



**HAL**  
open science

# Étude de la coalescence et du mûrissement dans les mousses liquides : des expériences modèles à différentes échelles

Laurie Saulnier

► **To cite this version:**

Laurie Saulnier. Étude de la coalescence et du mûrissement dans les mousses liquides : des expériences modèles à différentes échelles. Autre [cond-mat.other]. Université Paris Sud - Paris XI, 2012. Français. NNT : 2012PA112351 . tel-00831642

**HAL Id: tel-00831642**

**<https://theses.hal.science/tel-00831642>**

Submitted on 26 Nov 2014

**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-Sud 11  
ÉCOLE DOCTORALE DE PHYSIQUE DE LA  
REGION PARISIENNE

THÈSE

pour obtenir le titre de

**Docteur en Sciences**

de l'Université de Paris-Sud 11

**Mention : PHYSIQUE**

Présentée et soutenue par

Laurie SAULNIER

Étude de la coalescence et du  
mûrissement dans les mousses  
liquides : des expériences modèles  
à différentes échelles.

Thèse dirigée par Dominique LANGEVIN

préparée au Laboratoire de Physique des Solides

soutenue le 12 décembre 2012

**Jury :**

<i>Rapporteurs :</i>	Isabelle CANTAT	- Institut de Physique de Rennes
	Vance BERGERON	- Laboratoire de Physique, ENS Lyon
<i>Directrice :</i>	Dominique LANGEVIN	- Laboratoire de Physique des Solides
<i>Président :</i>	Marc RABAUD	- Laboratoire FAST
<i>Examineurs :</i>	Emmanuelle RIO	- Laboratoire de Physique des Solides
	Bernard ZAPPOLI	- CNES
<i>Invité :</i>	Frédéric RESTAGNO	- Laboratoire de Physique des Solides



## Remerciements

Il existe de nombreuses routes que l'on peut emprunter tout au long d'une thèse, les expériences sont diverses mais elles ont néanmoins un point commun, elles sont mouvementées. Lorsque je regarde en arrière je suis surtout tentée de me souvenir de tous les moments d'excitation lorsque la science « fonctionne », les moments grisants lors des belles discussions scientifiques, toutes les rencontres que j'ai pu faire au cours de ces trois années, mais je n'en oublie pas moins les moments de doute et les baisses de régime. C'est pour cela que je souhaite remercier un certain nombre de personnes qui ont rendu possible l'aboutissement de cette thèse de doctorat, qui ont également contribué à forger la personne que je suis devenu et qui ont tout simplement rendu certains moments moins difficiles.

Je tiens tout d'abord à remercier mes directrices de thèse : Dominique Langevin et Emmanuelle Rio. Dominique, merci pour ta disponibilité malgré ton agenda toujours bien rempli, merci pour la façon dont tu transmets ton savoir, avec déférence, à tes étudiants et merci pour ta bienveillance. Emmanuelle, merci tout d'abord de m'avoir confié cette thèse, de ton soutien au quotidien et surtout merci pour ton abnégation lorsque tu me laissais prendre les rênes : merci de m'avoir fait confiance. Je veux maintenant remercier une personne que j'ai également considérée comme l'un de mes directeurs de thèse au cours de ces trois ans : Frédéric Restagno. Frédéric, hormis tous les conseils constructifs que tu m'as donné, tu as surtout su détourner un peu mon esprit du travail dans les moments difficiles. Merci d'avoir créé une « famille de thèse » et merci pour tous ces innombrables fous-rires.

Je remercie Jean-Paul Pouget et Dominique Chandèsris, directeurs consécutifs du Laboratoire de Physique des Solides (LPS) pour leur accueil. Je souhaite tout particulièrement remercier Dominique Chandèsris pour ses actions quand à l'amélioration de la vie des doctorants ainsi que la valorisation de leur travail au sein du LPS. Cette thèse a été cofinancée par le CNRS et le CNES dont je remercie Bernard Zappoli, responsable du programme.

Je tiens à remercier les rapporteurs de mon manuscrit : Isabelle Cantat et Vance Bergeron. Isabelle, merci pour les discussions très enrichissantes sur mon travail lorsque nous nous croisons au fil des congrès. Vance, merci pour vos remarques pertinentes à la lecture de ce manuscrit qui ont permis d'approfondir davantage notre réflexion. Merci à Marc Rabaud pour le grand intérêt qu'il a porté à mon travail et pour avoir accepté d'en présider le jury. Je renouvelle mes remerciements à Bernard Zappoli, cette fois pour avoir suivi l'aventure jusqu'au bout en acceptant de faire parti du jury.

Je remercie toutes les personnes qui font ou qui ont fait partie de l'équipe Mousse du LPS : Wiebke Drenchkan, le pilier de l'équipe, merci Wiebke pour ta bienveillance tant sur le plan scientifique que personnel et surtout ta folie qui ne



peut que mettre de bonne humeur au quotidien. Merci à Anniina Salonen pour son dynamisme contagieux, la sauveuse qu'on croise au détour d'un couloir, tard le soir, quand le labo est vide et qu'on est enfermée à l'extérieur de son bureau;) . Merci à Laura Arriaga pour son amitié qui m'a beaucoup manquée une fois installée de l'autre côté de l'atlantique. Merci à Armando Maestro, « the best officemate ever! », qui m'a permis de me découvrir des talents de secrétaire :p . Merci à Aouatef Testouri pour toutes les confidences et la super séance shopping à Vienne :) . Un merci très particulier à Reine-Marie Guillermic pour sa bonne humeur et les échanges musicaux très intéressants en salle de manip. Merci à Clément honorez pour son support technique inestimable au cours de ma thèse, le collectionneur d'objets insolites, merci d'avoir partagé ton univers avec nous à l'heure du déjeuner et merci pour les fous-rires. Merci à Sascha Heitkam pour toutes les taquineries. Je souhaite également remercier Jérôme Delacotte et Matthieu Roché pour leurs remarques pertinentes sur mon travail. Merci à Gabriel Espinosa pour sa joie de vivre contagieuse. Merci à Yunfei He et Yumiko Hoshitake d'avoir partager un peu de leur culture respective avec nous. Merci à Jhonny Rodrigues pour sa bienveillance. Je voudrai dire un grand merci à mes stagiaires sans qui une grande partie de ce travail n'aurait pas été possible : Angélique Toucheboeuf, Célimène Anglade, Gaël Bastien et Pierre-Élie Larré (merci pour ton amitié Pilou). J'en profite pour remercier les nombreux stagiaires que j'ai pu cotoyer pendant ma thèse, pour l'ambiance récréative en salle de manip, en particulier Arnaud Hussenot, Fabien Touquet, Fabrice Iannacone, Hugo Deguillard, Livia Gabou, Marine Defosse (aka Blondie), Mickael Bardin, Nessima Kaabeche (aka Néné, merci pour.....tout!), Romain Lhermerout, Steven Levannier et Sylvain Encatassamy. Enfin j'envoi tous mes encouragements à Lorène Champougny qui prend la relève : merci pour ta gentillesse.

Je tiens également à remercier toute l'équipe AFPO du LPS, dirigée par Liliane Léger, qui m'a accueilli de nombreuses fois à bras ouverts pour les pauses cafés. Un grand merci à Christophe Poulard, qui surgit toujours de derrière une porte et que j'ai dérangé plus d'une fois pour profiter de sa maîtrise d'Illustrator :) . Merci aux « Restagnettes » : Céline Cohen et Emmanuelle Martinot. Céline, je t'ai découverte là où je t'attendais le moins...en Corse, il y a beaucoup de choses que je n'aurai pas pu faire sans toi, merci pour ta grande amitié et merci d'avoir « invité tout le monde à la maison » si souvent :) (J'en profite tout naturellement pour remercier également Mica). Emmanuelle, la petite paillette, merci pour ta relation toute particulière avec les services clients, tu nous fais tellement rire et on en a pour notre argent;) . Un très grand merci au très grand Alexis Chennevière, tout est dit ou presque...les poches de ta blouse sont-elles recousues? Enfin merci à Élise Contraires pour sa gentillesse.

J'ai eu la chance pendant cette thèse d'être déléguée thésards au côté d'Edwin Kermarrec et François Crépin, deux belles rencontres, merci pour l'organisation des pots et repas thésards qui permettaient de décompresser. Edwin, toujours

tranquille, pas de stress, toujours souriant, je te l'ai souvent dit : tu es mon idole :) . François, merci d'avoir supporté que je squatte ton bureau si souvent, que je t'empêche de travailler sur gtalk, merci pour ton aide quand j'en avais besoin, ma 3ème année a été difficile sans toi, en bref merci pour ton amitié. J'en profite pour remercier tous les thésards du LPS, en particulier : Edouard Pinsolle (aka Doudou), merci d'avoir fait de la procrastination un art et d'avoir un compte gmail :) ; Yoan Texier (aka yoyo), le gentleman de l'équipe, merci pour ta grande gentillesse ; Yannis Laplace (aka the love machine), merci pour toutes les pauses cafés, mon bureau te sera toujours ouvert si tu cherches une planque ;) ; Jean-Yves Chauleau, merci pour ton dynamisme à rassembler les thésards ; un grand merci également à Bastien Dassonneville, Julien Schmitt, Jon Gorchon, Maxime Ardré et Wafa Kaddour.

Une partie de ma thèse a été consacrée à la vulgarisation scientifique. Je souhaiterais remercier Julien Bobroff pour tous ses conseils. Je souhaite également remercier Frédéric Bouquet, qui a également accepté d'être mon parrain au sein du LPS. Je n'oublierai pas toutes les personnes incroyables que j'ai croisées lors de mes interventions et en particulier dans le cadre d'EurophysicsFun et du Salon des Jeux Mathématiques.

Je souhaite remercier l'ESA qui a rendu possible le projet Européen FOAM et en particulier Olivier Munster. Merci également à Sébastien Vincent-Bonnieu d'en avoir été le maître d'orchestre avec patience et bonne humeur pendant ces 3 ans. Merci à Arnaud Saint-Jalmes et Reinhard Hohler pour leur bienveillance. Merci au personnel de ASTRIUM-EADS et de NOVESPACE d'avoir rendu possible la Campagne de Vols Paraboliques. Et surtout un grand merci à Giles Delon et Hervé Caps. Giles, merci pour ta folie et ton amitié. Hervé, merci pour tes conseils avisés sur le choix du vin à table et les bières belges. Je n'oublie pas : Stéphanie Limage, Murielle Schmitt et Fabien Girard sans qui le GDR MFA n'aurait pas été pareil :) .

Je souhaite remercier tous les personnels techniques et administratifs du LPS et en particulier : Sandrine Mariot, merci Sandrine pour ton amitié ; David Brunello, Vincent Klein et Sambath Saranga : un gigantesque merci à vous pour votre expertise et votre aide indispensable tout au long de ma thèse et votre bonne humeur ; Mickaël Pelloux, Jean-Louis Signoret, Marc Bottineau, Ismaël Nimaga et Jean-Pierre Dalac, merci pour toutes les pièces techniques que vous avez imaginées et fabriquées avec vos mains en or ; Amélie Lecchi, merci pour ton expertise chimique et l'organisation des très conviviaux repas de Noël ; Katia March, merci pour ta compagnie lors des conseils de labo ; Marie-France Cozic, Marie-France Mariotto, Mélanie Decraene, Nadine Mehl, Sabine Hoarau, Sandrine Ermissé, Sophie Tourlet, Sylvie Falcinelli et Véronique Thieulard, merci pour votre aide au quotidien ; merci à Martine Delord, Louis M'Toumo et Bernard Pieyre pour leur support et enfin merci au service informatique.

J'ai fait d'autres belles rencontres au cours de cette thèse : Benjamin Dollet, Benoit Scheid, Cyprien Gay, Henri Lhuissier et Nicolas Adami avec qui j'ai eu plaisir à parler des films de savon. Anne-Laure Fameau et Clémence Lecoeur, deux chercheuses qui assurent, merci pour votre amitié.

Enfin, je souhaiterais remercier tous mes amis pour leur soutien sans faille pendant ma thèse. Merci aux Jean-Mimis pour les week-ends, les vacances, les mariages, les naissances....je vous aime! Merci à Nadia Boudiaf et Marianne Bolognini pour leur amitié. On garde toujours les meilleurs pour la fin alors : merci à ma maman et à mon frère que j'aime de tout mon cœur.

# Table des matières

<b>Introduction</b>	<b>i</b>
<b>I Généralités sur les mousses liquides</b>	<b>1</b>
<b>1 Les mousses liquides</b>	<b>5</b>
1.1 Les différentes échelles de la mousse . . . . .	6
1.1.1 À l'échelle de l'interface . . . . .	6
1.1.1.1 La tension de surface . . . . .	6
1.1.1.2 La loi de Laplace . . . . .	6
1.1.1.3 Les tensioactifs . . . . .	7
1.1.1.3.1 Les molécules amphiphiles . . . . .	7
1.1.1.3.2 Adsorption des tensioactifs à l'interface . . . . .	8
1.1.1.3.3 La micellisation . . . . .	9
1.1.1.4 Dynamique d'adsorption et viscoélasticité de surface . . . . .	9
1.1.1.4.1 Diffusion en solution. . . . .	10
1.1.1.4.2 Les barrières d'adsorption . . . . .	10
1.1.1.4.3 La viscoélasticité . . . . .	10
1.1.2 À l'échelle du film . . . . .	13
1.1.2.1 Élasticité de surface et confinement . . . . .	13
1.1.2.2 Pression de disjonction . . . . .	14
1.1.3 À l'échelle de la mousse . . . . .	15
1.1.3.1 Lois de Plateau . . . . .	15
1.1.3.2 Fraction liquide et géométrie . . . . .	18
1.2 Le vieillissement des mousses . . . . .	19
1.2.1 Le drainage . . . . .	20
1.2.2 La coalescence . . . . .	20
1.2.2.1 Importance de la pression de disjonction . . . . .	20
1.2.2.2 Importance de la rhéologie de surface . . . . .	21
1.2.2.3 Importance de la dynamique dans les mousses . . . . .	21
1.2.3 Le mûrissement . . . . .	22
1.2.3.1 Le mûrissement de mousses sèches . . . . .	22
1.2.3.2 Dépendance entre mûrissement et drainage . . . . .	23
1.2.3.3 Interaction entre mûrissement et coalescence . . . . .	23
1.2.3.4 Mûrissement à 2D . . . . .	24
1.2.4 Les réarrangements topologiques . . . . .	24
1.2.4.1 T1 . . . . .	24
1.2.4.2 T2 . . . . .	25

<b>2</b>	<b>Les tensioactifs d'intérêt</b>	<b>27</b>
2.1	Structure moléculaire . . . . .	27
2.1.1	SDS . . . . .	27
2.1.2	$C_{12}E_6$ . . . . .	28
2.1.3	$\beta - C_{12}G_2$ . . . . .	28
2.2	Propriétés aux interfaces . . . . .	28
2.3	Propriétés de films minces . . . . .	30
2.4	Moussabilité . . . . .	32
2.4.1	Mousses 3D . . . . .	32
2.4.2	Mousses 2D . . . . .	35
2.5	Stabilité . . . . .	35
	Bibliographie . . . . .	40
<b>II</b>	<b>Entraînement de films minces</b>	<b>43</b>
<b>3</b>	<b>État de l'art</b>	<b>47</b>
3.1	Entraînement de films minces sur une plaque . . . . .	48
3.1.1	Modèle théorique . . . . .	48
3.1.2	Données expérimentales . . . . .	52
3.2	Entraînement de films minces sur un cadre . . . . .	54
3.2.1	Modèle de Frankel . . . . .	54
3.2.2	Alternatives au modèle de Frankel . . . . .	55
3.2.2.1	van Nierop <i>et al.</i> . . . . .	55
3.2.2.2	Berg <i>et al.</i> . . . . .	56
3.2.2.3	Cas des mélanges polymère-tensioactif . . . . .	58
3.2.3	Méthodes de mesures de l'épaisseur . . . . .	58
3.2.3.1	Interférométrie . . . . .	58
3.2.3.2	Absorbance et Loi de Beer-Lambert . . . . .	59
3.2.4	Données expérimentales tirées de la littérature . . . . .	60
3.3	Drainage de films minces à l'équilibre . . . . .	63
3.4	Temps de vie des films minces . . . . .	63
3.4.1	Prédiction de la rupture d'un film lors de sa génération . . . . .	63
3.4.2	Temps de vie de films horizontaux à l'équilibre . . . . .	65
3.5	Mécanismes de rupture de films minces . . . . .	66
3.5.1	Rupture par ouverture de trous . . . . .	66
3.5.2	Nucléation de trou par des oscillations de surface . . . . .	67
3.5.3	Nucléation de trou par des effets dynamiques . . . . .	67
<b>4</b>	<b>Étude expérimentale</b>	<b>69</b>
4.1	Acquisition des données expérimentales . . . . .	70
4.1.1	Montage expérimental . . . . .	70
4.1.2	Protocole pré-expérimental . . . . .	70
4.1.2.1	Préparation des solutions . . . . .	70

4.1.2.2	Préparation du cadre . . . . .	71
4.1.2.3	Préparation de la cuve . . . . .	71
4.2	Protocole expérimental et traitement des données . . . . .	72
4.2.1	Détection de la rupture . . . . .	72
4.2.2	Détermination de l'épaisseur . . . . .	72
4.2.2.1	Interférométrie polychromatique . . . . .	72
4.2.2.2	Méthode de Scheludko . . . . .	74
4.2.3	Observation par vidéo . . . . .	76
4.3	Profils d'épaisseur de films entraînés . . . . .	77
4.4	Zone d'épaisseur homogène . . . . .	84
4.5	Zone supérieure : amincissement et rupture . . . . .	88
4.5.1	Temps de vie . . . . .	90
4.5.1.1	Reproductibilité . . . . .	90
4.5.1.2	Effet de la concentration . . . . .	92
4.5.1.3	Effet de la nature du tensioactif . . . . .	93
4.5.2	Vitesse d'amincissement . . . . .	95
4.5.3	Film noir . . . . .	97
4.5.3.1	Longueur du film noir . . . . .	98
4.5.3.2	Épaisseur du film noir ou épaisseur de rupture . . . . .	99
	Bibliographie . . . . .	107

### III Le vieillissement de mousses bidimensionnelles 111

<b>5</b>	<b>État de l'art</b>	<b>115</b>
5.1	La topologie des mousses 2D . . . . .	115
5.1.1	Structure d'une mousse 2D idéale . . . . .	115
5.1.2	Structure 3D d'une mousse bidimensionnelle et influence de la fraction liquide . . . . .	120
5.2	Le mûrissement des mousses sèches 2D . . . . .	122
5.2.1	Loi de Von Neumann . . . . .	122
5.2.2	Régime aux temps longs . . . . .	123
5.3	Théorie sur la perméabilité des films de savon . . . . .	124
5.3.1	Modèle du sandwich . . . . .	124
5.3.2	Théorie de la diffusion simple . . . . .	126
5.3.3	Théorie de la barrière d'énergie . . . . .	127
5.3.4	Théorie des fluctuations de densité et de l'aire accessible . . . . .	127
5.3.5	Théorie de la nucléation de trous . . . . .	128
5.3.6	Théorie de la diffusion au travers de films verticaux . . . . .	129
5.4	Méthodes de mesure expérimentale de la perméabilité tirées de la littérature . . . . .	130
5.4.1	Méthode de la bulle diminuante de Princen et Mason . . . . .	130
5.4.2	Méthode de la bulle diminuante . . . . .	131
5.4.3	Diffusion aux travers de films dans un cylindre. . . . .	133

5.4.4	Mesure directe dans des mousses 3D. . . . .	135
<b>6</b>	<b>Étude expérimentale</b>	<b>139</b>
6.1	Acquisition des données expérimentales . . . . .	140
6.1.1	Montage expérimental . . . . .	140
6.1.1.1	Les différentes cellules de Hele-shaw . . . . .	140
6.1.1.2	Le balancier . . . . .	142
6.1.1.3	Le système optique . . . . .	143
6.1.2	Protocole pré-expérimental . . . . .	143
6.1.2.1	Préparation des solutions . . . . .	143
6.1.2.2	Préparation des cellules . . . . .	144
6.1.3	Protocole expérimental . . . . .	144
6.1.3.1	Génération des mousses . . . . .	144
6.1.3.2	Acquisition des images . . . . .	145
6.2	Traitement des données expérimentales . . . . .	145
6.2.1	Analyse d'images . . . . .	145
6.2.1.1	« A la main » . . . . .	145
6.2.1.2	Avec des plugins « maison » . . . . .	146
6.3	Les mousses numériques . . . . .	149
6.3.1	Étude du régime transitoire . . . . .	149
6.3.2	Calcul de $D_{\text{eff}}$ . . . . .	151
6.3.2.1	Méthode des pentes . . . . .	151
6.3.2.2	Méthode du temps catastrophique . . . . .	153
6.4	Mûrissement de mousses modèles de Fairy . . . . .	154
6.4.1	Méthode du temps catastrophique . . . . .	154
6.4.2	Méthode des pentes . . . . .	155
6.4.3	Coefficients de diffusion pour différentes fractions liquide. . . . .	155
6.5	Mûrissement et perméabilité de mousses de SDS . . . . .	158
6.5.1	Découpler la coalescence et le mûrissement . . . . .	158
6.5.2	Influence de la fraction liquide . . . . .	160
6.5.3	Influence de la concentration . . . . .	162
6.5.4	Influence du gaz . . . . .	164
	Bibliographie . . . . .	168
<b>IV</b>	<b>Mousses en microgravité</b>	<b>171</b>
<b>7</b>	<b>Foam-C</b>	<b>175</b>
7.1	Principe . . . . .	176
7.2	Module expérimental . . . . .	176
7.2.1	Les cellules . . . . .	177
7.2.2	Les blocs de cellules . . . . .	178
7.2.3	Génération de la mousse . . . . .	178
7.3	Caractérisation . . . . .	179

---

7.3.1	Suivi vidéo . . . . .	179
7.3.2	Diffusion multiple de la lumière . . . . .	179
7.3.2.1	Transmission diffuse de la lumière ou DTS . . . . .	179
7.3.2.2	Diffusion dynamique de la lumière ou DWS . . . . .	180
7.4	Tests préliminaires . . . . .	180
7.4.1	Les Pluronic . . . . .	180
7.4.2	TTAB . . . . .	181
7.4.3	TTAB + Dodécanol . . . . .	181
7.4.3.1	TTAB + Dodécanol + Glycérol . . . . .	181
7.4.3.2	TTAB + Particules . . . . .	181
7.4.3.3	Bilan . . . . .	182
7.5	Campagne de vols paraboliques . . . . .	182
7.5.1	Principe des vols paraboliques . . . . .	182
7.5.1.1	A300 Zéro-G . . . . .	182
7.5.1.2	Technique des vols paraboliques . . . . .	190
7.5.2	Objectifs . . . . .	190
7.5.3	Résultats . . . . .	191
<b>8</b>	<b>Foam-S</b> . . . . .	<b>195</b>
8.1	Objectifs . . . . .	195
8.2	Dispositif expérimental . . . . .	195
8.3	Résultats expérimentaux . . . . .	196
	Bibliographie . . . . .	205
	<b>Conclusion générale</b> . . . . .	<b>207</b>





# Introduction

Les mousses, liquides ou solides, industrielles ou naturelles, font partie intégrante de notre quotidien. Leur vaste intérêt dans l'industrie repose dans le fait qu'elles regroupent les propriétés de matériaux antagonistes tels que les liquides et les solides. En agroalimentaire, on utilise le fait que la mousse soit une collection d'interfaces liquide-air stabilisées par des molécules tensioactives. Ces nombreuses interfaces constituent des espaces d'échanges qui, par exemple, peuvent être très utiles lorsqu'il s'agit de décupler le goût. Par ailleurs, le gaz contenu dans la mousse permet d'en faire un matériau beaucoup moins dense que le liquide seul. La lutte contre les incendies nécessite que les mousses flottent sur un liquide comme par exemple une nappe de pétrole là où d'autres matériaux échouent. La composition de la mousse peut aussi être ajustée puisque la nature et les quantités de gaz et de liquide peuvent, *a priori*, être variés à l'infini. Ainsi une mousse légère peut permettre l'extinction d'une nappe de pétrole en feu par recouvrement et isolation du combustible avec l'oxygène de l'air. Enfin, le confinement d'explosifs utilise le caractère autoportant des mousses. Elles ont un fort caractère isolant. Il peut s'agir d'isolation sonore car la propagation du son y est ralentie, mais également d'isolation mécanique car les chocs y sont absorbés. Ainsi une mousse autoportante et isolante présente l'intérêt de pouvoir recouvrir un explosif et d'amoindrir la portée d'une explosion.

