–8409, 2001.
- [237] Eberhard Rischbieter, Adrian Schumpe, and Volker Wunder. [Gas Solubilities in Aqueous Solutions of Organic Substances](#). *J. Chem. Eng. Data*, 41(4) :809–812, 1996.
- [238] S. S. Laddha, J. M. Diaz, and P. V. Danckwerts. [The N<sub>2</sub>O analogy : The solubilities of CO<sub>2</sub> and N<sub>2</sub>O in aqueous solutions of organic compounds](#). *Chem. Eng. Sci.*, 36(1) :228–229, 1981.
- [239] Ilona Kutsche, Georg Gildehaus, Dieter Schuller, and Adrian Schumpe. [Oxygen solubilities in aqueous alcohol solutions](#). *J. Chem. Eng. Data*, 29(3) :286–287, 1984.
- [240] G. Vazquez Una, F. Chenlo Romero, G. Pereira Goncalves, and J. Peaguda Lorenzo. [Solubility of CO<sub>2</sub> in Aqueous Solutions of Saccharose, Glucose, Fructose, and Glycerin](#). *J. Chem. Eng. Data*, 39(4) :639–642, 1994.
- [241] H. K. Batchelor, P. J. Clements, and I. A. McLure. Thermodynamics of ternary mixtures exhibiting tunnel phase behaviour, part I. cyclohexan - perdeuterocyclohexan-perfluorohexane. *J. Chem. SOC*, 92(12) :2255–2262, 1996.
- [242] Michael P. Aronson. [The role of free surfactant in destabilizing oil-in-water emulsions](#). *Langmuir*, 5(2) :494–501, 1989.

- [243] Lydiane Bécu, Sébastien Manneville, and Annie Colin. [Yielding and Flow in Adhesive and Nonadhesive Concentrated Emulsions](#). *Phys. Rev. Lett.*, 96 :138302, 2006.
- [244] Alex M. Djerdjev and James K. Beattie. [Enhancement of Ostwald Ripening by Depletion Flocculation](#). *Langmuir*, 24(15) :7711–7717, 2008.
- [245] Tim J. Wooster, Matt Golding, and Peerasak Sanguansri. [Impact of Oil Type on Nanoemulsion Formation and Ostwald Ripening Stability](#). *Langmuir*, 24(22) :12758–12765, 2008.
- [246] A. D. Ronteltap and A. Prins. [The Role of Surface Viscosity in Gas Diffusion in Aqueous Foams. II. Experimental](#). *Colloids and Surfaces*, 47 :285–298, 1990.
- [247] Andrew R. Cox, Florence Cagnol, Andrew B. Russell, and Martin J. Izzard. [Surface Properties of Class II Hydrophobins from \*Trichoderma reesei\* and Influence on Bubble Stability](#). *Langmuir*, 23 :7995–8002, 2007.
- [248] Rossitza G. Alargova, Devdutta S. Warhadpande, Vesselin N. Paunov, and Orlin D. Velev. [Foam Superstabilization by Polymer Microrods](#). *Langmuir*, 20 :10371–10374, 2004.
- [249] Manouk Abkarian, Anand Bala Subramaniam, Shin-Hyun Kim, Ryan J. Larsen, Seung-Man Yang, and Howard A. Stone. [Dissolution Arrest and Stability of Particle-Covered Bubbles](#). *Phys. Rev. Lett.*, 99 :188301, 2007.
- [250] M. Vignes-Adler and D. Weaire. [New foams : Fresh challenges and opportunities](#). *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.*, 13(3) :141–149, 2008.
- [251] A. Cervantes Martinez, E. Rio, G. Delon, A. Saint-Jalmes, D. Langevin, and B. P. Binks. [On the origin of the remarkable stability of aqueous foams stabilised by nanoparticles : link with microscopic surface properties](#). *Soft Matter*, 4 :1531–1535, 2008.
- [252] G Verbist, D Weaire, and A M Kraynik. [The foam drainage equation](#). *J. Phys. : Condens. Matter*, 8 :3715–3731, 1996.
- [253] Stephan A. Koehler, Sascha Hilgenfeldt, and Howard A. Stone. [A Generalized View of Foam Drainage : Experiment and Theory](#). *Langmuir*, 16 :6327–6341, 2000.
- [254] E. Lorenceau, N. Louvet, F. Rouyer, and O. Pitois. [Permeability of aqueous foams](#). *Eur. Phys. J. E*, 28 :293–304, 2009.
- [255] V. Carrier, S. Destouesse, and A. Colin. [Foam drainage : A film contribution?](#) *Phy. Rev. E*, 65 :061404, 2002.
- [256] Sylvain Guignot. [Rôle de particules colloïdales sur la stabilité et l'efficacité de mousses de décontamination](#). Thèse de doctorat, Université Paris Est Marne-la-Vallée et CEA Marcoule, 2008.
- [257] Toyochi Tanaka, David Fillmore, Shao-Tang Sun, Izumi Nishio, Gerald Swislow, and Arati Shah. [Phase Transitions in Ionic Gels](#). *Phys. Rev. Lett.*, 45 :1636–1639, 1980.
- [258] B. D. Johnson, D. J. Beebe, and W. C. Crone. [Effects of swelling on the mechanical properties of a pH-sensitive hydrogel for use in microfluidic devices](#). *Mater. Sci. Eng., C*, 24(4) :575–581, 2004.
- [259] Mohsen Shahinpoor. [Continuum electromechanics of ionic polymeric gels as artificial muscles for robotic applications](#). *Smart Mater. Struct.*, 3 :367–372, 1994.