Il existe de nombreuses autres propriétés et applications des mousses, liquides ou solides, et nous ne pouvons les rassembler toutes ici. Prenons l'exemple des cosmétiques et, en particulier, des mousses de rasage, dont l'intérêt repose dans leur capacité à adhérer à une paroi verticale, le visage, et à devenir liquide sous le cisaillement de la lame de rasoir. La mousse Gillette remporte la palme des mousses à raser disponibles sur le marché car elle s'avère être très stable. Une des premières choses que j'ai découvertes au début de ma thèse était l'existence dans le laboratoire d'une mousse Gillette contenue dans un tube, générée depuis plusieurs mois et qui n'avait pas encore complètement disparu. Aujourd'hui, la stabilité de cette mousse reste en partie un mystère, car, tout comme une grande majorité de produits industriels, son développement repose uniquement sur des connaissances empiriques. En effet si les mousses constituent notre quotidien depuis des décennies, la physique des mousses a fait son apparition il y a une cinquantaine d'années à peine. La question de leur stabilité est pourtant fondamentale : intéressons-nous un instant à l'utilisation des mousses dans la détergence. L'intérêt des mousses est alors de pouvoir servir de vecteur aux salissures, qui sont collectées puis éliminées. Des agents moussants sont ajoutés aux détergents car le développement d'une belle mousse indique aux consommateurs la disparition des salissures. Mais quand vient le moment d'éliminer la mousse, on souhaite que celle-ci devienne instable et se casse. De même la lessive utilisée dans les machines à laver le linge contient à la fois des agents moussants, et des agents anti-moussants qui interviennent afin de stopper l'expansion de la

mousse, qui, sinon, envahirait les canaux d'évacuation. Dans l'industrie, il est donc important de maîtriser la stabilité des mousses depuis leur génération en passant par leur utilisation et jusqu'au moment où l'on souhaite s'en débarrasser.

Une certitude sur les mousses est donc leur caractère métastable. Elles évoluent de manière irréversible dans le temps et cette évolution ne peut, au mieux, qu'être retardée. Nous savons en l'occurrence qu'il existe trois modes de déstabilisation des mousses : l'écoulement par gravité du liquide dans les parois des bulles, qui assèche la mousse, on parle de drainage ; la rupture des parois des bulles ou coalescence ; et le transfert de gaz des petites bulles vers les grosses appelé mûrissement. Les enjeux industriels sont la prédiction de l'évolution d'une mousse et le contrôle de ces processus de déstabilisation. Cependant ces modes de déstabilisation sont interdépendants ce qui en complique l'étude et la compréhension, étape essentielle avant de pouvoir espérer les contrôler. De nombreuses questions restent aujourd'hui sans réponses. Quelle est l'influence de la physico-chimie sur chacun de ces processus et sur la compétition entre eux ? Cette question à elle seule en regroupe des dizaines. En particulier, comment la nature et la concentration d'un tensioactif vont influencer la rupture d'un film liquide ou le passage du gaz d'une bulle à l'autre ? On peut également s'interroger sur les paramètres qui régissent la compétition entre la coalescence et le mûrissement, qui relèvent de mécanismes différents mais conduisent tous les deux à une augmentation de la taille moyenne des bulles et à une diminution de leur nombre jusqu'à la disparition totale de la mousse. Est-ce que les mécanismes de rupture d'une paroi de bulle sont identiques lorsqu'elle intervient au moment de sa génération ou pendant l'évolution de la mousse ?

Ce travail de thèse a porté sur l'étude de la coalescence et du mûrissement dans les mousses liquides, à l'aide de systèmes simples et d'une physico-chimie bien contrôlée, dans le but d'établir des liens entre la physico-chimie et la stabilité des mousses. Nous allons le présenter dans ce manuscrit en l'articulant autour de quatre parties.

Tout d'abord, nous nous intéresserons à la complexité des mousses en les décrivant selon différentes échelles. Nous présenterons une description des processus de déstabilisation de ces mousses, quelques grands résultats de la littérature et quelques thématiques d'intérêt non résolues à ce jour. Nous verrons en particulier qu'il est possible d'utiliser les différentes échelles de la mousse afin de trouver des manières simples d'étudier leur stabilité. Nous présenterons les tensioactifs que nous avons choisi d'étudier. La relecture de résultats expérimentaux disponibles dans la littérature nous permettra de justifier notre choix.

Ensuite, nous présenterons une étude sur la génération et la stabilité de films minces entraînés qui semble être *a priori* une bonne façon d'étudier la rupture des films pendant leur génération. Après avoir passé en revues les modèles théoriques et résultats expérimentaux disponibles dans la littérature, nous discuterons leurs limites. Nous expliciterons ensuite la démarche que nous avons mise en œuvre afin d'avancer dans la compréhension des mécanismes de génération et de la rupture de films entraînés. Nos résultats expérimentaux seront confrontés à ceux de la littérature et nous discuterons l'influence de la physico-chimie sur la génération de films

entraînés.

Puis nous nous intéresserons à l'étude du mûrissement dans les mousses bidimensionnelles. Nous présenterons les modèles théoriques qui décrivent le transfert du gaz au travers d'une interface recouverte de tensioactifs ainsi que des méthodes de mesure de la perméabilité disponibles dans la littérature. Nous montrerons ensuite que les mousses bidimensionnelles semblent être un bon outil pour l'étude de la compétition du mûrissement et de la coalescence comme pour la détermination de la perméabilité *in situ* dans des mousses. En particulier, le mûrissement dans les mousses bidimensionnelles est observable visuellement et bien décrit par la loi de von Neumann. Nous confronterons nos résultats aux données de la littérature et conclurons sur l'intérêt du dispositif expérimental que nous proposons.

Enfin, nous partirons dans l'espace dans le cadre du projet européen Foam afin d'observer des mousses non soumises à la gravité. En effet, c'est *a priori* une autre manière d'observer le vieillissement des mousses en l'absence de drainage. Nous présenterons tout d'abord le développement d'un module destiné à l'étude du mûrissement des mousses en microgravité que nous testerons lors d'une campagne de vols paraboliques. Puis nous nous tournerons vers une étude de la stabilité de mousses sur la Station Spatiale Internationale réalisée grâce à un système simple. Nous discuterons les résultats étonnants qui ont été mis en lumière ainsi que les perspectives qui en découlent.



Première partie

Généralités sur les mousses  
liquides



---

Nous verrons dans le premier chapitre de cette partie que les mousses sont des matériaux complexes non seulement du point de vue de la structure mais également de la physico-chimie. En effet, elles sont composées d'un gaz dont la nature et la quantité peuvent varier et d'une solution de tensioactifs dont la nature, la concentration et la quantité sont également variables.

Une bonne manière de comprendre les mousses est de les étudier à différentes échelles. Nous exposerons donc leur complexité en présentant tout d'abord les propriétés des interfaces liquide-air où s'adsorbent les tensioactifs. Nous nous intéresserons ensuite aux forces et processus mis en jeu dans les films minces, qui constituent la paroi des bulles. Enfin nous verrons comment ces films s'assemblent entre eux pour former une mousse et quelle influence a le rapport entre volume de liquide et volume d'air sur la structure de la mousse.

Ensuite nous présenterons les trois processus d'évolution que peut connaître une mousse : (i) le drainage, qui est l'écoulement du liquide vers le bas par gravité qui conduit à un assèchement de la mousse ; (ii) la coalescence, la rupture de la paroi des bulles, qui conduit à la diminution irréversible du nombre de bulles ; (iii) le mûrissement, transfert de gaz des bulles les plus petites vers les bulles les plus grosses qui conduit également à la disparition progressive de toutes ces bulles. Nous verrons comment ces mécanismes sont interdépendants. Nous chercherons à savoir ce qui rend difficile la compréhension de l'impact de la physico-chimie sur ces processus.

Dans le second chapitre nous présenterons les tensioactifs que nous avons choisi d'étudier : nous utiliserons d'une part le SDS, qui est un tensioactif ionique largement utilisé dans l'industrie et présente une bonne moussabilité qui le rend favorable lorsqu'il s'agit d'étudier des mousses. Nous présenterons quelques données expérimentales sur sa tension de surface, sa pression de disjonction et sa rhéologie de surface.

D'autre part, nous nous intéresserons à deux tensioactifs non ioniques le  $C_{12}E_6$  et le  $\beta - C_{12}G_2$ . Nous avons choisi ces tensioactifs car ils sont non ioniques, ce qui simplifie la compréhension de leur dynamique d'adsorption (ils ne sont pas soumis aux barrières d'adsorption). Ils possèdent des structures similaires mais donnent des mousses de stabilités différentes. Nous présenterons quelques données expérimentales sur leur tension de surface dynamique, leur pression de disjonction mais aussi leur moussabilité, et la stabilité de ces dernières. Nous verrons que ces données ne permettent pas d'établir un lien clair entre leur structure, leurs propriétés aux interfaces et leur pouvoir stabilisant.





# Les mousses liquides

## Sommaire

<b>1.1</b>	<b>Les différentes échelles de la mousse</b>	<b>6</b>
1.1.1	À l'échelle de l'interface	6
1.1.1.1	La tension de surface	6
1.1.1.2	La loi de Laplace	6
1.1.1.3	Les tensioactifs	7
1.1.1.3.1	Les molécules amphiphiles	7
1.1.1.3.2	Adsorption des tensioactifs à l'interface	8
1.1.1.3.3	La micellisation	9
1.1.1.4	Dynamique d'adsorption et viscoélasticité de surface	9
1.1.1.4.1	Diffusion en solution	10
1.1.1.4.2	Les barrières d'adsorption	10
1.1.1.4.3	La viscoélasticité	10
1.1.2	À l'échelle du film	13
1.1.2.1	Élasticité de surface et confinement	13
1.1.2.2	Pression de disjonction	14
1.1.3	À l'échelle de la mousse	15
1.1.3.1	Lois de Plateau	15
1.1.3.2	Fraction liquide et géométrie	18
<b>1.2</b>	<b>Le vieillissement des mousses</b>	<b>19</b>
1.2.1	Le drainage	20
1.2.2	La coalescence	20
1.2.2.1	Importance de la pression de disjonction	20
1.2.2.2	Importance de la rhéologie de surface	21
1.2.2.3	Importance de la dynamique dans les mousses	21
1.2.3	Le mûrissement	22
1.2.3.1	Le mûrissement de mousses sèches	22
1.2.3.2	Dépendance entre mûrissement et drainage	23
1.2.3.3	Interaction entre mûrissement et coalescence	23
1.2.3.4	Mûrissement à 2D	24
1.2.4	Les réarrangements topologiques	24
1.2.4.1	T1	24
1.2.4.2	T2	25

## 1.1 Les différentes échelles de la mousse

Nous allons dans cette section présenter les caractéristiques d'une mousse en la regardant à différentes échelles. Nous étudierons tout d'abord les interfaces liquide-vapeur, puis les films liquides qui constituent les parois des bulles. Enfin nous verrons comment ces films s'assemblent pour former une mousse. Ce chapitre a été rédigé à partir des références suivantes en ce qui concerne la thermodynamique [12, 6], la physique des mousses [36, 6] et la physique des interfaces liquides [36, 6].

### 1.1.1 À l'échelle de l'interface

#### 1.1.1.1 La tension de surface

Il existe dans tout liquide des forces qui assurent l'attraction des molécules entre elles et donc la cohésion de la matière. En particulier, il existe trois types d'interactions attractives entre molécules : l'interaction de Keesom due à l'orientation mutuelle de deux molécules polaires ; l'interaction de Debye due à la polarisation entre un dipôle permanent et un dipôle induit ; l'interaction de London une polarisation entre deux dipôles induits. La résultante de ces interactions est appelée interaction de van der Waals dont l'énergie varie en  $1/R^6$  où  $R$  est la distance centre à centre entre deux molécules.

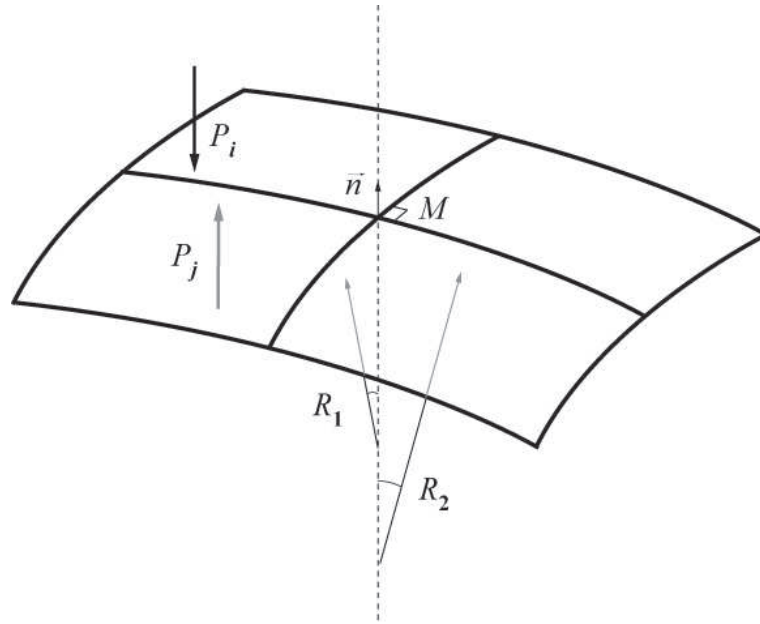
À une interface liquide/vapeur et dans le cas de liquides dans lesquelles les forces entre molécules sont les forces de van der Waals alors ces forces sont à l'origine de la tension superficielle (ou tension de surface) qui sera notée  $\gamma$  dans la suite de ce manuscrit. Amener une nouvelle molécule de liquide à l'interface augmente l'énergie libre totale  $F$  du liquide. La tension de surface correspond alors à l'énergie libre par unité de surface nécessaire pour augmenter l'interface. Ainsi, pour une augmentation de l'interface d'aire  $dS$ , lorsque la température  $T$ , le volume  $V$  et le nombre de molécules  $n$  sont constants, on peut écrire :

$$\gamma = \left( \frac{\partial F}{\partial S} \right)_{T,V,n} \quad (1.1)$$

La tension de surface est donc l'énergie nécessaire à la création d'une interface liquide/vapeur et s'exprime en  $\text{J.m}^{-2}$ . C'est aussi une force par unité de longueur, qui tend à tout instant à réduire l'interface liquide/vapeur et que l'on exprimera en  $\text{N.m}^{-1}$ .

#### 1.1.1.2 La loi de Laplace

Considérons une interface liquide-vapeur, courbe, comme illustré sur la figure 1.1. Nous avons vu dans la section 1.1.1.1 qu'il existe au niveau de toute interface liquide-vapeur une force par unité de longueur appelée tension superficielle  $\gamma$ , qui tend à réduire l'aire de cette interface. Celle-ci, appliquée à une interface courbe, va imposer une pression différente de part et d'autre de l'interface. Considérons un point  $M$  et  $\vec{n}$  la normale à la surface en ce point. Si l'on imagine deux plans



**FIGURE 1.1** – Schéma d'une interface liquide. Elle possède deux rayons de courbure  $R_1$  et  $R_2$ . La pression  $P_j$  sous la surface est plus grande que la pression  $P_i$  au dessus, comme énoncé par le théorème de Laplace.

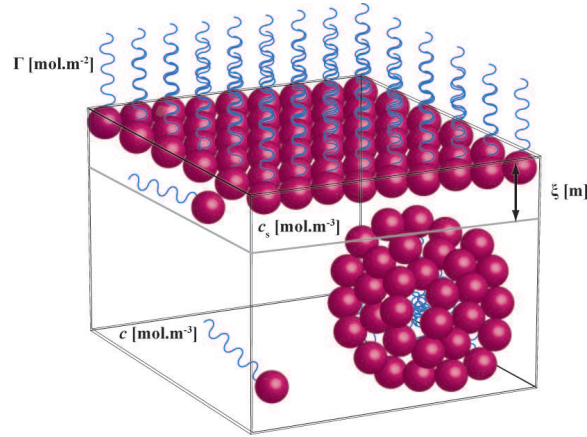
normaux à la surface se coupant selon  $\vec{n}$ , ces deux plans définissent deux courbes, dont les rayons de courbures sont  $R_1$  et  $R_2$  et sont comptés positivement lorsque leur centre de courbure est du côté  $j$ . L'accroissement de pression hydrostatique qui se produit lorsqu'on traverse le film du haut vers le bas est défini par le théorème de Laplace (1805) [36, 9, 6] :

$$P_j - P_i = \gamma \left( \frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right) \quad (1.2)$$

qui montre que la différence de pression qui tend à courber les interfaces est compensée par la tension de surface qui tend à aplanir le film.

### 1.1.1.3 Les tensioactifs

**1.1.1.3.1 Les molécules amphiphiles** Il existe des molécules qualifiées d'amphiphiles car elles possèdent des groupes chimiques ayant des affinités pour des milieux non-miscibles. De telles molécules vont donc préférentiellement se localiser aux interfaces entre ces milieux. Les plus courantes sont formées d'une chaîne carbonée hydrophobe attachée à un groupe ionique hydrophile. Ces molécules peuvent être anioniques, cationiques ou zwitterioniques selon que le groupe hydrophile possède respectivement une charge négative, positive ou les deux à la fois. Il existe également des molécules amphiphiles non ioniques. Leur partie hydrophobe est le plus souvent constituée d'une chaîne oxyéthylénée, de sucres ou encore de dérivés



**FIGURE 1.2** – Représentation schématique du comportement de molécules amphiphiles dans l'eau lorsque  $c \geq cmc$ . La concentration surfacique en tensioactif est  $\Gamma$ , la concentration dans le volume loin de la surface est  $c$ . Il existe une zone sous-surfacique de longueur  $\xi$  et de concentration en amphiphiles  $c_s$ . On trouve dans le volume des agrégats de tensioactifs appelés micelles ainsi que des monomères libres.

du glycérol.

**1.1.1.3.2 Adsorption des tensioactifs à l'interface** Lorsque des molécules amphiphiles sont mises en solution dans l'eau, celles-ci vont préférentiellement s'adsorber aux interfaces liquide/vapeur abaissant ainsi l'énergie de l'interface. On appelle ces molécules des tensioactifs car elles modifient la tension de l'interface en s'y adsorbant. Le système va converger vers son état d'équilibre thermodynamique, dans lequel les molécules sont réparties entre la surface et le volume comme illustré sur la figure 1.2. Cet équilibre à l'interface est bien décrit par l'équation de Gibbs [9] :

$$d\gamma = - \sum_i \Gamma_i d\mu_i \quad (1.3)$$

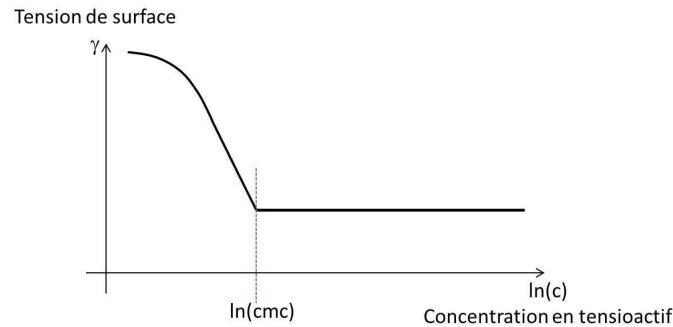
où  $\Gamma_i$  est l'excès de surface en espèce amphiphile  $i$ , également appelée concentration de surface par abus de langage, et  $\mu_i$  le potentiel chimique de l'espèce  $i$ . Dans le cas d'une solution idéale contenant une seule espèce amphiphile, on a :

$$\mu = \mu_0 + k_B T \ln c \quad (1.4)$$

et l'équation 1.3 se simplifie :

$$d\gamma = -\Gamma k_B T d(\ln c) \quad (1.5)$$

où  $k_B$  est la constante de Boltzmann,  $T$  la température de la solution et  $c$  la concentration de volume en tensioactifs loin de l'interface. La figure 1.3 montre l'évolution de la tension de surface en fonction de la concentration en tensioactif dans le cas



**FIGURE 1.3** – Evolution de la tension de surface avec la concentration en tensioactif. A une concentration inférieure à la cmc, la tension de surface suit l'isotherme de Gibbs. Après la cmc, elle devient constante.

général. La tension de surface décroît à mesure que la concentration en tensioactif augmente jusqu'à une valeur de la concentration appelée concentration micellaire critique (cmc) pour laquelle la surface est saturée en tensioactif. La tension de surface atteint alors sa valeur minimale, en effet on voit qu'elle ne varie plus avec la concentration au-delà de la concentration micellaire critique.

**1.1.1.3.3 La micellisation** À partir de la concentration micellaire critique, ces molécules amphiphiles du volume vont former des agrégats appelés micelles. En effet, la structure des micelles permet de limiter le contact entre la partie hydrophobe des molécules et l'eau. Ainsi, les molécules ajoutées en solution au-delà de la cmc, vont directement dans les micelles, il n'y a donc pas de modification de l'interface ce qui explique que la tension de surface ne varie plus ou peu (voir figure 1.3). La valeur de la cmc ainsi que le nombre de molécules par micelle dépend de la nature des molécules amphiphiles considérées.

La concentration des tensioactifs utilisée sera donnée, par la suite, en nombre de cmc. Cette notation, couramment utilisée dans la littérature, permet de comparer les différents tensioactifs. Elle a l'inconvénient de cacher la concentration nominale des tensioactifs et, donc, leur solubilité. Ainsi, nous verrons par la suite que les tensioactifs non ioniques utilisés dans cette thèse sont peu solubles et ont donc une cmc faible. Par ailleurs, en plus des échanges entre monomères libres et micelles, il peut survenir des échanges entre l'interface et le volume que nous allons maintenant discuter.

#### 1.1.1.4 Dynamique d'adsorption et viscoélasticité de surface

Il existe plusieurs mécanismes qui contrôlent la dynamique d'adsorption des molécules amphiphiles aux interfaces liquide/vapeur. Pour s'adsorber à l'interface, les tensioactifs isolés en solution doivent d'abord diffuser du volume vers l'interface. Ils

doivent ensuite passer d'éventuelles barrières d'adsorption. Ces mécanismes interviennent avec des échelles de temps caractéristiques qui vont définir quel processus va contrôler la dynamique d'adsorption des tensioactifs.

**1.1.1.4.1 Diffusion en solution.** Dans certains cas, l'adsorption des tensioactifs va être contrôlée par leur diffusion dans le volume. Comme illustré sur la figure 1.2, il existe une zone sous-surfacique dans laquelle la concentration  $c_s$  est plus basse que la concentration dans le volume loin de l'interface [6]. L'épaisseur de cette zone dépend du rapport entre excès de surface  $\Gamma$  et concentration loin de l'interface  $c$ , ainsi :

$$\xi = \frac{\Gamma}{c} \quad (1.6)$$

Les tensioactifs doivent diffuser dans cette zone déplétée pour atteindre l'interface. Le temps de diffusion  $t_{\text{diff}}$  s'écrit alors :

$$t_{\text{diff}} = \frac{\xi^2}{D_{\text{mon}}} \quad (1.7)$$

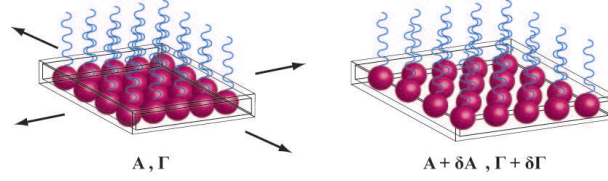
où  $D_{\text{mon}}$  est le coefficient de diffusion des monomères dans le volume. Les temps de diffusion vont donc être d'autant plus courts que les concentrations en monomère seront élevées.

**1.1.1.4.2 Les barrières d'adsorption** Lorsque ce sont des tensioactifs ioniques qui sont adsorbés à l'interface liquide-vapeur, il peut y avoir répulsion, d'origine électrostatique, entre les molécules proches de l'interface et les molécules adsorbées. Les molécules devront donc passer une barrière énergétique, appelée barrière d'adsorption. Dans ce cas, les barrières d'adsorption sont donc limitantes dans la dynamique d'adsorption des tensioactifs.

**1.1.1.4.3 La viscoélasticité** La réponse d'une interface liquide/vapeur à une sollicitation mécanique est appelée viscoélasticité de surface. Il existe deux types de contraintes mécaniques applicables à une interface : la dilatation/compression et le cisaillement. Nous allons nous intéresser ici à la compression. Les propriétés viscoélastiques de compression d'une interface varient notablement en présence de molécules amphiphiles car il faut tenir compte des échanges entre le volume et l'interface décrits précédemment. La viscoélasticité de surface dépend alors de la solubilité et de la concentration en tensioactifs mais également du rapport entre la fréquence de sollicitation et les temps caractéristiques de diffusion et d'adsorption des tensioactifs.

Comme illustré sur la figure 1.4, une variation de l'aire de la surface de  $dA$  entraîne une variation de la concentration de surface de  $d\Gamma$ , provoquant ainsi une variation de la tension de surface de  $d\gamma$ . Le module viscoélastique  $E$  s'exprime :

$$E = \frac{d\gamma}{d(\ln A)} \quad (1.8)$$



**FIGURE 1.4** – Représentation schématique de la dilatation d'une interface couverte de tensioactifs. A gauche : l'état initial correspond à une interface d'aire  $A$  et de concentration en tensioactif  $\Gamma$ . A droite : l'aire de l'interface est dilatée de  $\delta A$  ce qui implique une variation de la concentration en tensioactif de  $\delta\Gamma$ .

Plusieurs cas de figure se présentent alors :

**Cas des tensioactifs insolubles.** Dans le cas limite de tensioactifs non solubles, il n'existe pas d'échange entre le volume et l'interface. Lors d'une dilatation de la surface, la tension de surface est alors simplement reliée à la concentration de surface par l'équation de Gibbs quelle que soit la fréquence de sollicitation. On peut alors écrire :

$$\frac{d\Gamma}{\Gamma} = -\frac{dA}{A} \quad (1.9)$$

La réponse de l'interface est alors purement élastique et est décrite par le module élastique de Gibbs-Marangoni [15] :

$$E_{GM} = -\frac{d\gamma}{d(\ln \Gamma)} \quad (1.10)$$

**Cas des tensioactifs solubles.** Lorsque les molécules amphiphiles sont solubles, des échanges entre le volume et l'interface ont lieu à certaines échelles de temps caractéristiques (qui dépendent du mécanisme qui contrôle la dynamique d'adsorption). La réponse élastique de la surface devient alors complexe et dépend de la fréquence de sollicitation  $\omega$ . Elle s'écrit :

$$E_s^*(\omega) = E_s'(\omega) + \imath E_s''(\omega) \quad (1.11)$$

Avec  $E_s'$  le module élastique et  $E_s''$  le module de perte relié à la viscosité de surface  $\eta_s = \frac{E_s''}{\omega}$ .

- $\omega$  petit

Lorsque la fréquence des sollicitations est petite devant les temps caractéristiques de diffusion ou d'adsorption, les tensioactifs ont le temps de repeupler la surface pendant la déformation. La concentration de surface et la tension de surface ne varient pas et la réponse élastique est nulle :

$$E_s'(\omega) = E_s''(\omega) = 0 \quad (1.12)$$



- $\omega$  grand

Au contraire, si la fréquence des sollicitations est élevée devant les temps caractéristiques de diffusion ou d'adsorption, alors les tensioactifs n'ont pas le temps de repeupler l'interface pendant la déformation. La réponse élastique est donc la même que dans le cas des tensioactifs insolubles :

$$E'_s(\omega) = E_{GM} = -\frac{d\gamma}{d(\ln \Gamma)} \quad (1.13)$$

$$E''_s(\omega) = 0 \quad (1.14)$$

- Cas intermédiaires : modèle de Lucassen-van den Tempel

Dans les situations qui sont intermédiaires aux deux cas limites présentés précédemment, le modèle de Lucassen-Van den Tempel fonctionne bien [21]. Il fait l'hypothèse principale que l'adsorption est contrôlée par la diffusion des tensioactifs dans le volume (et que  $c < \text{cmc}$ ). Soit :

$$\Omega = \sqrt{\frac{D_{\text{mon}}}{2\omega} \frac{dc}{d\Gamma}} \quad (1.15)$$

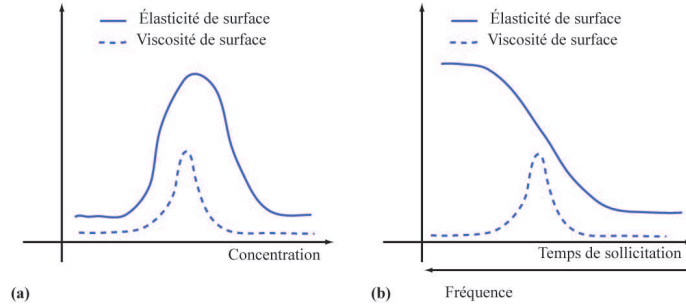
On peut alors écrire :

$$E'_s(\omega) = E_{GM} \frac{1 + \omega}{1 + 2\omega + 2\omega^2} \quad (1.16)$$

$$E''_s(\omega) = E_{GM} \frac{\omega}{1 + 2\omega + 2\omega^2} \quad (1.17)$$

Des courbes typiques obtenues pour la variation de l'élasticité et de la viscosité de surface,  $\eta_s = \frac{E''}{\omega}$ , avec la concentration en tensioactif et la fréquence de la sollicitation sont montrées sur la figure 1.5. A haute concentration, on attend une réponse viscoélastique nulle de l'interface. C'est pourquoi on retrouve parfois dans la littérature l'idée que celle-ci ne joue plus aucun rôle au dessus de la cmc. Pourtant, nous verrons dans le paragraphe suivant que le confinement de la solution dans des films minces peut donner lieu à des viscoélasticités importantes même à grande concentration.

Nous avons vu dans cette section que les tensioactifs permettaient d'abaisser la tension de surface de l'eau et que leur dynamique d'adsorption conduisait à l'existence de propriétés rhéologiques des interfaces complexes. On peut s'interroger sur le rôle des tensioactifs lors de la génération d'un film de savon ou d'une bulle. Nous verrons dans la section suivante que d'autres propriétés entrent en jeu dans les films telles que les forces de répulsion et d'attraction entre surfaces ou encore le confinement. L'étude de l'influence des tensioactifs sur la stabilité des films minces fera l'objet de la partie II de ce manuscrit.



**FIGURE 1.5** – Allure de la variation de l'élasticité et de la viscosité de surface (a) avec la concentration en tensioactif, (b) avec la fréquence de sollicitation de l'interface dans le cadre du modèle de Lucassen-Von Tempel

## 1.1.2 À l'échelle du film

### 1.1.2.1 Élasticité de surface et confinement

La réponse mécanique d'un film d'épaisseur  $h$  à une sollicitation est décrite par l'élasticité de Gibbs [19] qui s'écrit :

$$E_G = \frac{-2 \frac{d\gamma}{d \ln \Gamma}}{1 + \frac{h}{2} \frac{dc}{d\Gamma}} \quad (1.18)$$

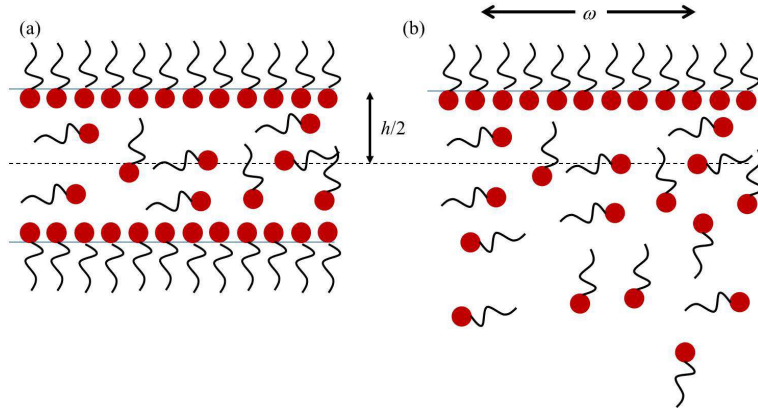
où  $c$  est la concentration en tensioactif du volume.

Lucassen et Hansen [20] ont montré en 1967, qu'il existe une analogie entre les échanges surface-volume de la surface d'une solution semi-infinie sollicitée à une fréquence  $\omega$  et un film d'épaisseur  $h$  sollicité à fréquence nulle avec :

$$h = 2\sqrt{\frac{D}{\omega}} \quad (1.19)$$

Ceci signifie que la longueur sur laquelle les tensioactifs de la solution semi-infinie sont sollicités correspond à un demi-film comme illustré sur la figure 1.6. On identifie ainsi, deux cas extrêmes pour décrire les échanges surface-volume dans un film :

- $h$  grand  
Il y a suffisamment de tensioactifs libres dans le film pour repeupler les interfaces. La concentration de surface et la tension de surface ne varient pas et la réponse élastique est nulle.
- $h$  petit  
Au contraire, si l'épaisseur du film est petite, il n'y a pas suffisamment de tensioactifs disponibles dans le volume. Lorsque la sollicitation mécanique cesse, il y a retour à l'équilibre et la valeur de la tension de surface reste inchangée. La réponse élastique est donc la même que dans le cas des tensioactifs insolubles.



**FIGURE 1.6** – (a) Film confiné d'épaisseur  $h$  et d'élasticité de Gibbs  $E_G$ . (b) Solution semi-infinie dont la surface, sollicitée à une fréquence  $\omega$  a un module élastique  $E_{CM}$ .

Cette analogie montre que le confinement influence la rhéologie de surface des films.

### 1.1.2.2 Pression de disjonction

Considérons le même film de solution de tensioactifs que précédemment. Si les deux interfaces de ce film sont séparées d'une distance  $h \leq 100$  nm, il existe des forces d'attraction et de répulsion [6, 2].

**Les forces de London-van der Waals** Lorsque les interfaces sont suffisamment proches l'une de l'autre, les forces d'attractions de van der Waals vont commencer à apparaître entre les deux interfaces d'un film liquide. On peut exprimer cette interaction comme une force par unité de surface :

$$\Pi_{\text{vdW}} = -\frac{A_h}{6\pi h^3} \quad (1.20)$$

où  $A_h$  est une constante dont le signe rend compte de l'attraction (positive) ou répulsion (négative), appelée constante de Hamaker. Dans le cas des films de savon, elle est toujours positive du fait de la symétrie du système. Les forces de van der Waals sont donc à l'origine de la déstabilisation des films de savon.

**Les forces électrostatiques** Lorsque des tensioactifs ioniques sont adsorbés aux interfaces, alors ces interfaces vont être électriquement chargées. Les interfaces chargées se repoussent mais cette attraction va être « écrantée » par les co-ions présent dans la solution. C'est la longueur de Debye  $\lambda_D$  qui quantifie la portée effective du potentiel électrostatique :

$$\lambda_D = \sqrt{\frac{\varepsilon k_B T}{8\pi n^0 e_{\text{el}}^2}} \quad (1.21)$$

où  $\varepsilon$  est la permittivité du fluide,  $k_B$  est la constante de Boltzmann,  $T$  est la température,  $n^0$  est la densité de charge et  $e_{el}$  est la charge élémentaire. Lorsque  $h < 2\lambda_D$ , les nuages ioniques induits par les interfaces chargées se recouvrent, produisant une interaction répulsive. Lorsque  $h \geq 2\lambda_D$  la force entre les deux interfaces est écran-tée. Dans le cas d'un faible recouvrement des nuages ioniques, on peut exprimer la pression de disjonction électrostatique comme :

$$\Pi_{el} \sim \exp\left(-\frac{h}{\lambda_D}\right) \quad (1.22)$$

**Les forces stériques** Lorsque la distance entre les interfaces  $h$  est de l'ordre de 5 nm ou moins, on voit apparaître une répulsion stérique  $\Pi_{st}$  entre les interfaces, car les monocouches de tensioactifs adsorbées sur chacune des interfaces et leur couche d'hydratation, ne peuvent s'interpénétrer.

**La pression de disjonction totale** Ainsi dans un film de savon, on peut exprimer la pression de disjonction  $\Pi_d$  comme la somme des pressions précédemment citées :

$$\Pi_d = \Pi_{vdW} + \Pi_{el} + \Pi_{st} \quad (1.23)$$

Cette pression de disjonction varie en fonction de l'épaisseur  $h$  du film, et la figure 1.7 montre l'isotherme de pression de disjonction généralement observée pour des tensioactifs courants. Sur cette isotherme toutes les régions ne sont pas stables. Si  $\Pi$  diminue lorsque  $h$  croît, le film s'amincit jusqu'à ce que (i) le film éclate ou (ii)  $\Pi$  augmente de nouveau, dans ce cas deux régions stables correspondant à des films d'épaisseur différente sont observées, c'est-à-dire des films noirs de Newton (NBF) et des films noirs communs (CBF).

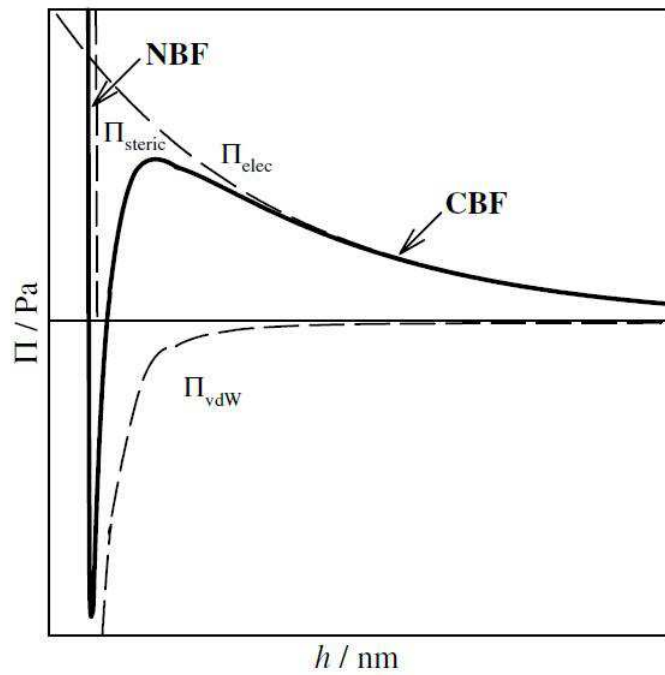
Le modèle de Derjaguin, Landau, Vervy et Overbeeck [6], appelé plus communément modèle DLVO, ne prend en compte que les forces de London-van der Waals et les forces électrostatique. Il décrit très bien la stabilité de nombreux systèmes colloïdaux. Il marche bien dans le cas des films de savon, à condition de prendre en compte les forces stériques.

### 1.1.3 À l'échelle de la mousse

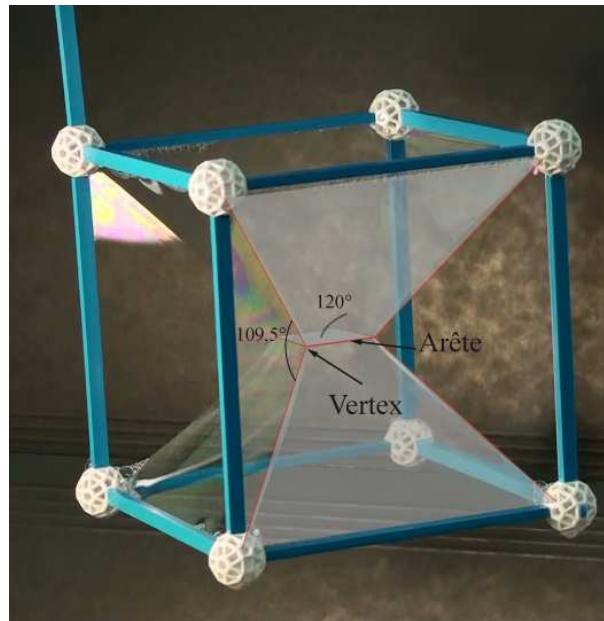
Nous allons maintenant voir comment les films décrits précédemment s'assemblent entre eux pour former une mousse. Nous verrons ensuite que la structure des mousses dépend du *ratio* liquide/air.