- [260] Fabrice Cousin, Valérie Cabuil, and Pierre Levitz. [Magnetic Colloidal Particles as Probes for the Determination of the Structure of Laponite Suspensions](#). *Langmuir*, 18(5) :1466–1473, 2002.
- [261] Christine Ménager, Olivier Sandre, Jérôme Mangili, and Valérie Cabuil. [Preparation and swelling of hydrophilic magnetic microgels](#). *Polymer*, 45(8) :2475–2481, 2004.
- [262] Yuttanant Boonyongmaneerat, Markus Chmielus, David C. Dunand, and Peter Müller. [Increasing Magnetoplasticity in Polycrystalline Ni-Mn-Ga by Reducing Internal Constraints through Porosity](#). *Phys. Rev. Lett.*, 99 :247201, 2007.
- [263] Fabrice Cousin, Valérie Cabuil, Isabelle Grillo, and Pierre Levitz. [Competition between Entropy and Electrostatic Interactions in a Binary Colloidal Mixture of Spheres and Platelets](#). *Langmuir*, 24(20) :11422–11430, 2008.
- [264] Edward Bormashenko, Roman Pogreb, Yelena Bormashenko, Albina Musin, and Tamir Stein. [New Investigations on Ferrofluidics : Ferrofluidic Marbles and Magnetic-Field-Driven Drops on Superhydrophobic Surfaces](#). *Langmuir*, 24(21) :12119–12122, 2008.
- [265] Ron Herrington and Kathy Hock. *Flexible Polyurethane Foams*. Dow plastics edition, 1997.
- [266] F.S. Ortega, F.A.O. Valenzuela, C.H. Scuracchio, and V.C. Pandolfelli. [Alternative gelling agents for the gelcasting of ceramic foams](#). *Journal of the European Ceramic Society*, 23 :75–80, 2003.
- [267] Yun-Jo Lee and Kyung Byung Yoon. [Effect of composition of polyurethane foam template on the morphology of silicalite foam](#). *Microporous Mesoporous Mater.*, 88 :176–186, 2006.
- [268] David Dunand Research Group. <http://www.dunand.northwestern.edu>. Mechanical metallurgy of advanced metallic alloys, composites and foams.
- [269] Linda Payet. Rapport de stage, 2002.
- [270] L. Payet, A. Ponton, F. Agnely, P. Colinart, and J.L. Grossiord. Caractérisation rhéologique de la gélification d’alginate et de chitosane : effet de la température. *Rhéologie*, 2 :46–51, 2002. <http://assos.univ-lemans.fr/ASSO/gfr/spip.php?article2>.
- [271] Y. Pocker and Edmond Green. [Hydrolysis of D-glucono-.delta.-lactone. I. General acid-base catalysis, solvent deuterium isotope effects, and transition state characterization](#). *J. Am. Chem. Soc.*, 95(1) :113–119, 1973.
- [272] Caroline Sultanem. *Films et bulles de protéines solubles : structure, interactions et perméabilité au gaz*. Thèse de doctorat, Université Paris Sud - Paris XI, 2004.
- [273] Cécile Monteux. *Adsorption et rhéologie interfaciale de complexes polyélectrolytes-tensioactifs*. Thèse de doctorat, Université Pierre et Marie Curie - Paris 6, 2004.
- [274] Robijn Bruinsma, Jean Marc di Meglio, David Quéré, and Sylvie Cohen-Addad. [Formation of soap films from polymer solutions](#). *Langmuir*, 8(12) :3161–3167, 1992.
- [275] Sylvie Lioni-Addad and Jean-Marc di Meglio. [Stabilization of aqueous foam by hydro-soluble polymers. 1. Sodium dodecyl sulfate-poly\(ethylene oxide\) system](#). *Langmuir*, 8(1) :324–327, 1992.
- [276] Sylvie Cohen-Addad and Jean-Marc di Meglio. [Stabilization of aqueous foam by hydro-soluble polymers. 2. Role of polymer/surfactant interactions](#). *Langmuir*, 10(3) :773–778, 1994.