#### 1.1.3.1 Lois de Plateau

Au XIX<sup>ième</sup> siècle, Joseph Antoine Ferdinand Plateau s'intéresse aux surfaces minimales adoptées par les films de savon. Il énonce en 1873 des lois empiriques [36, 6], communément appelées lois de Plateau, qui décrivent localement la manière dont s'assemblent les bulles dans une mousse afin d'une part de minimiser la surface



**FIGURE 1.7** – Figure extraite de la référence [28]. Représentation schématique de l'isotherme de pression de disjonction  $\Pi$  entre les deux interfaces d'un film de solution de tensioactifs en fonction de son épaisseur  $h$ . Les contributions électrostatiques, stériques et de van der Waals sont représentées. Il existe deux régions stables, les films noirs communs (CBF) où la contribution électrostatique l'emporte et les films noirs de Newton (NBF) stabilisés principalement par les forces stériques.

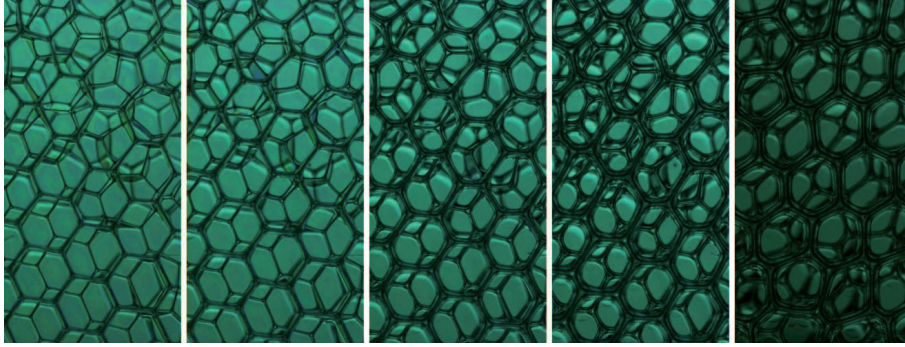


**FIGURE 1.8** – Photographie de la structure optimale obtenue en trempant le squelette d'un cube dans de l'eau savonneuse. Les films de savon s'assemblent selon les lois de Plateau [36, 6]. Une arête constitue l'intersection entre exactement trois films. L'angle entre deux films qui se rencontrent est de  $120^\circ$ . Enfin un vertex constitue le point d'intersection entre exactement 4 arêtes. L'angle entre deux arêtes est de  $109,5^\circ$ .

totale de l'empilement et d'autre part de conserver le volume de gaz emprisonné dans ces bulles. La figure 1.8 montre une photographie de la structure obtenue lorsque l'on trempe un cadre de forme cubique dans de l'eau savonneuse, ceci illustre la démarche adoptée à l'époque par le physicien. On visualise sur cette figure les 3 lois de Plateau.

- 1<sup>re</sup> loi de Plateau  
Chaque film ou parois de bulle a une courbure moyenne constante, fixée par le théorème de Laplace (cf. équation 1.2). Sur la figure, la courbure est nulle car la pression est la même de chaque côté des films.
- 2<sup>e</sup> loi de Plateau  
Les films ou parois de bulle se rencontrent par 3 le long d'une arête appelée bord de Plateau. L'angle entre deux films qui se rencontrent est égal à  $120^\circ$ .
- 3<sup>e</sup> loi de Plateau  
Les arêtes se rencontrent par 4 pour former un vertex. L'angle entre deux arêtes est de  $109,5^\circ$ .

Ces lois empiriques ont été démontrées par Almgren et Taylor en 1976 [6]. Elles ne sont vraies que dans le cas de mousses dites sèches, c'est-à-dire ayant une faible fraction liquide. Nous allons voir dans la section suivante comment la fraction liquide influence la géométrie des mousses.



**FIGURE 1.9** – Photographies de mousses contenant diverses fractions liquides. De gauche à droite, la fraction volumique liquide augmente et les bulles s'arrondissent. (Clichés Armando Maestro).

### 1.1.3.2 Fraction liquide et géométrie

La fraction liquide  $\phi$ , qui quantifie la quantité de liquide dans la mousse, est un paramètre important qui influence la structure de la mousse, et comme nous le verrons plus tard dans ce manuscrit, sa vie et sa mort. On la définit comme :

$$\phi = \frac{\Omega_l}{\Omega_l + \Omega_g} \quad (1.24)$$

où  $\Omega_l$  et  $\Omega_g$  sont respectivement les volumes de liquide et de gaz contenus dans la mousse.

La figure 1.9 montre des photographies de mousses pour lesquelles la fraction liquide varie. On remarque que lorsque la fraction liquide augmente (de gauche à droite sur la figure), la structure de la mousse évolue. À gauche, on retrouve les lois de Plateau, alors qu'à droite, les bulles commencent à adopter une forme sphérique. On peut catégoriser ainsi les mousses en fonction de  $\phi$  :

- $\phi \lesssim 5\%$  : la mousse est sèche et sa structure est définie localement par les lois de Plateau.
- $5\% \lesssim \phi \lesssim 30\%$  : la mousse est humide, les bulles adoptent une forme sphérique écrasée.
- $\phi \gtrsim 30\%$  : la fraction liquide est tellement importante qu'on ne parle plus de mousse mais de liquide bulleux. Les bulles sont indépendantes les unes des autres et adoptent la forme d'une sphère, qui est la forme qui permet de donner une surface minimale compte tenu du volume de gaz emprisonné dans la bulle.

On remarque sur la figure 1.9 que le liquide est contenu majoritairement dans les arêtes, que l'on appelle également bords de Plateau. L'épaisseur du film entre les bulles ne varie pas ou très peu lorsque  $\phi$  augmente. Observons un film et son bord de Plateau sur la figure 1.10 pour comprendre ce phénomène. La courbure du bord de Plateau fait que sa pression  $P_{BP}$  est inférieure à la pression dans la phase vapeur adjacente (l'intérieur des bulles dans une mousse). D'autre part, lorsque

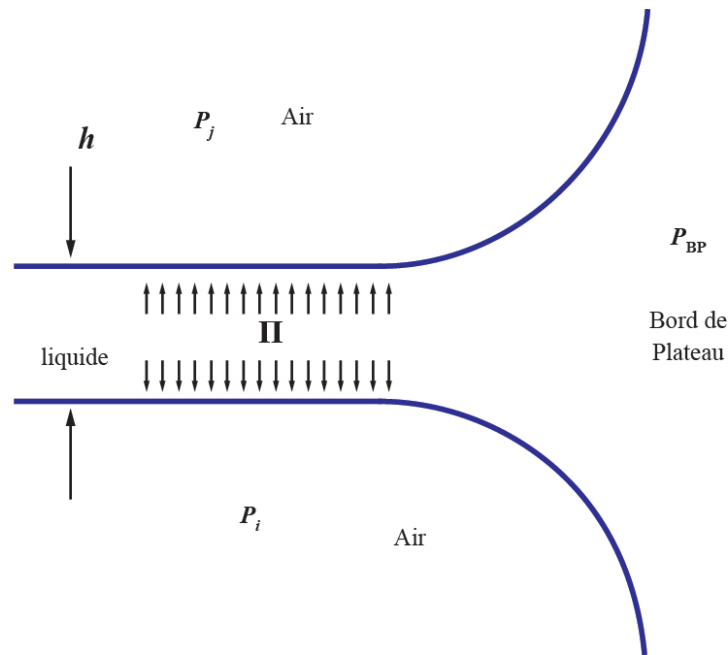


FIGURE 1.10 – Schéma d'un film horizontal et d'un bord de Plateau.

l'épaisseur  $h$  du film est supérieure à la centaine de nanomètres, il n'a pas de pression de disjonction (cf. figure 1.7) et la pression dans le film est du même ordre que la pression dans la phase vapeur adjacente. Le film est donc en surpression par rapport à son bord de Plateau, il se produit alors un écoulement de liquide du film vers le bord de Plateau jusqu'à ce que le film atteigne son épaisseur d'équilibre (inférieure à 100 nm) : c'est ce que l'on appelle la succion capillaire. Le liquide se trouve alors principalement dans les bords de Plateau, et augmenter la fraction liquide a pour conséquence l'augmentation de section des bords de Plateau et sans que l'épaisseur des films ne varie significativement comme on peut le voir sur la figure 1.9.

## 1.2 Le vieillissement des mousses

Nous allons ici mettre en évidence le caractère métastable des mousses en détaillant les processus par lesquels elles peuvent se déstabiliser. Nous verrons que l'interdépendance de ces processus complique leur étude, qui est pourtant nécessaire si l'on veut percer le mystère de la stabilité de certains tensioactifs. Pour cela, nous verrons qu'il est possible de trouver des systèmes simples permettant l'étude séparée de la coalescence et du mûrissement afin d'établir des liens solides entre les propriétés microscopiques et macroscopiques d'une mousse, ce qui est l'objet principal de ce travail de thèse.



### 1.2.1 Le drainage

Nous avons vu qu'une mousse était un assemblage de films liquides qui fractionnent une phase vapeur et qui respectent localement les lois de Plateau. Le liquide est principalement contenu dans les bords de Plateau, qui forment un réseau continu. Il existe dans les mousses un écoulement du liquide, qui a lieu dans le réseau de bords de Plateau et qui est initié par la gravité et ralenti par la succion capillaire. Il en résulte un gradient vertical de la fraction liquide  $\phi$  dans la mousse. En réalité, le drainage dans une mousse se fait en deux étapes [6]. Au début, seule une partie de la mousse est impactée par le drainage. Il s'agit de la partie supérieure dans laquelle la fraction liquide diminue linéairement avec la « profondeur ». Dans la zone inférieure, la fraction liquide reste stationnaire et homogène. La limite entre la zone supérieure, sèche et la zone inférieure, humide est appelée front de drainage. La vitesse de ce front de drainage est constante au cours du temps. À un certain temps  $\tau$ , le front de drainage atteint le bas de la mousse.

Un outil utilisé dans cette thèse pour répondre à quelques questions sur la stabilité des mousses est de s'affranchir du drainage afin d'étudier les autres modes d'évolution de la mousse. Nous n'allons pas nous attarder sur ce processus qui sera effectivement sans intérêt pour l'étude des mousses 2D et des mousses en microgravité. Par contre, nous verrons que le drainage est plus important que nous le pensions initialement pour l'étude de la génération de films de savon. Nous présenterons donc le drainage d'un film dans la partie correspondante.

### 1.2.2 La coalescence

Il existe un autre processus d'évolution de la mousse que l'on appelle la coalescence. Il s'agit de la rupture des films liquides qui constituent la paroi des bulles. Ce processus conduit à la disparition de la mousse par diminution progressive du nombre total de bulles. En effet, lorsque la paroi entre deux bulles se rompt, les deux bulles en deviennent une seule. On dit qu'elles ont coalescé.

Le drainage et la coalescence sont étroitement liés. En effet, dans une mousse la coalescence débute généralement en haut de la mousse, là où la fraction liquide est la plus faible. Ainsi la fraction liquide et l'épaisseur des films semblent jouer un rôle déterminant dans la rupture des films [7]. On peut alors se demander s'il existe une épaisseur critique en dessous de laquelle un film se rompt.

#### 1.2.2.1 Importance de la pression de disjonction

Comme nous l'avons vu dans la section 1.1.2.2, il existe des forces de répulsion et d'attraction dans les films d'épaisseur inférieure à la centaine de nanomètres. La résultante de ces forces par unité de surface, appelée pression de disjonction, est cruciale dans la compréhension de la stabilité des films minces, cependant elle n'est pas suffisante [1, 28].

En effet, en 1997 Bergeron [1] effectue une étude complète de la famille des  $C_n$ TAB avec  $n$  allant de 10 à 16 carbones afin de comprendre ce qui fixe la sta-

bilité des films de savon. Il montre que les courbes  $\Pi(h)$  ne peuvent servir à elles seules à expliquer la stabilité des films. En effet, il joue sur la concentration en sel pour obtenir une charge de surface effective et donc une courbe  $\Pi(h)$  identique pour le  $C_{12}$ TAB et le  $C_{14}$ TAB. Pourtant les films de  $C_{14}$ TAB restent bien plus stables. L'auteur propose une explication incluant des fluctuations de concentration de tensioactifs à l'interface pour expliquer la propension d'un film à passer la barrière de pression grâce aux fluctuations. On attend que l'élasticité de surface de Gibbs diminue grandement ces fluctuations et donc stabilise le film, ce qui correspond au comportement observé : les films de  $C_{14}$ TAB qui ont une élasticité de surface plus grande que les films de  $C_{12}$ TAB, même en présence de sel, sont beaucoup plus stables alors que la barrière électrostatique à passer est la même. En 2003, dans une revue sur la pression de disjonction, Stubenrauch et von Klitzing [28] soulignent également que des forces similaires dans les films ne conduisent pas forcément à des stabilités similaires. Elles concluent que la rhéologie de surface doit y jouer un rôle.

### 1.2.2.2 Importance de la rhéologie de surface

Dès les années 1980, Lucassen [19] est convaincu de l'importance de l'élasticité de surface sur la stabilité des mousses. Il existe de nombreuses études dans la littérature sur les liens entre les propriétés d'élasticité de surface et la stabilité des mousses, leurs conclusions sont cependant peu claires.

En 1999, Fruhner *et al.* [13] présentent une étude des propriétés d'élasticité de surface de SDS et de CTAB grâce à la méthode de la bulle oscillante, qu'ils comparent systématiquement à la stabilité de mousses obtenues à partir de ces mêmes tensioactifs. Ils mettent en évidence une corrélation, pour chaque tensioactif, entre l'existence de propriétés viscoélastiques et une bonne stabilité des mousses. En 2008, Wang et Yoon [34] s'intéressent à l'effet des forces de surface et de l'élasticité sur la stabilité de mousses d'agents moussants utilisés pour la flottation. Ils montrent que la stabilité des mousses est dictée à la fois par la rhéologie de surface et la pression de disjonction, et que leur contribution respective dépend de la physico-chimie. En 2009, Georgieva *et al.* [14] essaient également d'établir un lien entre l'élasticité de surface et la stabilité de mousses de  $C_{12}E_6$  et  $\beta - C_{12}G_2$ . Ils concluent également sur l'importance de la rhéologie de surface sur la stabilité des mousses, mais n'établissent aucun lien clair qui permettrait de faire des prédictions sur la stabilité des mousses à partir de l'étude de leur rhéologie de surface.

### 1.2.2.3 Importance de la dynamique dans les mousses

En 2008, Bremond *et al.* [5] mettent en évidence l'importance de l'écoulement sur la coalescence de gouttes à l'aide de canaux microfluidiques. En particulier, ils montrent que la coalescence entre deux gouttes circulant dans un canal de diamètre micrométrique, a lieu au moment du passage à un canal de diamètre plus petit. En effet, à ce moment les gouttes se séparent subitement ce qui accélère la connexion des interfaces avant leur fusion. Leurs études montrent que dans le cas d'un chapelet de

gouttes compact la coalescence de deux gouttes par séparation induit une cascade de coalescence. Ceci soulève la question de l'importance des écoulements et des réarrangements dans les mousses sur la coalescence. En 2010, Vakarelski *et al.* [32] réalisent une étude de collision de bulles micrométriques à l'aide d'un microscope à force atomique. Leurs résultats montrent également que la coalescence entre deux bulles a lieu au moment où ces bulles se séparent. En 2011 Biance *et al.* [4], montrent que les événements de coalescence dans les mousses apparaissent lorsque le système est soumis à des réarrangements topologiques (les processus T1 qui seront décrits dans la section 1.2.4) et que la quantité de liquide disponible est insuffisante à la croissance d'un nouveau bord de Plateau. Cette étude renvoie quant à elle à l'existence d'une fraction liquide critique pour la coalescence des mousses, qui a déjà été mise en évidence par Carrier et Colin en 2003 [7].

Dans la partie II de ce manuscrit, nous allons présenter une étude de la génération de films minces verticaux et de leur stabilité. Nous pensons que l'entraînement de films minces est un bon outil pour étudier à la fois l'importance de la physico-chimie, de la rhéologie de surface et de la dynamique, sur la stabilité des films.

### 1.2.3 Le mûrissement

Nous avons vu dans la section 1.1.1.2 que la pression de part et d'autre d'une interface liquide dépendait de sa courbure. Ainsi, dans une mousse, la pression varie d'une bulle à l'autre et c'est le moteur d'un flux de gaz au travers des films. Les bulles de forte pression se vident dans les bulles adjacentes de plus faible pression. Ce phénomène porte le nom de mûrissement. Statistiquement ce sont les bulles les plus petites et celles qui ont le moins de voisines qui perdent leur gaz. En moyenne, tout comme la coalescence, le mûrissement a donc pour effet l'augmentation du diamètre moyen des bulles et la diminution du nombre total de bulles au cours du temps, entraînant la disparition de la mousse à terme.

#### 1.2.3.1 Le mûrissement de mousses sèches

Dès 1986, Mullins [23, 24] propose pour une mousse sèche qui mûrit, une loi qui relie la croissance du volume moyen  $\langle V_F \rangle$  des bulles ayant  $F$  faces, à un coefficient de diffusion  $D_{\text{eff}}$  qui s'exprime en  $\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  et dépend de la physico-chimie de la mousse, et à un facteur géométrique  $G$ . Cette loi s'écrit :

$$V_F^{1/3} \frac{\partial V_F}{\partial t} = D_{\text{eff}} G(F) \quad (1.25)$$

La difficulté repose dans le fait que  $G$  n'est pas simplement une fonction linéaire de  $F$  [16].

Après un certain temps, qui peut varier considérablement d'une mousse à l'autre, un régime de croissance auto-similaire devrait s'établir [11]. Il s'agit d'un régime dans lequel les distributions statistiques adimensionnées restent stationnaires. On a alors  $\langle V_F \rangle \propto t^{3/2}$  et on peut exprimer un temps caractéristique  $\tau$  de décroissance du volume des bulles [6] :

$$\tau \simeq \frac{\langle V_F \rangle_{t=0}^{2/3}}{bD_{\text{eff}}} \quad (1.26)$$

avec  $b$  un nombre proche de 1. On remarque que ce temps dépend du volume initial (à  $t = 0$  s) moyen  $\langle V_F \rangle_{t=0}$  des bulles ayant  $F$  faces. Ce temps caractéristique dépend de la physico-chimie de la mousse par l'intermédiaire de  $D_{\text{eff}}$ .

L'étude de l'évolution de la structure d'une mousse tridimensionnelle requiert des techniques et modèles complexes telles que la diffusion multiple de la lumière [10] ou la tomographie [22].

### 1.2.3.2 Dépendance entre mûrissement et drainage

Comme nous l'avons vu dans la section 1.1.3.2, lorsque la fraction liquide  $\phi$  est intermédiaire entre des mousses sèches et des liquides bulleux, sa structure se complexifie. Elle est soumise au drainage gravitaire, qui génère un gradient non stationnaire de fraction liquide  $\phi$  dans la mousse. Dès lors, lorsqu'une telle mousse évolue par mûrissement, il est également plus complexe d'établir une loi de croissance du volume moyen des bulles. Si l'on considère l'évolution de la longueur caractéristique  $L_{\text{BP}}$  des bords de Plateau dans la mousse au cours du temps, on peut écrire à partir de l'équation de Mullins 1.25 [25] :

$$L_{\text{BP}} \frac{\partial L_{\text{BP}}}{\partial t} = D_{\text{eff}} f(\phi) \quad (1.27)$$

où  $f(\phi)$  est une fonction décrivant la proportion de la taille de la paroi des bulles, au travers laquelle le gaz diffuse. L'expression exacte de cette fonction n'est pas encore résolue, bien que des solutions aient été proposées par Hilgenfeldt *et al.* [16].

Une manière de simplifier l'étude du mûrissement dans les mousses humides est donc de trouver une manière de garder  $\phi$  constante au cours du temps. Différentes approches ont été proposées depuis une dizaine d'années pour y parvenir. Il est possible de se placer suffisamment loin du front de drainage, c'est-à-dire à une position basse dans la mousse, afin d'avoir le temps d'étudier le mûrissement avant que  $\phi$  ne soit affectée par le drainage [33]. On peut également se servir du drainage comme un allié en créant un drainage forcé de la mousse par alimentation continue en solution en haut de la mousse et contrôler la valeur de  $\phi$  [17]. Une autre méthode à été proposée par Saint-Jalmes *et al* en 2005 [26], elle consiste en une rotation de la cellule afin d'inverser périodiquement la direction de drainage dans la mousse et assurer une fraction liquide stationnaire et homogène au centre de la mousse. Nous présenterons plus en détails cette méthode dans la troisième partie de ce manuscrit.

### 1.2.3.3 Interaction entre mûrissement et coalescence

La coalescence et le mûrissement interviennent dans les mêmes échelles de temps et conduisent tous les deux à l'augmentation du diamètre moyen des bulles au cours

du temps. Ainsi, lorsque l'on étudie l'évolution d'une mousse, il est difficile de décorrélérer ces deux processus de déstabilisation, même si aujourd'hui on s'intéresse à développer des modèles permettant la discrimination de ces deux processus.

Une autre approche est d'utiliser des tensioactifs assez stables, dont les mousses ne coalescent pas. Par exemple, en 2008 Cervantes *et al* [8] proposent une étude quantitative du mûrissement de mousses stabilisées uniquement par des nanoparticules de silice, qui ne coalescent pas. Ils montrent en particulier qu'à partir d'une certaine concentration en nanoparticules, la rhéologie de surface de ces mousses permet de stopper le mûrissement.

#### 1.2.3.4 Mûrissement à 2D

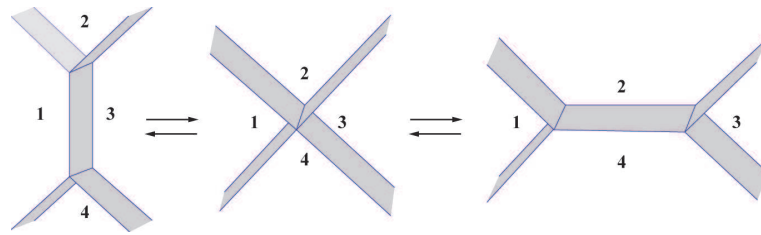
Le mûrissement d'une mousse bidimensionnelle (une seule couche de bulles) relève des mêmes mécanismes qu'en 3D mais s'avère beaucoup plus simple à étudier. En effet, dans le cas de mousses 2D sèches, le mûrissement est bien décrit par la loi de von Neumann [6, 36] qui prédit que l'évolution de l'aire moyenne des bulles est uniquement fonction de la physico-chimie au travers de  $D_{\text{eff}}$  et du nombre de côté  $n$  des bulles. D'autre part, les mousses 2D permettent une observation visuelle des processus de déstabilisation. Nous exposerons dans la partie III de ce manuscrit, avec une présentation détaillée du modèle de von Neumann, une étude de l'évolution de mousses 2D, qui nous permettra de discriminer visuellement la coalescence et le mûrissement et de quantifier la perméabilité des films.

### 1.2.4 Les réarrangements topologiques

Des réarrangements topologiques ont lieu lorsque la mousse évolue afin de rétablir les conditions d'équilibre. Ce sont des processus par lesquels le nombre de voisines des bulles se trouve modifié. Il existe deux types de réarrangements topologiques que nous allons présenter ci-dessous car ils vont nous servir par la suite pour la compréhension de la coalescence.

#### 1.2.4.1 T1

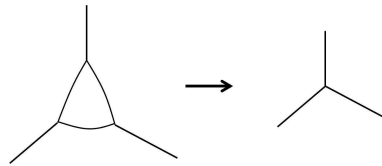
Nous avons vu que la mousse pouvait évoluer par drainage ou mûrissement. Pendant ces phénomènes, un bord de Plateau peut voir sa taille diminuer, à cause de l'écoulement du liquide vers le bas de la mousse ou parce qu'une bulle voisine diminue de volume par transfert de gaz. Eventuellement, le bord de Plateau va disparaître et ceci va générer un vertex instable où se rencontrent non plus 3 films mais 4. En ce point les lois de Plateau ne sont plus vérifiées. Ce vertex instable va relaxer par croissance de deux nouveaux bords de Plateau. Ce processus est représenté sur la figure 1.11 et l'on voit qu'il peut avoir lieu dans un sens ou dans l'autre. Lorsqu'un processus T1 se produit, il va induire des mouvements de bulles au-delà des bulles directement impliquées dans le processus. En particulier, nous savons que la fraction liquide a une influence sur la portée des processus T1, elle est cependant mal comprise [6].



**FIGURE 1.11** – Schéma d'un processus  $T1$  dans une mousse en  $3D$ . Il peut avoir lieu de gauche à droite ou de droite à gauche. Dans les deux cas la première étape est la formation d'un vertex instable qui relaxe vers un état d'équilibre où les lois de Plateau sont conservées. Les numéros identifient la position des bulles avant, pendant et après le  $T1$ .

#### 1.2.4.2 $T2$

Lors du mûrissement d'une mousse, une petite bulle va disparaître petit à petit comme illustré sur la figure 1.12. Sa disparition totale est appelée un réarrangement  $T2$ . Ce réarrangement va, à son tour, générer des processus  $T1$  comme expliqué ci-dessus.



**FIGURE 1.12** – Réarrangement topologique  $T2$  : disparition d'une bulle par mûrissement.

Nous avons présenté dans ce chapitre quelques généralités sur les mousses qui nous sont utiles pour mieux les comprendre mais aussi pour cerner les problématiques d'intérêt les concernant. Nous avons décrit la mousse comme un matériau qui comporte différentes échelles. Une mousse est une multitude d'interfaces liquide-air sur lesquels s'adsorbent des tensioactifs. Ces tensioactifs abaissent d'une part la tension de surface et d'autre part leur dynamique d'adsorption à la surface confère des propriétés viscoélastiques aux interfaces. Il existe également des forces de répulsion et d'attraction entre les couches de tensioactifs adsorbés aux interfaces. Toutes ces propriétés dépendent de la nature du tensioactif qui est donc un paramètre clé quant à la stabilité d'une mousse. Nous présenterons dans le chapitre suivant quelques résultats de la littérature concernant des tensioactifs que nous avons choisi d'étudier pendant cette de thèse.



# Les tensioactifs d'intérêt

## Sommaire

<b>2.1</b>	<b>Structure moléculaire</b>	<b>27</b>
2.1.1	SDS	27
2.1.2	$C_{12}E_6$	28
2.1.3	$\beta - C_{12}G_2$	28
<b>2.2</b>	<b>Propriétés aux interfaces</b>	<b>28</b>
<b>2.3</b>	<b>Propriétés de films minces</b>	<b>30</b>
<b>2.4</b>	<b>Moussabilité</b>	<b>32</b>
2.4.1	Mousses 3D	32
2.4.2	Mousses 2D	35
<b>2.5</b>	<b>Stabilité</b>	<b>35</b>
	<b>Bibliographie</b>	<b>40</b>

Nous nous sommes intéressés dans cette thèse à deux tensioactifs non-ioniques, l'éther de dodécyle-hexaoxyéthylène ou  $C_{12}E_6$  et le *n*-dodécyl- $\beta$ -D-maltoside ou  $\beta - C_{12}G_2$  ainsi qu'à un tensioactif anionique d'usage fréquent en détergence le sulfate de dodécyl de sodium ou SDS.

Nous présenterons dans ce chapitre la structure moléculaire de ces trois tensioactifs. Ensuite, nous détaillerons quelques résultats issus de la littérature ou de nos propres expériences concernant les propriétés aux différentes échelles mentionnées au chapitre précédent pour ces tensioactifs. Nous nous intéresserons tout d'abord aux propriétés d'adsorption aux interfaces liquide-air de ces molécules. Les propriétés de films minces horizontaux générés avec ces tensioactifs seront ensuite discutées. Ensuite nous comparerons leur caractère moussant dans le cas de mousses et de mousses bidimensionnelles. Enfin nous confronterons les stabilités de mousses générées avec les deux tensioactifs non-ioniques.

## 2.1 Structure moléculaire

### 2.1.1 SDS

Le sulfate de dodécyl de sodium ou SDS est un tensioactif anionique. Il possède une chaîne hydrophobe à 12 atomes de carbone et une tête hydrophile composée d'un groupe sulfate qui porte une charge négative. Sa structure moléculaire est représentée sur la figure 2.1.



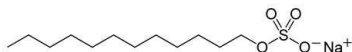


FIGURE 2.1 – Structure moléculaire du dodécylsulfate de sodium ou SDS.

### 2.1.2 $C_{12}E_6$

L'éther de dodécyle hexaoxyéthylène ou  $C_{12}E_6$  est un tensioactif non ionique (cf. figure 2.2). Il possède une chaîne carbonée hydrophobe composée de 12 atomes de carbone, et six unités d'oxyde d'éthylène comme tête hydrophile. La flexibilité des chaînes d'oxydes d'éthylène s'apparente à celle de courtes chaînes de polymères, l'aire occupée par la tête du  $C_{12}E_6$  adsorbé à une interface liquide-air est d'environ  $50 \text{ \AA}^2$  [31]. La couche d'hydratation de la tête hydrophile du  $C_{12}E_6$  est composée de liaisons hydrogène fortes et faibles [31].



FIGURE 2.2 – Structure moléculaire de l'éther de dodécyl hexaoxyéthylène ou  $C_{12}E_6$ .

### 2.1.3 $\beta - C_{12}G_2$

Le *n*-dodécyl- $\beta$ -D-maltoside ou  $\beta - C_{12}G_2$  est comme le  $C_{12}E_6$  un tensioactif non ionique possédant une chaîne hydrophobe à 12 Carbones (cf. figure 2.3). Sa tête hydrophile est une maltoside qui se compose de deux cycles, ainsi les liaisons internes n'ont pas une grande liberté de rotation. Elle est donc beaucoup plus rigide que la tête hydrophile du  $C_{12}E_6$  et l'aire qu'elle occupe sur une interface air-liquide est de l'ordre de  $40 \text{ \AA}^2$  [31] soit un peu moins que celle du  $C_{12}E_6$ . La couche d'hydratation est également différente, la maltoside possédant des liaisons fortes avec l'eau [31].

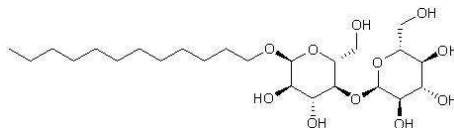


FIGURE 2.3 – Structure moléculaire du *n*-dodécyl- $\beta$ -D-maltoside ou  $\beta - C_{12}G_2$ .

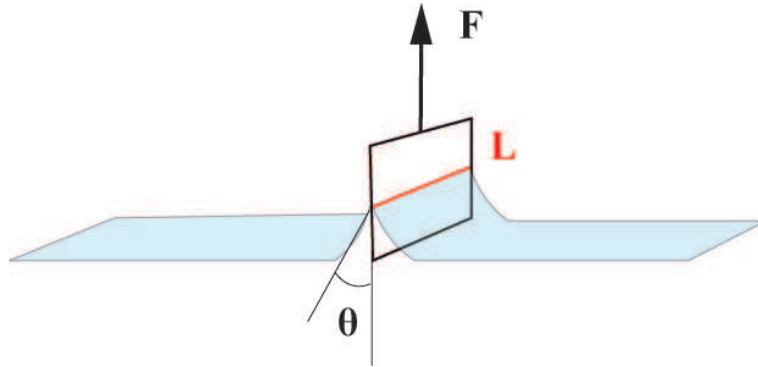
## 2.2 Propriétés aux interfaces

Nous avons mesuré la tension de surface des solutions utilisées dans la suite de ce manuscrit par la méthode de Wilhelmy à température ambiante. Un papier poreux

Tensioactif	Concentration	$\gamma$ [mN/m]
C <sub>12</sub> E <sub>6</sub>	0,5 cmc	36,8 ± 0,3
C <sub>12</sub> E <sub>6</sub>	1 cmc	32,4 ± 0,3
C <sub>12</sub> E <sub>6</sub>	3 cmc	31,7 ± 0,3
C <sub>12</sub> E <sub>6</sub>	10 cmc	31,5 ± 0,6
SDS	3 cmc	32,8 ± 0,9

**TABLE 2.1** – Tableau récapitulatif des données de tension de surface mesurée avec la méthode de Wilhelmy.

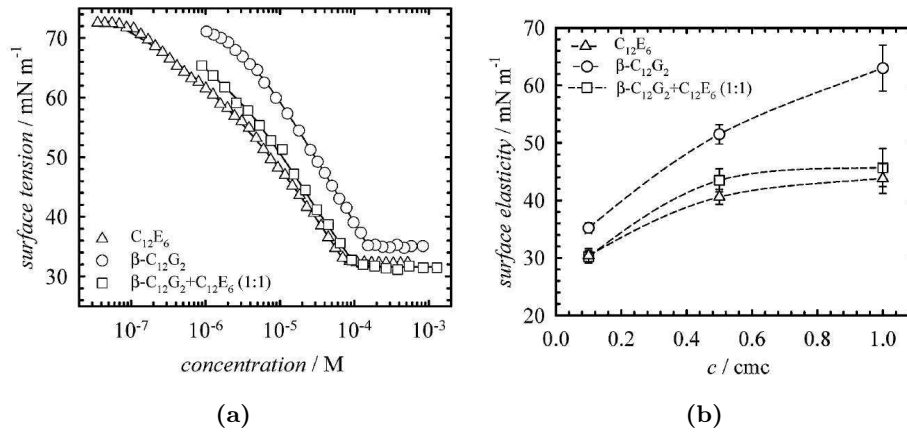
supporté par un capteur de force est mis en contact avec la surface de la solution de tensioactifs d'intérêt. Les valeurs mesurées sont disponibles dans le tableau 2.1. Il s'agit à chaque fois de la valeur moyenne calculée sur 5 mesures consécutives.



**FIGURE 2.4** – Mesure de la tension de surface d'une solution par la méthode de Wilhelmy. Un papier poreux est tiré hors d'un bain et la mesure de la force exercée sur le poreux permet de remonter à la tension de surface de la solution. Dans le cas du papier poreux  $\theta = 0$ .

Nous avons extrait de la référence [27] des données de tension de surface et d'élasticité de surface du C<sub>12</sub>E<sub>6</sub> et du  $\beta$  - C<sub>12</sub>G<sub>2</sub>. La figure 2.5a montre l'évolution de la tension de surface en fonction de la concentration. Notons que les valeurs obtenue pour le mélange 1 :1 de C<sub>12</sub>E<sub>6</sub> et  $\beta$  - C<sub>12</sub>G<sub>2</sub> ne nous intéressent pas pour notre étude. Quelle que soit la concentration, le C<sub>12</sub>E<sub>6</sub> a une tension de surface plus faible que le  $\beta$  - C<sub>12</sub>G<sub>2</sub>. On pourrait penser en première approximation que le C<sub>12</sub>E<sub>6</sub> a donc une meilleure moussabilité que le  $\beta$  - C<sub>12</sub>G<sub>2</sub> car la création d'interface dans le premier cas coûte moins d'énergie. Nous verrons par la suite qu'il n'est, en fait, pas possible de corréler tension de surface et moussabilité. Ces données nous permettent de déterminer les concentrations micellaires critiques de ces deux tensioactifs :  $7 \cdot 10^{-5}$  M pour le C<sub>12</sub>E<sub>6</sub> et  $1,5 \cdot 10^{-4}$  M pour le  $\beta$  - C<sub>12</sub>G<sub>2</sub>.

La figure 2.5b, montre des valeurs d'élasticité de surface obtenues à haute fréquence pour les deux tensioactifs non ioniques. Les données expérimentales sont modélisées avec le modèle de Lucassen-van den Tempel (cf. section 1.1.1.4.3) et



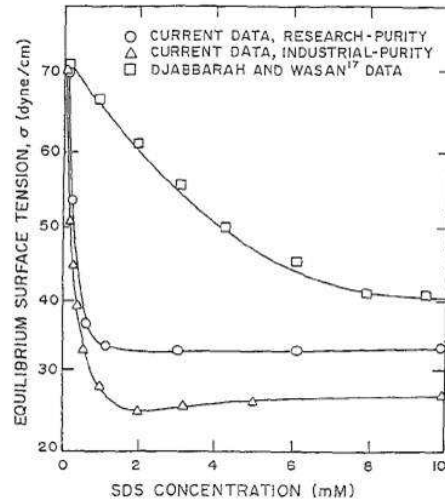
**FIGURE 2.5** – Figures extraites de la référence [31]. Propriétés de surface du  $C_{12}E_6$  et du  $\beta-C_{12}G_2$  ainsi que de leur mélange (sans intérêt pour notre étude). (a) Tension de surface en fonction de la concentration. (b) Élasticité de surface en fonction de la concentration pour  $c < cmc$

montrent que l'élasticité de surface du  $\beta - C_{12}G_2$  est plus élevée que celle du  $C_{12}E_6$  dans la gamme de concentrations étudiée ( $c < cmc$ ). Précisons qu'en 2009 Georgieva *et al.* [14] ont présenté des résultats expérimentaux montrant que la coalescence est contrôlée par l'élasticité à haute fréquence. On peut donc s'attendre à ce que le  $C_{12}E_6$  soit moins stable du point de vue de la coalescence que le  $\beta - C_{12}G_2$ .

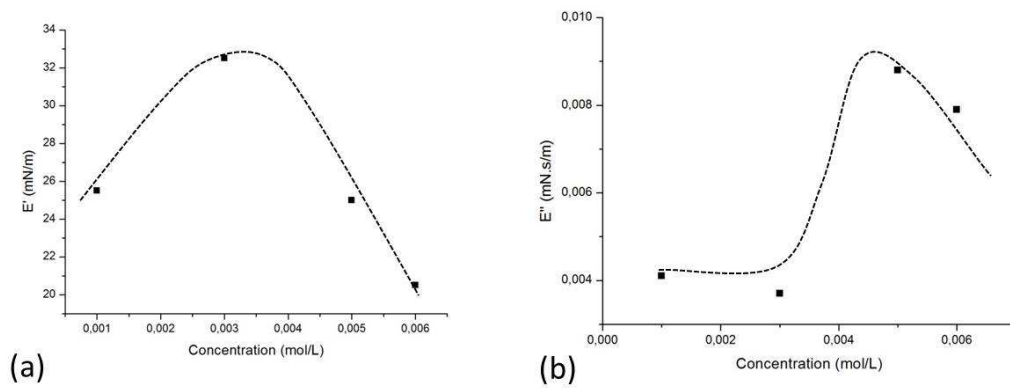
Concernant le SDS, nous avons extrait de la référence [18] des données expérimentales sur l'évolution de la tension de surface avec la concentration. La figure 2.6 montre l'évolution de la tension de surface du SDS avec la concentration. On peut voir trois séries de données expérimentales : (i) les carrés vides correspondent aux résultats obtenus avec du SDS pur, (ii) les cercles et triangles correspondent aux résultats obtenus avec du SDS ayant un degré de pureté moindre. Le SDS s'hydrolyse pour former du dodécanol. Ces données montrent que ceci influe sur sa tension de surface car il y a une compétition entre l'adsorption du dodécanol et du SDS à la surface lorsque  $c < cmc$ . Cette instabilité du SDS le rend difficile à étudier au laboratoire. Ces données expérimentales nous permettent de déterminer la  $cmc$  du SDS qui est de 8,2 mM. Nous avons également reconstruit des courbes de viscoélasticité de dilatation de surface à haute fréquence à partir de la référence [35] (voir figure 2.7. L'élasticité de surface passe par un maximum un peu avant la  $cmc$ .

### 2.3 Propriétés de films minces

Il est intéressant de mesurer la variation de la pression de disjonction  $\Pi$  de films minces en fonction de leur épaisseur  $h$  afin d'obtenir tout d'abord des informations sur les mécanismes qui permettent la stabilité du film mais aussi pour déterminer à quelle pression maximale le film peut résister. Cette mesure est possible grâce à la méthode de la balance à film [28]. Un disque poreux percé d'un trou de diamètre de



**FIGURE 2.6** – Figure extraite de la référence [18]. Variation de la tension de surface du SDS avec la concentration en tensioactif.



**FIGURE 2.7** – Les figures ont été faites à partir des données de la référence [35]. Visco-élasticité de dilatation de surface du SDS à haute fréquence. Module de stockage ( $E'$ , figure (a)) et de perte ( $E''$ , figure (b)) du SDS obtenues par la méthode de la bulle oscillante.

l'ordre du mm, est connecté à un tube de verre contenant la solution de tensioactifs et placé dans une cellule thermostatée dans laquelle la pression  $P_g$  (de l'air) peut être ajustée. Un film mince horizontal est formé au niveau du trou et son épaisseur  $h$  est mesurée interférométriquement en fonction de  $P_g$ . Il est ensuite possible de calculer la pression de disjonction  $\Pi$  en fonction de  $P_g$ , de la pression atmosphérique  $P_{\text{atm}}$ , de la tension de surface  $\gamma$ , du rayon du trou  $r$ , de la différence de densité  $\Delta\rho$  entre l'air et le liquide et de la hauteur  $h_1$  de la solution dans le tube de verre telle que :

$$\Pi = P_g - P_{\text{atm}} + \frac{2\gamma}{r} - \Delta\rho gh_1 \quad (2.1)$$

En 2002, Stubenrauch *et al.* [30] mesurent des courbes  $\Pi(h)$  pour des solutions de  $\beta - C_{12}G_2$ , puis de  $C_{12}E_6$  en 2004 [29]. La figure 2.8 montrent les graphes extraits de ces deux références. Les traits pleins (ou en pointillés) correspondent aux valeurs théoriques calculées à partir du modèle DLVO. Pour les deux tensioactifs, lorsque  $c > \text{cmc}$  aucun film noir commun n'est observé, seul un film noir de Newton est obtenu. Ceci signifie qu'au dessus de la cmc, la charge de la surface est trop faible pour stabiliser un film noir commun. Dans le cas du  $\beta - C_{12}G_2$  l'épaisseur du film noir ne varie pas avec  $\Pi$ , en revanche les films noirs de  $C_{12}E_6$  voient leur épaisseur décroître de 7 à 5 nm lorsque  $\Pi$  augmente, ceci grâce à la flexibilité de la tête hydrophile qui peut changer sa conformation. Une transition continue film noir Commun-film noir de Newton est observée autour de  $\Pi = 1000$  Pa pour le  $C_{12}E_6$  lorsque  $c \simeq 0,7$  cmc. Cette transition est également observée autour de  $\Pi = 2000$  Pa pour le  $\beta - C_{12}G_2$  lorsque  $c \simeq 0,9$  cmc. Enfin, notons que dans le cas du  $\beta - C_{12}G_2$  à  $c \simeq 0,45$  cmc, le film noir de Newton obtenu à faible épaisseur n'est pas stable et se casse très vite après son apparition.