- [277] Vance Bergeron, D. Langevin, and Atef Asnacios. [Thin-Film Forces in Foam Films Containing Anionic Polyelectrolyte and Charged Surfactants](#). *Langmuir*, 12(6) :1550–1556, 1996.
- [278] Britta M. Folmer and Bengt Kronberg. [Effect of Surfactant-Polymer Association on the Stabilities of Foams and Thin Films : Sodium Dodecyl Sulfate and Poly\(vinyl pyrrolidone\)](#). *Langmuir*, 16(14) :5987–5992, 2000.
- [279] J. J. Benattar, M. Nedyalkov, J. Prost, A. Tiss, R. Verger, and C. Guilbert. [Insertion Process of a Protein Single Layer within a Newton Black Film](#). *Phy. Rev. Lett.*, 82(26) :5297–5300, 1999.
- [280] M. in het Panhuis, S. Hutzler, D. Weaire, and R. Phelan. [New variations on the soap film experiments of Plateau I. Experiments under forced drainage](#). *Philos. Mag. B*, 78(1) :1–12, 1998.
- [281] Kenneth Brakke. [Instability of the wet cube cone soap film](#). *Colloids Surf., A*, 263 :4–10, 2005. <http://www.susqu.edu/brakke/aux/downloads/papers/wetcube.pdf>.
- [282] D. Weaire, M. F. Vaz, P. I. C. Teixeira, and M. A. Fortes. [Instabilities in liquid foams](#). *Soft Matter*, 3 :47–57, 2007.
- [283] O. Carvente and J. C. Ruiz-Suárez. [Crystallization of Confined Non-Brownian Spheres by Vibrational Annealing](#). *Phy. Rev. Lett.*, 95 :018001, 2005.
- [284] B. R. Frieden. *Probability, Statistical Optics, and Data Testing*, volume 10 of *Springer Series in Information Sciences*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg New York, 1983.
- [285] Hailin Cong and Weixiao Cao. [Colloidal Crystallization Induced by Capillary Force](#). *Langmuir*, 19 :8177–8181, 2003.
- [286] Brian G. Prevo and Orlin D. Velev. [Controlled, Rapid Deposition of Structured Coatings from Micro- and Nanoparticle Suspensions](#). *Langmuir*, 20 :2099–2107, 2004.
- [287] Mohan Srinivasarao, David Collings, Alan Philips, and Sanjay Patel. [Three-Dimensionally Ordered Array of Air Bubbles in a Polymer Film](#). *Science*, 292(5514) :79–83, 2001.
- [288] Shahab Shojaei-Zadeh, Shaun R. Swanson, and Shelley L. Anna. [Highly uniform micro-cavity arrays in flexible elastomer](#). *Soft Matter*, 5 :743–746, 2009.

## Vers des micromousses stimulables

L'étude de matériaux intelligents, capables de s'adapter à des stimuli externes est actuellement en plein développement. La ligne directrice de cette thèse est la création de mousses avec des propriétés optiques particulières dans le domaine visible et modulables par un champ magnétique. Cela pose deux problèmes : parvenir d'une part à réaliser une mousse ordonnée constituée de cellules de taille micrométrique et d'autre part à coupler efficacement son arrangement avec un champ magnétique. Ce travail, au cœur des thématiques de la matière molle, se divise en trois parties.

La première partie décrit le comportement rhéophysique de solutions aqueuses d'alginate de sodium (polyélectrolyte anionique) et de nanoparticules magnétiques, solutions qui gélifient en présence d'ions calcium. La seconde partie concerne les mousses aqueuses et les bulles monodisperses micrométriques : il est d'abord présenté l'étude de la pression osmotique et de la transition structurale en fonction de la fraction liquide d'une mousse cristalline générée par un dispositif microfluidique (diamètre des bulles :  $\sim 100 \mu\text{m}$ ). Puis, une méthode originale basée sur le rétrécissement de bulles est introduite pour créer des bulles ou des gouttes monodisperses micrométriques. Enfin, la troisième partie rassemble les différentes connaissances acquises pour accéder aux premières mousses gélifiées magnéto-stimulables.

**Mots clés** : dynamique des polyélectrolytes en solution, ferrofluide, rhéophysique, microfluidique, flow-focusing, bulles monodisperses, gouttes monodisperses, mousse cristalline, pression osmotique, drainage, mousse gélifiée magnétique, matériaux intelligents, matière molle.

---

## Towards smart microfoams

The study of smart materials, *i.e.* materials able to response and adapt to external stimuli, has become a very active research field. The aims of this thesis are to create foams made of monodisperse bubbles of micrometer size, and to effectively couple this foam with a magnetic field. This work, which addresses different fields of soft matter physics, has three parts.

The first part reports the rheophysical behaviour of aqueous magnetic solutions, made of sodium alginate polyelectrolyte and magnetic nanoparticles. The alginate which is negatively charged has the property to gel in presence of calcium ions. The second part focuses on aqueous foams and monodisperse micrometric bubbles. It first describes the study of the osmotic pressure and transition structures versus the liquid fraction of ordered foam obtained by a microfluidic device (diameter of bubbles :  $\sim 100 \mu\text{m}$ ). Then, a new and original shrinking method of bubbles is presented in order to create monodisperse micrometric bubbles or droplets. Finally, the third and last part combines the acquired knowledges to get the first magneto-active rigid foams.

**Keywords** : polyelectrolyte solution dynamics, ferrofluid, rheophysics, microfluidics, flow-focusing, monodisperse bubbles, monodisperse droplets, ordered foam, osmotic pressure, foam drainage, magnetic gelled foam, smart materials, soft matter.