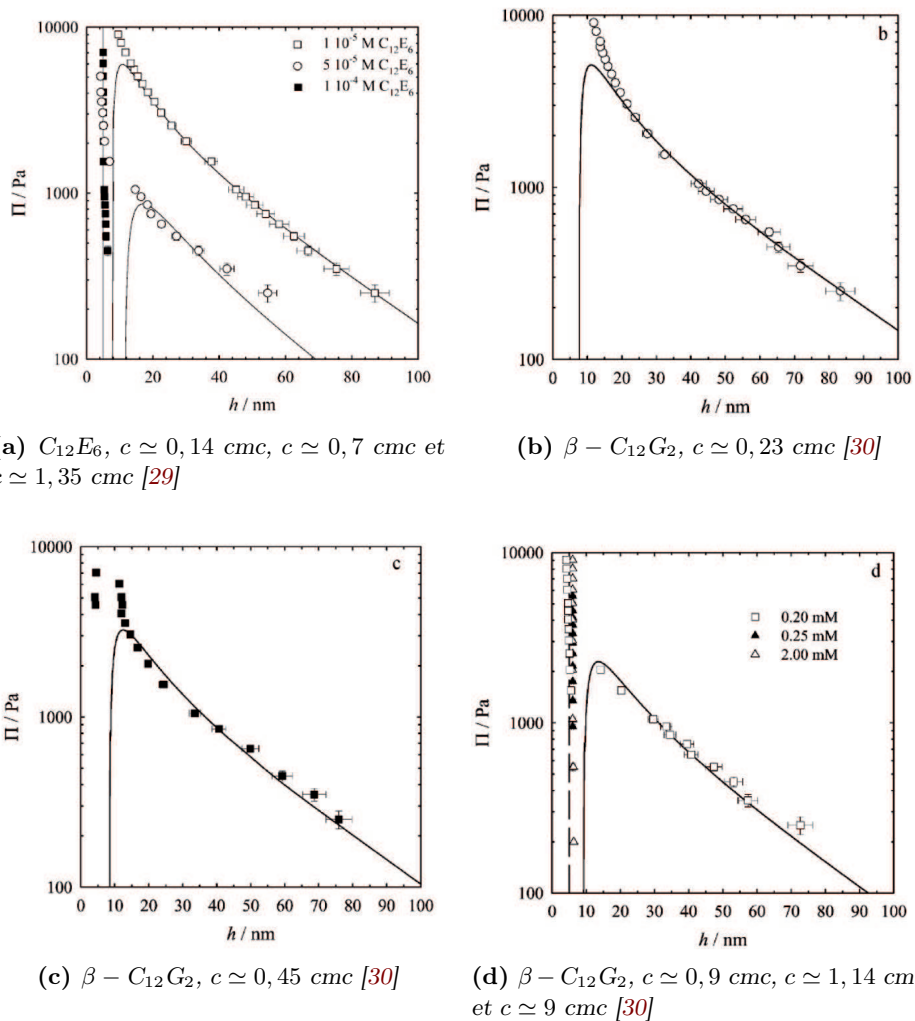
Les courbes  $\Pi(h)$  obtenues pour les deux tensioactifs non ioniques montrent des comportements similaires.

Nous avons extrait de la référence [3] des courbes  $\Pi(h)$  obtenues par Bergeron et Radke en 1992 grâce à une balance à film, pour du SDS (cf. figure 2.9). Les films observés sont des films noirs communs, stabilisés par des forces de répulsions électrostatiques. Aucun film noir de Newton n'est observé contrairement au  $C_{12}E_6$  et  $\beta - C_{12}G_2$  autour de la cmc.

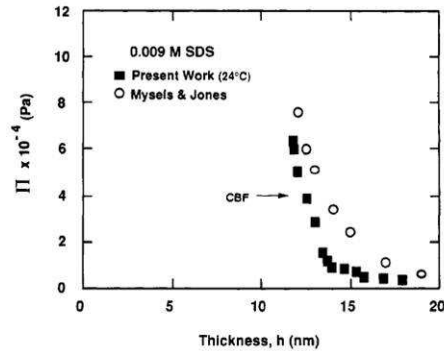
## 2.4 Moussabilité

### 2.4.1 Mousses 3D

En 2009, Stubenrauch *et al.* [27] déterminent la moussabilité du  $C_{12}E_6$  et du  $\beta - C_{12}G_2$  en fonction de leur concentration à l'aide d'une méthode développée dans leur laboratoire. Un volume fixé d'une solution de tensioactif (200 ml) est introduite dans une colonne en verre de volume interne 500 ml, de diamètre 55 mm et de

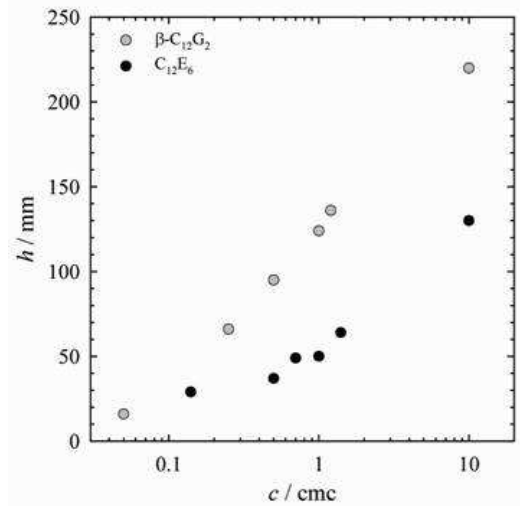


**FIGURE 2.8** – Figures extraites des références [29, 30]. Pression de disjonction  $\Pi$  de films minces en fonction de leur épaisseur  $h$ .



**FIGURE 2.9** – Figure extraite de la référence [3]. Pression de disjonction mesurée en TFPB (Thin Film Balance Pressure) pour du SDS de concentration  $c = 9 \text{ mM}$  ( $1,125 \text{ cmc}$ ).

hauteur 375 mm. Un « stopper » est placé dans la colonne et mis en rotation à une vitesse de 40 tours par minute. Lorsque la rotation s'arrête, la hauteur de mousse est mesurée. Les résultats obtenus par les auteurs sont représentés sur la figure 2.10. Ces données montrent que le  $\beta - \text{C}_{12}\text{G}_2$  produit de la mousse même à très basse concentration ( $c = 0,05 \text{ cmc}$ ). La hauteur de mousse croît avec la concentration et lorsque  $c \geq \text{cmc}$ , de grandes quantités de mousse sont générées. Les hauteurs de mousse obtenues avec le  $\text{C}_{12}\text{E}_6$  sont plus faibles quelle que soit la concentration. Le  $\beta - \text{C}_{12}\text{G}_2$  a donc une meilleure moussabilité que le  $\text{C}_{12}\text{E}_6$ .



**FIGURE 2.10** – Figure extraite de la référence [27]. Hauteur  $h$  de mousse produite en fonction de la concentration  $c$  normalisée par la  $\text{cmc}$  pour des solutions de  $\text{C}_{12}\text{E}_6$  et du  $\beta - \text{C}_{12}\text{G}_2$ . Chaque solution contient  $10^{-4} \text{ M}$  de  $\text{NaCl}$ .

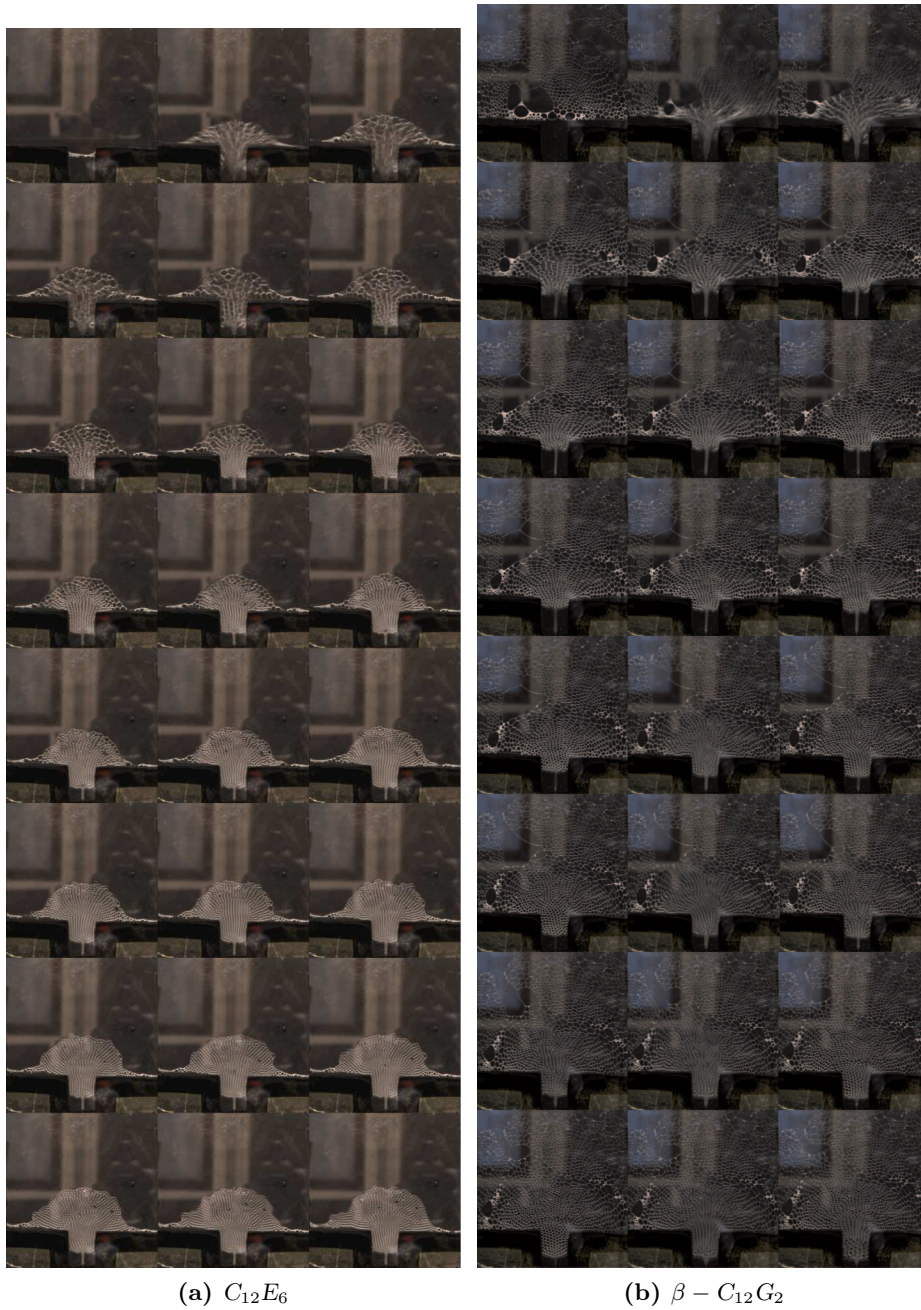
### 2.4.2 Mousses 2D

Nous avons réalisé des tests préliminaires de génération de mousses 2D de  $C_{12}E_6$  et de  $\beta-C_{12}G_2$ . Nous présentons ici des résultats obtenus pour une concentration de 15 cmc par injection de gaz (le protocole de génération de mousse 2D sera présenté dans la partie III de ce manuscrit). Pendant le bullage, une photo de la cellule est prise toutes les secondes afin de suivre l'évolution de la hauteur de mousse au centre de la cellule. Les figures 2.11a et 2.11b montrent la génération de mousse à partir de ces deux tensioactifs. On voit qu'il est possible de remplir toute la cellule de mousse avec le  $\beta-C_{12}G_2$  sur la figure 2.11b. En revanche, il s'avère impossible de générer assez de mousse de  $C_{12}E_6$  pour remplir toute la cellule comme illustré sur la figure 2.11a. Plus précisément nous avons représenté l'évolution de la hauteur de mousse avec le temps au cours du bullage sur la figure 2.12. On voit qu'au tout début une hauteur non négligeable est atteinte, mais cette hauteur évolue très peu dans le temps. Ceci est dû à un front de coalescence des bulles. On note en pointillés rouges la hauteur maximale de la cellule et en pointillés bleus la hauteur attendue de mousse, extrapolée à partir de la hauteur atteinte au tout début du bullage. La coalescence « dynamique » de la mousse pendant le bullage fait qu'il est impossible de remplir entièrement la cellule avec du  $C_{12}E_6$ . Les résultats présentés ici sont obtenus avec la vitesse de bullage de 45 ml/min. Ces résultats sont en accord avec ceux de Stubenrauch *et al.* [27], le  $\beta-C_{12}G_2$  est meilleur moussant que le  $C_{12}E_6$ .

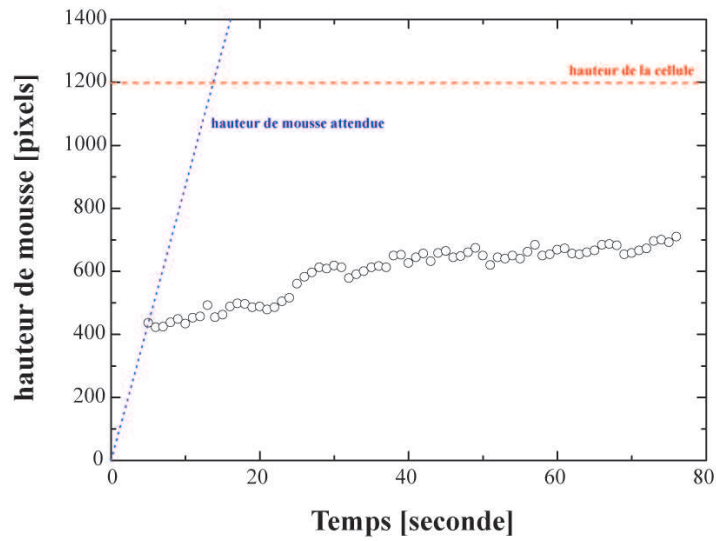
## 2.5 Stabilité

Stubenrauch *et al.* s'intéressent également en 2009 au suivi de la stabilité des mousses par conductimétrie [27]. Une mousse homogène est générée dans une colonne en bullant de l'azote saturé par du perfluorohexane ou  $C_2F_6$  (le  $C_2F_6$  permet de ralentir le transfert de gaz et d'éviter ainsi l'évolution de la mousse par mûrissement) au travers d'un capillaire dans la solution de tensioactif. La fraction liquide est gardée homogène dans la mousse pendant toute la génération par écoulement de la solution de tensioactif du haut vers le bas de la colonne. Lorsque le bullage s'arrête à  $t = 0$ , la fraction liquide  $\phi$  est la même partout dans la mousse. La mousse se met à évoluer par drainage et l'évolution de  $\phi$  au cours du temps à différentes positions verticales le long de la colonne est déterminée par conductimétrie. Nous avons représenté sur la figure 2.13 les résultats obtenus par Stubenrauch *et al.* pour du  $C_{12}E_6$  et du  $\beta-C_{12}G_2$  à  $c = 10$  cmc. La pente montre que la vitesse de drainage est la même pour les deux tensioactifs. Cependant un front de coalescence est observé autour de 300 secondes après la génération de la mousse pour le  $C_{12}E_6$  alors que la mousse de  $\beta-C_{12}G_2$  continue à drainer mais ne coalesce pas. Ces résultats montrent que le  $C_{12}E_6$  donne des mousses moins stables que le  $\beta-C_{12}G_2$ .

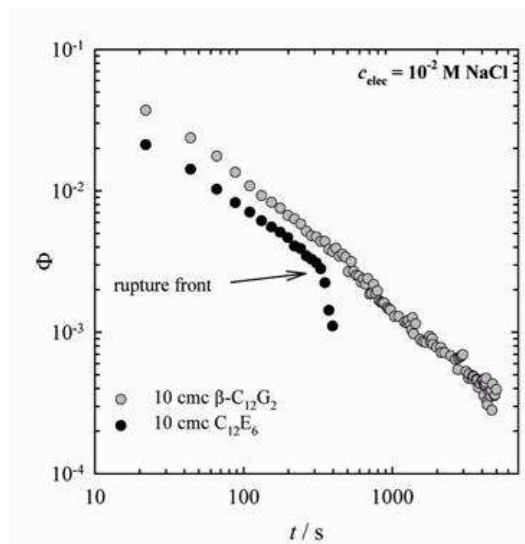




**FIGURE 2.11** – Photographies d'une cellule de Hele-Shaw pendant la génération de mousse 2D avec une solution de  $C_{12}E_6$  à  $c = 15 \text{ cmc}$  (a) et une solution de  $\beta - C_{12}G_2$  à  $c = 15 \text{ cmc}$  (b).



**FIGURE 2.12** – Évolution de la hauteur d'une mousse 2D de  $C_{12}E_6$  à  $c = 15$  cmc pendant le bullage à 45 ml/min. La ligne en pointillés rouges représente la hauteur de la cellule. La ligne en pointillés bleus représente la hauteur attendue de la mousse, extrapolée à partir de de la hauteur de mousse obtenue au début du bullage.



**FIGURE 2.13** – Figure extraite de la référence [27]. Fraction liquide  $\phi$  en fonction du temps pour des mousses de  $C_{12}E_6$  et de  $\beta - C_{12}G_2$  contenant  $10^{-2}$  M de NaCl (position : quatrième électrode sur 10 en partant du bas de la colonne.)

## Conclusion

Nous avons vu dans cette partie que les mousses sont des matériaux complexes, qui peuvent être étudiés à différentes échelles. Elles sont constituées d'interfaces liquide-air sur lesquelles s'adsorbent les molécules tensioactives, qui ont pour effet de diminuer la valeur de la tension de surface. Mais, parce que les tensioactifs sont également présents dans le liquide, il existe des échanges entre le volume et l'interface qui dépendent de la nature et de la concentration en tensioactifs. Les mousses sont également constituées de films liquides minces dont l'épaisseur peut venir modifier les dynamiques d'adsorption des tensioactifs. En effet lorsque l'épaisseur devient faible, le film est dit confiné et les échanges entre le volume et l'interface sont limités par la réduction du nombre de tensioactifs dans le volume. D'autre part, pour des films encore plus minces, d'épaisseur inférieure à la centaine de nanomètre, des forces stériques et électrostatiques existent entre les monocouches de tensioactifs. Ces forces vont stabiliser ou déstabiliser les films et dépendent de la nature du tensioactif. Ces films s'arrangent entre eux pour former des mousses tout en respectant localement les lois d'équilibre de Plateau dans le cas de mousses sèches. L'augmentation de la fraction liquide modifie alors la structure des mousses. De nombreux paramètres viennent donc changer la structure et les propriétés microscopiques des mousses.

Nous avons également présenté les trois tensioactifs d'intérêt pour ce travail de thèse. Le  $C_{12}E_6$  et le  $\beta - C_{12}G_2$  sont deux tensioactifs non-ioniques, ils ne sont donc pas soumis aux barrières d'adsorption. Les échanges entre la surface et le volume sont contrôlés par la diffusion des monomères en solution. Ces deux tensioactifs ont des structures moléculaires similaires et l'étude de leur tension de surface dynamique ne montre pas de différences notables. Précisons que la tension de surface à l'équilibre du  $C_{12}E_6$  est un peu plus faible que celle du  $\beta - C_{12}G_2$ . L'étude de leurs pressions de disjonction montre des comportements similaires. Cependant les données tirées de la littérature et de nos propres expériences montrent que le  $\beta - C_{12}G_2$  mousse mieux que le  $C_{12}E_6$  et que les mousses qu'il stabilise, sont stables plus longtemps. Une explication possible est le fait que l'élasticité haute fréquence soit plus importante pour le  $\beta - C_{12}G_2$  que pour le  $C_{12}E_6$ . Le SDS, quant à lui, est un tensioactif anionique, qui présente donc une dynamique d'adsorption plus complexe que les deux tensioactifs précédents. Il est largement utilisé dans l'industrie grâce à sa bonne moussabilité et à la stabilité qu'il confère aux mousses. Ceci en fait un tensioactif intéressant pour l'étude de la stabilité des mousses même si son instabilité chimique le rend moins agréable à utiliser en laboratoire. La conclusion de ce chapitre est que ni la valeur de la tension de surface à l'équilibre, ni la pression de disjonction ne sont des paramètres suffisants pour prédire les performances d'un tensioactif.

Les trois processus de déstabilisation de la mousse, le drainage, la coalescence et le mûrissement ont été présentés. Nous avons vu que ces trois processus sont interdépendants ce qui complique leur étude. Pour mieux comprendre l'influence de la physico-chimie et de la rhéologie de surface sur ces processus, il faut les décorrélérer. C'est ce que nous avons fait pendant ce travail de thèse en choisissant de s'affranchir du drainage. Pour cela nous avons tout d'abord revisité l'entraînement de films

---

minces qui a été modélisé par Frankel dans les années 60 et qui prévoit un drainage gravitaire négligeable. Cette étude fera l'objet de la deuxième partie de ce manuscrit. L'enjeu est de faire un parallèle entre la stabilité d'un film pendant sa génération et la moussabilité des tensioactifs. D'autre part, elle permet d'étudier la stabilité « dynamique » de ces films que nous pourrions peut-être relier à la stabilité des mousses sous contrainte ou subissant des réarrangements topologiques.

Ensuite nous nous sommes intéressés à l'évolution de mousses bidimensionnelles qui consistent en une couche de bulles entre deux plaques et qui ne sont donc pas soumises au drainage. Nous en parlerons dans la troisième partie de cette thèse. Ces mousses bidimensionnelles ne drainent pas et nous allons pouvoir observer la compétition entre le mûrissement et la coalescence. En effet, ces deux processus sont difficiles à décorrélés car ils ont le même résultat final qui est la diminution dramatique du nombre de bulles.

Enfin nous avons étudié des mousses en microgravité sur la Station Spatiale Internationale et en vols paraboliques, que nous détaillerons dans la dernière partie de ce manuscrit. La microgravité est, en effet, une méthode de choix pour s'affranchir du drainage gravitaire.

## Bibliographie

- [1] V. BERGERON – « Disjoining pressures and film stability of alkyltrimethylammonium bromide foam films », *Langmuir* **13** (1997), p. 3474–3482. (Cit  en pages 20, 67 et 200.)
- [2] — , « Forces and structure in thin liquid soap films », *Journal Of Physics : Condensed Matter* **11** (1999), p. R215–R238 (English). (Cit  en page 14.)
- [3] V. BERGERON et C. J. RADKE – « Equilibrium measurements of oscillatory disjoining pressures in aqueous foam films », *Langmuir* **8** (1992), p. 3020–3026. (Cit  en pages 32 et 34.)
- [4] A.-L. BIANCE, A. DELBOS et O. PITOIS – « How topological rearrangements and liquid fraction control liquid foam stability », *Phys. Rev. Lett.* **106** (2011), p. 068301. (Cit  en pages 22, 45 et 158.)
- [5] N. BREMOND, A. R. THIAM et J. BIBETTE – « Decompressing emulsion droplets favors coalescence », *Physical Review Letters* **100** (2008), p. 024501–4. (Cit  en page 21.)
- [6] I. CANTAT, S. COHEN-ADDAD, F. ELIAS et F. GRANER – *Les mousses : Structure et dynamique*,  chelles (Paris), Belin, 2010. (Cit  en pages 6, 7, 10, 14, 15, 17, 20, 22, 24, 67, 113, 121, 122 et 124.)
- [7] V. CARRIER et A. COLIN – « Coalescence in draining foams », *Langmuir* **19** (2003), p. 4535–4538. (Cit  en pages 20, 22, 45, 158 et 159.)
- [8] A. CERVANTES MARTINEZ, E. RIO, G. DELON, A. SAINT-JALMES, D. LANGEVIN et B. P. BINKS – « On the origin of the remarkable stability of aqueous foams stabilised by nanoparticles : link with microscopic surface properties », *Soft Matter* **4** (2008), no. 7, p. 1531–1535. (Cit  en page 24.)
- [9] P.-G. DE GENNES, F. BROCHART-WYART et D. QU ER  – *Gouttes, bulles, perles et ondes*, Belin, 2002. (Cit  en pages 7 et 8.)
- [10] D. J. DURIAN, D. A. WEITZ et D. J. PINE – « Multiple light-scattering probes of foam structure and dynamics », *Science* **252** (1991), p. 686–688 (English). (Cit  en page 23.)
- [11] — , « Scaling behavior in shaving cream », *Physical Review A* **44** (1991), p. R7902–R7905 (English). (Cit  en page 22.)
- [12] D. EVANS et H. WENNERSTR M – *The colloidal domain*, Wiley, 1994. (Cit  en page 6.)
- [13] H. FRUHNER, K. D. WANTKE et K. LUNKENHEIMER – « Relationship between surface dilational properties and foam stability », *Colloids and Surfaces A : Physicochemical and Engineering Aspects* **162** (2000), p. 193–202. (Cit  en page 21.)
- [14] D. GEORGIEVA, A. CAGNA et D. LANGEVIN – « Link between surface elasticity and foam stability », *Soft Matter* **5** (2009), p. 2063–2071 (English). (Cit  en pages 21 et 30.)

- [15] J. W. GIBBS – *The scientific papers of j. willard gibbs*, Oxbow press, 1993. (Cit  en page 11.)
- [16] S. HILGENFELDT, A. M. KRAYNIK, S. A. KOEHLER et H. A. STONE – « An accurate von neumann’s law for three-dimensional foams », *Physical Review Letters* **86** (2001), p. 2685–2688 (English). (Cit  en pages 22 et 23.)
- [17] S. HUTZLER et D. WEAIRE – « Foam coarsening under forced drainage », *Philosophical Magazine Letters* **80** (2000), p. 419–425 (English). (Cit  en page 23.)
- [18] R. L. KAO, D. A. EDWARDS, D. T. WASAN et E. CHEN – « Measurement of interfacial dilatational viscosity at high rates of interface expansion using the maximum bubble pressure method. i. gas-liquid surface », *Journal of Colloid and Interface Science* **148** (1992), p. 247–256. (Cit  en pages 30 et 31.)
- [19] J. LUCASSEN – « Anionic surfactants : physical chemistry of surfactant action. surfactant science series., chapter dynamic properties of free liquid films and foams. », *Marcel Dekker* **11** (1981), p. 217. (Cit  en pages 13 et 21.)
- [20] J. LUCASSEN et R. S. HANSEN – « Damping of waves on monolayer-covered surfaces : Ii. influence of bulk-to-surface diffusional interchange on ripple characteristics », *Journal of Colloid and Interface Science* **23** (1967), p. 319 – 328. (Cit  en page 13.)
- [21] J. LUCASSEN et M. VAN DEN TEMPEL – « Longitudinal waves on visco-elastic surfaces », *Journal of Colloid and Interface Science* **41** (1972), p. 491–498. (Cit  en page 12.)
- [22] C. MONNEREAU et M. VIGNES-ADLER – « Optical tomography of real three-dimensional foams », *Journal of Colloid and Interface Science* **202** (1998), p. 45–53 (English). (Cit  en page 23.)
- [23] W. W. MULLINS – « The statistical self-similarity hypothesis in grain-growth and particle coarsening », *Journal of Applied Physics* **59** (1986), p. 1341–1349 (English). (Cit  en page 22.)
- [24] — , « Estimation of the geometrical rate-constant in idealized 3 dimensional grain-growth », *Acta Metallurgica* **37** (1989), p. 2979–2984 (English). (Cit  en page 22.)
- [25] A. SAINT-JALMES – « Physical chemistry in foam drainage and coarsening », *Soft Matter* **2** (2006), p. 836–849 (English). (Cit  en pages 23 et 136.)
- [26] A. SAINT-JALMES, M.-L. PEUGEOT, H. FERRAZ et D. LANGEVIN – « Differences between protein and surfactant foams : Microscopic properties, stability and coarsening », *Colloids and Surfaces A : Physicochemical and Engineering Aspects* **263** (2005), p. 219 – 225. (Cit  en pages 23 et 135.)
- [27] C. STUBENRAUCH, P. CLAESSEN, M. RUTLAND, E. MANEV, I. JOHANSSON, J. PEDERSEN, D. LANGEVIN, D. BLUNK et C. BAIN – « Mixtures of n-dodecyl-beta-d-maltoside and hexaoxyethylene dodecyl ether - surface properties, bulk properties, foam films, and foams », *Advances in Colloid and Interface Science* **155** (2010), p. 5 – 18. (Cit  en pages 29, 32, 34, 35 et 37.)



- [28] C. STUBENRAUCH et R. VON KLITZING – « Disjoining pressure in thin liquid foam and emulsion films - new concepts and perspectives », *Journal of Physics-Condensed Matter* **15** (2003), p. R1197–R1232. (Cité en pages 16, 20, 21 et 30.)
- [29] C. STUBENRAUCH, O. J. ROJAS, J. SCHLARMANN et P. M. CLAEISSON – « Interactions between nonpolar surfaces coated with the nonionic surfactant hexaoxyethylene dodecyl ether c12e6 and the origin of surface charges at the air/water interface », *Langmuir* **20** (2004), p. 4977–4988. (Cité en pages 32 et 33.)
- [30] C. STUBENRAUCH, J. SCHLARMANN et R. STREY – « A disjoining pressure study of n-dodecyl-beta-d-maltoside foam films », *Physical Chemistry Chemical Physics* **4** (2002), p. 4504–4513 (English). (Cité en pages 32 et 33.)
- [31] C. STUBENRAUCH, L. K. SHRESTHA, D. VARADE, I. JOHANSSON, G. OLANYA, K. ARAMAKI et P. CLAEISSON – « Aqueous foams stabilized by n-dodecyl-beta-d-maltoside, hexaethyleneglycol monododecyl ether, and their 1 : 1 mixture », *Soft Matter* **5** (2009), p. 3070–3080 (English). (Cité en pages 28 et 30.)
- [32] I. U. VAKARELSKI, R. MANICA, X. TANG, S. J. O'SHEA, G. W. STEVENS, F. GRIESER, R. R. DAGASTINE et D. Y. C. CHAN – « Dynamic interactions between microbubbles in water », *Proceedings of the National Academy of Sciences of The United States of America* **107** (2010), no. 25, p. 11177–11182 (English). (Cité en page 22.)
- [33] M. U. VERA et D. J. DURIAN – « Enhanced drainage and coarsening in aqueous foams », *Physical Review Letters* **88** (2002) (English). (Cité en page 23.)
- [34] L. WANG et R.-H. YOON – « Effects of surface forces and film elasticity on foam stability », *International Journal of Mineral Processing* **85** (2008), p. 101–110. (Cité en page 21.)
- [35] K. D. WANTKE, H. FRUHNER et J. ÖRTEGREN – « Surface dilatational properties of mixed sodium dodecyl sulfate/dodecanol solutions », *Colloids and Surfaces A : Physicochemical and Engineering Aspects* **221** (2003), p. 185–195. (Cité en pages 30 et 31.)
- [36] D. WEAIRE et S. HUTZLER – *The physics of foams*, Oxford University Press, 2000. (Cité en pages 6, 7, 15, 17, 24, 122, 124 et 173.)

Deuxième partie

Entraînement de films minces





---

Nous avons vu dans la partie précédente que tous les tensioactifs ne sont pas équivalents quand il s'agit de générer une mousse ou de la maintenir stable longtemps. En fait, étonnamment, la moussabilité n'est pas nécessairement corrélée à la stabilité des mousses. L'exemple le plus surprenant est certainement celui des mousses obtenues avec des objets insolubles ou très peu solubles (particules, protéines, polymères ...). Ces mousses sont très difficile à générer, cependant une fois obtenues elles s'avèrent être extrêmement stables [29].

Nous savons que la stabilité d'une mousse est directement liée à la stabilité des interfaces air-liquide qui la composent. De la même manière, générer une mousse revient en fait à générer ces interfaces air-liquide, qui s'assemblent ensuite pour former la mousse. Il nous semble alors que pour comprendre la moussabilité d'un tensioactif, il faut s'interroger sur l'importance de la dynamique de création sur la stabilité des films. Une question similaire, qui est celle de la stabilité des films pendant les réarrangements topologiques qui peuvent avoir lieu dans une mousse, a d'ailleurs été étudiée récemment et corrélée à la stabilité des mousses par Bianco *et al.* [4]. En particulier ils ont mis en évidence l'existence d'une quantité critique de liquide nécessaire à la stabilité d'un cluster de bulles soumis à un processus T1. De même, en 2003 Carrier et Colin [8] se sont intéressés à la stabilité d'une mousse en cours de drainage (dynamique donc) et ils ont mis en évidence l'existence d'une fraction liquide critique pour la coalescence. Ceci nous a conduit à nous interroger sur l'existence d'une épaisseur critique qui déclencherait la rupture des films.

Une des questions de cette thèse est donc de comprendre la dynamique des films pendant leur génération. Ainsi, nous nous sommes intéressés aux films pendant leur génération, tant en ce qui concerne leur forme (profil, épaisseur ...) que leur temps de vie et le mécanisme de rupture associé. L'organisation de cette partie est la suivante : (i) nous allons présenter les modèles théoriques et résultats expérimentaux disponibles sur les films minces dans la littérature. Ceci nous permettra de présenter plus précisément un certain nombre de questions d'intérêt non résolues à ce jour, (ii) dans un second chapitre, nous exposerons notre étude de la dynamique et de la stabilité des films minces durant leur génération.



# État de l'art

## Sommaire

<b>3.1</b>	<b>Entraînement de films minces sur une plaque . . . . .</b>	<b>48</b>
3.1.1	Modèle théorique . . . . .	48
3.1.2	Données expérimentales . . . . .	52
<b>3.2</b>	<b>Entraînement de films minces sur un cadre . . . . .</b>	<b>54</b>
3.2.1	Modèle de Frankel . . . . .	54
3.2.2	Alternatives au modèle de Frankel . . . . .	55
3.2.2.1	van Nierop <i>et al.</i> . . . . .	55
3.2.2.2	Berg <i>et al.</i> . . . . .	56
3.2.2.3	Cas des mélanges polymère-tensioactif . . . . .	58
3.2.3	Méthodes de mesures de l'épaisseur . . . . .	58
3.2.3.1	Interférométrie . . . . .	58
3.2.3.2	Absorbance et Loi de Beer-Lambert . . . . .	59
3.2.4	Données expérimentales tirées de la littérature . . . . .	60
<b>3.3</b>	<b>Drainage de films minces à l'équilibre . . . . .</b>	<b>63</b>
<b>3.4</b>	<b>Temps de vie des films minces . . . . .</b>	<b>63</b>
3.4.1	Prédiction de la rupture d'un film lors de sa génération . . . . .	63
3.4.2	Temps de vie de films horizontaux à l'équilibre . . . . .	65
<b>3.5</b>	<b>Mécanismes de rupture de films minces . . . . .</b>	<b>66</b>
3.5.1	Rupture par ouverture de trous . . . . .	66
3.5.2	Nucléation de trou par des oscillations de surface . . . . .	67
3.5.3	Nucléation de trou par des effets dynamiques . . . . .	67

Dans un premier temps nous nous intéresserons à l'entraînement de films minces sur une plaque. Cette question est intéressante pour nous car elle permet d'exposer les mécanismes d'entraînement par une interface, ainsi que les lois d'échelle dans le cas d'interfaces mobiles ou rigides. De plus, de nombreuses études théoriques et expérimentales ont été effectuées avec des tensioactifs pour comprendre le dépôt sur une plaque de solutions faiblement savonneuses. Nous pourrions ensuite nous appuyer sur des résultats obtenus dans cette géométrie pour l'analyse de nos résultats. Le modèle Landau-Levich-Derjaguin, qui prédit l'épaisseur de tels films, sera décrit ainsi que les écarts à la prédiction théorique reportés dans la littérature. Ceci nous permettra finalement d'introduire l'idée de confinement comme paramètre de contrôle de la rigidité des interfaces.

Nous nous intéresserons ensuite aux films liquides entraînés sur un cadre, c'est-à-dire aux « vrais » films de savon. Nous verrons que différents modèles existent pour décrire la forme et l'épaisseur de ces films. Nous présenterons les méthodes de mesure d'épaisseur utilisées dans la littérature et évoquerons leurs limites. Enfin, nous exposerons les principales données expérimentales et discuterons leur dispersion.

Enfin, nous nous intéresserons à la stabilité des films pendant leur génération. Nous présenterons tout d'abord les modèles disponibles concernant leur stabilité et verrons que c'est une question encore peu explorée, en particulier d'un point de vue expérimental. Nous exposerons donc les principaux modèles et résultats expérimentaux concernant la stabilité de films minces au repos qui sont les seuls disponibles. En particulier nous verrons par quels mécanismes un film mince à l'équilibre peut se déstabiliser et éclater.

### 3.1 Entraînement de films minces sur une plaque

La littérature sur le dépôt d'un liquide sur un solide est abondante du fait des potentielles applications industrielles. Nous allons, dans cette section, présenter les mécanismes d'entraînement d'un liquide par un solide sorti d'un bain. En fait, un film de savon présente exactement cette géométrie plane et c'est dans le cas d'entraînement de liquide par des solides que la notion de réservoir de tensioactifs a été introduite.

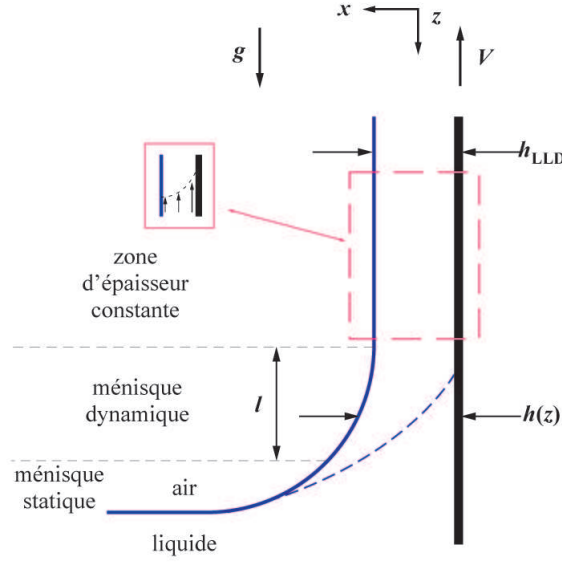
#### 3.1.1 Modèle théorique

L'entraînement de liquide par retrait d'une plaque hors d'un bain de liquide pur, a été modélisé théoriquement par Landau, Levich et Derjaguin. Ils montrent que lorsque l'on entraîne une plaque solide à vitesse  $V$  hors d'un liquide, il se forme un dépôt d'épaisseur  $h_{\text{LLD}}$ . Plus précisément, le film se forme dans une zone appelée ménisque dynamique de longueur  $l$ . Dans cette zone, l'épaisseur  $h$  varie avec  $z$  et le ménisque dynamique se raccorde au ménisque statique, non perturbé par les écoulements. La figure 3.1 montre ces trois zones. Deux forces interviennent dans la formation du film, les forces visqueuses, qui entraînent du liquide et les forces capillaires qui tendent à amincir le film par succion du liquide dans le ménisque. Le nombre capillaire  $Ca$  est un nombre sans dimension qui permet de comparer ces forces antagonistes, il s'écrit :

$$Ca = \frac{\eta V}{\gamma} \quad (3.1)$$

où  $\eta$  est la viscosité du liquide et  $\gamma$  sa tension de surface à l'équilibre.

Dans l'approximation de lubrification ( $h_{\text{LLD}} \ll l$ ), l'équation de Navier-Stokes s'écrit :



**FIGURE 3.1** – Schéma d'une plaque entraînée hors d'un bain à une vitesse  $V$ , selon le modèle LLD. Un ménisque dynamique, de longueur  $l$ , raccorde le ménisque statique à une zone d'épaisseur homogène et stationnaire.

$$\eta \frac{\partial^2 v}{\partial z^2} = \rho g + \nabla P \quad (3.2)$$

$$\frac{\partial P}{\partial x} = 0 \quad (3.3)$$

où  $\nabla P$  est la somme du gradient de pression capillaire et du gradient de pression hydrostatique ( $\rho g$ ). Le gradient de pression capillaire  $\partial P/\partial z$  est dû à une variation de la courbure du ménisque avec l'altitude. La courbure  $1/R = -\partial^2 h/\partial z^2/(1 + (\partial h/\partial z)^2)^{3/2}$  peut se simplifier lorsque  $h \sim h_{\text{LLD}} \ll l$ . Elle s'écrit alors  $1/R = -\partial^2 h/\partial z^2$ . La pression de Laplace s'écrit donc :

$$P - P_{\text{atm}} = -\gamma \frac{\partial^2 h}{\partial z^2} \quad (3.4)$$

d'où  $\partial P/\partial z = -\gamma \partial^3 h/\partial z^3$ . Les conditions aux limites de non glissement et de contrainte nulle à la surface s'écrivent :

$$v(x=0) = V, \text{ et } \eta \partial v/\partial x|_{x=h} = 0.$$

Deux intégrations successives de l'équation 3.3 permettent d'obtenir la vitesse du liquide  $v$  dans le référentiel du laboratoire.

$$v(x) = \frac{\nabla P}{\eta} \left( \frac{x^2}{2} - hx \right) + V \quad (3.5)$$

L'allure du profil parabolique obtenu est représenté sur la figure 3.1. Le liquide traversant une section du ménisque dynamique alimente le film. Le débit de liquide dans le ménisque s'écrit :

$$Q = \int_0^h v \, \underline{x} = hV - \frac{h^3}{3\eta} \nabla P \quad (3.6)$$

alors que, dans le film, on peut écrire :

$$Q = h_0 V - \frac{\rho g h_{\text{LLD}}^3}{3\eta} \quad (3.7)$$

La conservation du débit donne donc une équation différentielle sur  $h$  :

$$h_0 V - \frac{\rho g h_{\text{LLD}}^3}{3\eta} = hV - \frac{h^3}{3\eta} (-\gamma \partial^3 h / \partial z^3 - \rho g) \quad (3.8)$$

Cette équation différentielle du troisième ordre en  $h$  fait intervenir l'épaisseur du film recherchée  $h_{\text{LLD}}$ . Or seules trois conditions aux limites sont connues pour  $z \rightarrow \infty$  :  $h = h_{\text{LLD}}$ ,  $\partial h / \partial z = 0$  et  $\partial^2 h / \partial z^2 = 0$ . Dans le but d'obtenir la condition manquante, Landau, Levich et Derjaguin ont proposé une méthode de raccord asymptotique des ménisques dynamique et statique.

En effet, en statique, le ménisque a une forme définie par l'équilibre entre la gravité et la pression capillaire. En dynamique, ce ménisque est déformé et devient dynamique. Mais, à une distance suffisamment importante de la plaque, celui-ci doit nécessairement se raccorder au ménisque statique. La position du raccord entre les deux ménisques ne peut être déterminée exactement que numériquement. Le modèle LLD en propose une approximation par un raccord asymptotique qui consiste à évaluer les courbures des ménisques statiques et dynamiques. Ce raccord asymptotique, en négligeant l'effet du drainage gravitaire, permet d'aboutir à la loi de Landau Levich et Derjaguin qui exprime l'épaisseur  $h_{\text{LLD}}$  du film de liquide déposé en fonction de la vitesse de tirage (ou retrait) de la plaque  $V$  hors du bain de liquide, de la viscosité  $\eta$  et de la tension de surface  $\gamma$  du liquide (au travers de  $Ca$ ) :

$$h_{\text{LLD}} = 0,94 \kappa^{-1} Ca^{2/3} \quad (3.9)$$

où  $\kappa^{-1}$  est la longueur capillaire, en dessous de laquelle les forces capillaires prédominent sur les forces gravitationnelles et qui s'écrit  $\kappa^{-1} = \sqrt{\gamma / \rho g}$ .

On peut montrer que la loi LLD reste valable tant que  $Ca < 10^{-3}$ . Pour les valeurs supérieures de  $Ca$ , il faut prendre en compte l'effet de la gravité sur le drainage, c'est le régime dit de Derjaguin. Par ailleurs, dans le cas de films d'épaisseur inférieure à 100 nm (ou films noir), ce modèle n'est plus applicable. En effet, il faut rajouter aux pressions déjà évoquées les pressions de disjonction [25].

Expérimentalement, on observe que la présence de tensioactifs aux interfaces conduit en général à un épaissement par rapport à la valeur prédite par la loi LLD [26]. On note  $\alpha = \frac{h}{h_{\text{LLD}}}$  le rapport entre l'épaisseur observée et l'épaisseur prédite par le modèle LLD. Afin de calculer l'épaissement maximal que l'on peut

obtenir dans l'expérience de Landau-Levich, il suffit de considérer le même calcul en changeant les conditions aux limites. L'épaisseur maximale  $h_{\max}$  de liquide entraîné correspond alors à une situation où l'interface liquide-vapeur se comporte comme un solide, c'est-à-dire, avec les conditions aux limites de non glissement :

$$h_{\max} = 4^{2/3} h_{\text{LLD}}$$

Dans bien des cas, l'interface liquide-vapeur ne peut pas être simplement décrite par cet épaissement maximal et se comporte en fait comme une interface semi-rigide. Le paramètre  $\alpha$  d'épaissement permet alors de quantifier les différentes situations :

- Pour une interface fluide  $\alpha = 1$
- Pour une interface rigide  $\alpha = 4^{2/3}$
- Pour une interface de viscoélasticité intermédiaire  $\alpha$  a une valeur intermédiaire

De nombreux modèles ont été proposés pour décrire la condition aux limites. Mais nous ne parlerons ici que du mécanisme usuellement admis qui est lié à l'existence de gradients de tension de surface dans le ménisque dynamique qui conduisent à l'épaissement observé. En effet, lorsque l'on met un solide au contact d'un liquide, il se forme un ménisque. L'entraînement du solide hors de la solution de tensioactifs génère de la surface et peut conduire à une concentration  $\Gamma$  des tensioactifs à la surface qui n'est plus constante et qui décroît à mesure que l'on s'éloigne du ménisque statique. Un tel processus, générant un gradient de  $\Gamma$  et donc un gradient de  $\gamma$  est appelé effet Marangoni. L'effet Marangoni crée un écoulement des zones riches en tensioactifs vers les zones appauvries. C'est donc l'existence de gradients de tension de surface qui est souvent responsable de l'épaissement des films lors des dépôts. Il existe cependant un mécanisme susceptible de s'opposer à l'installation de tels gradients de surface : la diffusion des tensioactifs du volume vers l'interface et leur consécutive adsorption à l'interface. La capacité de ce mécanisme à s'opposer aux gradients de tension de surface va dépendre tout d'abord du rapport entre le temps caractéristique d'adsorption des tensioactifs  $\tau_{\text{ad}}$  et le temps caractéristique que les tensioactifs vont passer dans le ménisque dynamique pendant l'entraînement du solide  $\tau$ . Lorsque  $\tau_{\text{ad}}/\tau \ll 1$ , le repeuplement de la surface par les tensioactifs en provenance du volume va diminuer drastiquement l'effet Marangoni (cf. section 1.1.1.4). Cependant, dans ces temps caractéristiques ne sont pas pris en compte la capacité du réservoir de tensioactifs, constitué ici par un élément de film liquide, à fournir des tensioactifs pour le repeuplement. C'est le principe de la variation de l'élasticité de surface avec le confinement qui a été introduite par Lucassen (voir section 1.1.2.1). Dans les années 1990, Quéré et de Ryck [26] reprennent cette idée de réservoir en introduisant un paramètre sans dimension,  $\sigma$ , qui quantifie justement la capacité du réservoir :

$$\sigma = \frac{\Gamma}{ch} \tag{3.10}$$

où  $\Gamma$  est l'excès de surface,  $c$  est la concentration en tensioactif de la solution et  $h$  l'épaisseur de l'élément de film. Lorsque la valeur de  $\sigma$  est 1, le nombre de tensioactifs



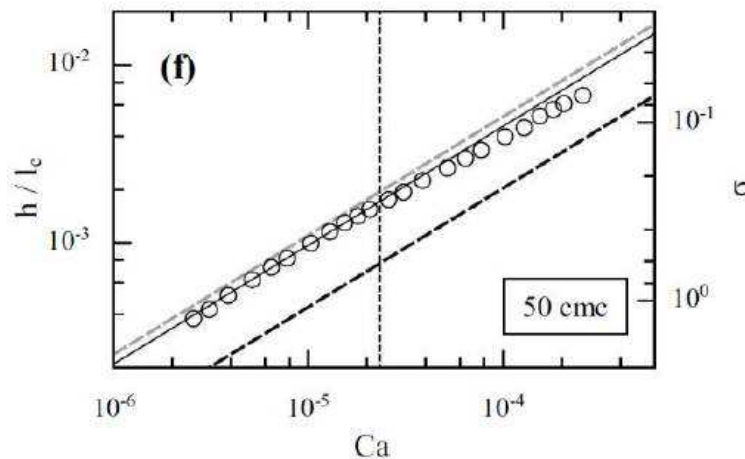
à la surface et dans le volume est le même et on peut considérer que le confinement apparaît autour de cette valeur.

**Remarque :** Il est utile de préciser ici qu'il est possible de modéliser le dépôt sur une fibre entraînée hors d'un bain en utilisant l'expression de Bretherton [5]. Le résultat est alors le même avec un préfacteur différent et une longueur caractéristique qui est le rayon de la fibre et non plus la longueur capillaire :

$$h_{Br} = 1,34bCa^{2/3} \quad (3.11)$$

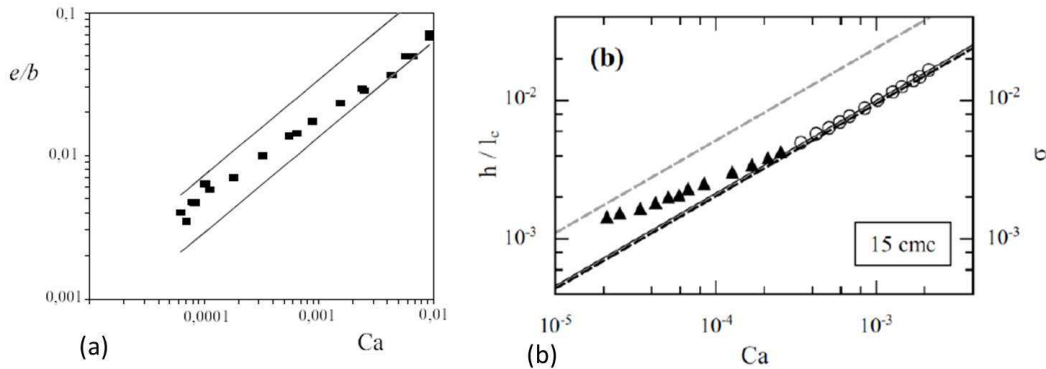
où  $r$  est le rayon de la fibre et  $b \ll \kappa^{-1}$ . Les résultats évoqués précédemment sur l'épaississement en présence de tensioactifs s'appliquent également dans ce cas-là. C'est d'ailleurs pour expliquer des résultats dans cette géométrie que de Rick et Quéé ont introduit le paramètre  $\sigma$  cité précédemment [26].

### 3.1.2 Données expérimentales



**FIGURE 3.2** – Figure extraite de la référence [12]. Observation par Delacotte *et al.* d'une transition entre un épaississement maximal et un épaississement plus faible en observant des films entraînés hors d'un bain de solution de  $C_{12}E_6$  à 50 cmc par une plaque solide. L'épaisseur normalisée par la longueur capillaire est représentée en fonction du nombre capillaire. Les deux lignes en pointillés représentent aussi l'épaisseur prédite par le modèle LLD (ligne noire) et  $4^{2/3}$  fois cette épaisseur (ligne grise).

En 1998, Quéré et de Ryck [26] s'intéressent au dépôt d'un liquide sur une fibre et observent différents régimes d'entraînement d'une fibre hors d'une solution de DTAB (bromure de dodécyl triméthyl ammonium) et dTAB (bromure de décyl triméthyl ammonium). En particulier, à concentration intermédiaire, respectivement 5 cmc et 1 cmc pour le DTAB et le dTAB, ils observent une transition molle entre deux régimes d'épaississement : l'épaississement  $\alpha$  diminue vers 1 lorsque  $Ca$  croît (cf.



**FIGURE 3.3** – Figures extraites des références [26] et [12]. Observation par (a) Quéré *et al.* et par (b) Delacotte *et al.* d'un retour à l'épaisseur prédite par le modèle LLD à haut nombre capillaire et haute concentration en dTAB (5 cmc et 15 cmc respectivement). Les expériences effectuées par Quéré *et al.* l'étaient sur des fibres de diamètre  $b$ . L'épaisseur normalisée par la taille de la fibre est représentée en fonction du nombre capillaire. Les deux lignes pleines représentent l'épaisseur prédite par le modèle LLD et  $4^{2/3}$  fois cette épaisseur. Les expériences de Delacotte *et al.* sont effectuées en tirant une plaque hors d'un bain. L'épaisseur normalisée par la longueur capillaire est représentée en fonction du nombre capillaire. Les deux lignes en pointillés représentent aussi l'épaisseur prédite par le modèle LLD (ligne noire) et  $4^{2/3}$  fois cette épaisseur (ligne grise).

figure 3.3(a)). Ils utilisent alors le paramètre  $\sigma$  pour expliquer cette transition. Pour diverses concentrations en DTAB et dTAB ils observent que :

- Lorsque  $\sigma < 1\%$ , le réservoir contient suffisamment de tensioactif pour repeupler l'interface (grande concentration ou grand  $Ca$ ). Le régime LLD est pratiquement atteint.
- Lorsque  $1\% < \sigma < 10\%$ , on observe la transition d'épaississement.
- Lorsque  $\sigma > 10\%$ ,  $\sigma$ , il y a confinement et on atteint le régime d'épaississement constant et maximal.

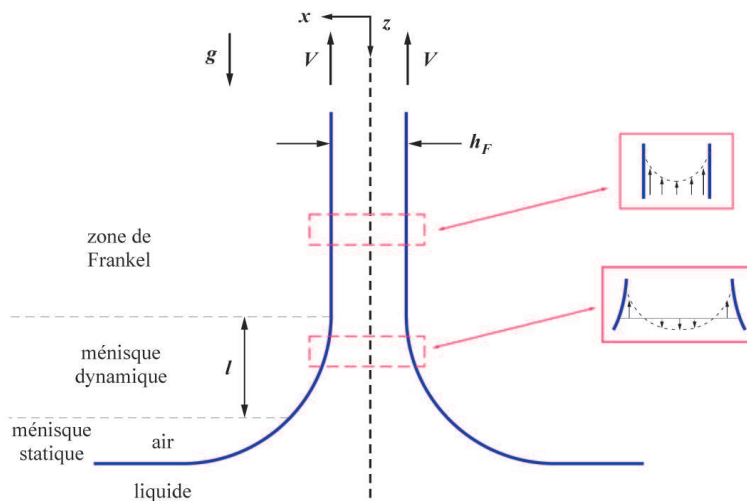
Les auteurs ne font pas de commentaires sur ces différentes bornes de  $\sigma$ .

En 2012, Delacotte *et al.* [12] ont effectué une étude systématique de ces trois régimes avec du  $C_{12}E_6$ , du DTAB et du dTAB. Ils ont, à leur tour observé une transition pour  $\sigma$  de l'ordre de 1 en ce qui concerne le tensioactif non ionique  $C_{12}E_6$  et de l'ordre de 1% pour les deux tensioactifs ioniques (cf. figure 3.2 et 3.3(b)). Ils expliquent la différence de valeur de  $\sigma$  à la transition par des barrières électrostatiques présentes avec les tensioactifs ioniques. Celles-ci retardent l'adsorption des tensioactifs et donc la transition vers le régime d'interface semi-rigide voire fluide. Les auteurs montrent que le repeuplement de l'interface n'est pas limité par les temps caractéristiques de convection, de diffusion et d'adsorption. Les auteurs observent trois régimes : pour  $\sigma$  grand, le confinement induit des interfaces rigides et un épaississement  $\alpha$  proche de  $4^{2/3}$ . Puis un déconfinement est observé lorsque  $\sigma$  décroît. Enfin, à très faible  $\sigma$ , avec du dTAB très concentré, ils observent à nouveau un

épaississement  $\alpha$  de 1 et donc un retour au régime dit de LLD, correspondant à des interfaces fluides. La figure correspondant à ce troisième régime est reproduite sur la figure 3.3(b). Ce troisième régime est expliqué par les auteurs par la disparition totale du confinement. Lorsque le dépôt devient suffisamment épais et la concentration en tensioactifs est élevée, les tensioactifs du volume viennent repeupler presque instantanément l'interface, empêchant ainsi l'apparition d'un gradient de tension de surface et diminuant drastiquement l'élasticité de surface. Plus précisément, dans ce troisième régime, ils pensent pouvoir identifier un épaississement résiduel qui ne serait plus dû à de l'élasticité de surface de type Marangoni mais à de la viscosité de surface intrinsèque qui est généralement plutôt mesurée par des expériences de rhéologie de surface de cisaillement, alors que dans ces expériences les surfaces sont plutôt étirées [27].

## 3.2 Entraînement de films minces sur un cadre

### 3.2.1 Modèle de Frankel



**FIGURE 3.4** – Schéma d'un film de savon vertical, entraîné hors d'un bain à une vitesse  $V$ , selon le modèle de Frankel. Un ménisque dynamique, de longueur  $l$ , raccorde le ménisque statique à une zone d'épaisseur homogène et stationnaire appelée zone de Frankel. Les interfaces air-liquide sont rigides, par conséquent elles sont entraînées à vitesse  $V$  et entraînent elles-mêmes une épaisseur de liquide  $h_F$  décrite par la loi de Frankel.

À la fin des années 1950, Frankel [21] s'intéresse à l'épaisseur théorique d'un film de savon entraîné à vitesse constante  $V$  depuis un bord de Plateau, tel qu'illustré sur la figure 3.4. Un tel film possède deux interfaces liquide-air, que Frankel considère comme étant rigides. Cette hypothèse, en d'autres mots, signifie que les deux interfaces se comportent comme des plaques solides, qui sont donc entraînées à la

vitesse  $V$ , constante au cours du temps. Notons que le calcul de Frankel est le même que celui qui mène au modèle de LLD sauf que dans le modèle de Frankel, le film est entraîné par deux plaques rigides (les deux interfaces de tensioactif) avançant avec une vitesse  $V$  alors que dans le modèle de LLD, il y a une plaque solide et une interface fluide.

Frankel montre que comme dans le cas LLD, il se forme un film de savon dans un ménisque dynamique, où l'épaisseur  $h$  varie avec  $z$  et qui raccorde le ménisque statique, non perturbé par les écoulements. L'épaisseur du film  $h_F$  est homogène et stationnaire (dans la suite de ce manuscrit nous appellerons cette zone la zone de Frankel), et s'écrit simplement comme deux fois l'épaisseur  $h_{LLD}$  :

$$h_F = 1,89\kappa^{-1}Ca^{2/3} \quad (3.12)$$

Le calcul de Frankel considère un film entraîné horizontalement, c'est-à-dire qu'il n'y a pas d'influence du drainage. Cependant, ce résultat pourra *a priori* être utilisé pour des films entraînés verticalement tant que  $Ca \ll 1$ , condition pour laquelle le drainage est négligeable. Enfin, comme le modèle LLD le modèle de Frankel n'est plus applicable dans le cas de films d'épaisseur inférieure à 100 nm car il faut de nouveau rajouter la pression de disjonction dans le modèle mécanique des films [25].

### 3.2.2 Alternatives au modèle de Frankel

Comme nous l'avons vu dans le cas LLD, toutes les interfaces liquide-vapeur ne se comportent pas nécessairement comme des murs rigides. C'est pour prendre en compte cette subtilité que de nombreux modèles ont été proposés pour écrire les conditions aux limites à la surface de solutions savonneuse. Deux grandes écoles existent. L'une consiste à utiliser la notion de viscoélasticité de surface [13] et l'autre à introduire un paramètre adhoc, la longueur de glissement à l'interface. Dans la suite, nous proposons un exemple correspondant à chacune de ces méthodes qui a été directement appliqué aux films de savon.

#### 3.2.2.1 van Nierop *et al.*

En 2008, van Nierop *et al.* [23] proposent une alternative au modèle de Frankel en utilisant un écoulement extensionnel et non plus de cisaillement. Les auteurs considèrent que les temps caractéristiques de diffusion des tensioactifs dans le film et leur adsorption aux interfaces vont être plus petits que le temps caractéristique de déformation des interfaces du film. Ils attendent donc un gradient de tension de surface négligeable et ne prennent donc pas en compte les effets Marangoni. Ainsi, le profil d'épaisseur du ménisque dynamique va dépendre des contraintes visqueuses de déformation du volume de liquide, des contraintes visqueuses aux interfaces et enfin des contraintes imposées par la courbure du ménisque. Le nombre de Boussinesq  $Bq$  rend compte de la compétition entre les contraintes visqueuses aux interfaces et dans le volume. Il s'écrit :

$$Bq = \frac{\mu^*}{\eta\kappa^{-1}} \quad (3.13)$$

où  $\mu^*$  est la viscosité de surface.

Les auteurs introduisent le nombre capillaire « de surface »  $Ca_s$ , qui s'écrit :

$$Ca_s = CaBq = \frac{V\mu^*}{\gamma\kappa^{-1}} \quad (3.14)$$

Ils obtiennent alors cette expression de l'épaisseur  $h$  du film :

$$h = \sqrt[3]{2} \left( \frac{1}{5} + \frac{2}{3} \frac{h}{\kappa^{-1}Bq} \right)^{2/3} \kappa^{-1} Ca_s^{2/3} \quad (3.15)$$

Ils définissent le nombre adimensionné  $Ca^*$  pour rendre compte de la limite entre un régime dominé par les effets de viscosité de surface et un régime dominé par les effets de viscosité du volume :

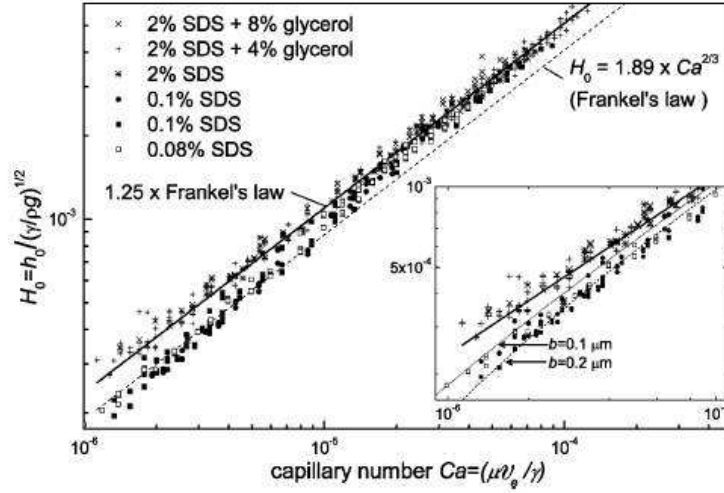
$$Ca^* \simeq 0,2\sqrt{Bq} \quad (3.16)$$

En 2009, suite à une discussion avec Peter Howell, les auteurs publient un corrigendum [24] qui fait part d'une erreur conceptuelle dans leur calcul. Cependant, la considération de paramètres tels que la viscosité de surface n'en reste pas moins intéressante. Il est possible *a priori* de refaire ce calcul mais il conduit à des solutions pour l'épaisseur du film non physiques dans de nombreux cas. L'influence des variations de propriétés de surfaces sur la génération des films de savon reste donc une question non résolue aujourd'hui.

### 3.2.2.2 Berg *et al.*

En 2005, Berg *et al.* [2] observent de nombreux écarts à la loi de Frankel pour des films de SDS de concentration inférieure à la cmc lorsque  $Ca \ll 10^{-5}$  (cf. section 3.2.4 et figure 3.5). Ils expliquent cet écart par l'existence d'un écoulement pendant la génération, qui amincit le film. En outre, nous avons vu précédemment que l'excès de surface d'un élément de film nouvellement créé était plus faible que celui du ménisque dynamique juste en-dessous de lui. Par ailleurs, nous savons que des échanges entre la surface et le volume existent. Dès lors, lorsque un nouvel élément de film va être généré, son excès de surface sera également plus élevé que celui de l'élément de film juste au dessus de lui dans lequel les échanges surface-volume auront eu le temps de se produire. Ainsi, un écoulement Marangoni va avoir lieu dans le film vers le ménisque dynamique et aura pour conséquence l'amincissement du film. On s'attend à ce que cet écoulement de Marangoni croisse à mesure que la vitesse de génération décroît. Ceci n'enlève rien à l'existence de l'écoulement Marangoni qui a lieu du ménisque dynamique vers le film et qui a été décrit précédemment.

Les auteurs utilisent la méthode, pratique, d'une condition de glissement aux limites utilisées précédemment pour décrire les comportements de mélanges



**FIGURE 3.5** – Figure extraite de la référence [2]. Comparaison de la loi de Frankel avec les données expérimentales. Une longueur de glissement  $b$  permet de rationaliser les écarts observés. L'épaisseur du film observé, normalisée par la longueur capillaire, est représentée en fonction du nombre capillaire.

tensioactifs-polymères [6, 16, 15, 9, 1]. L'équation de Navier donnant la vitesse à la surface dans le cas d'une telle condition s'écrit :

$$v_{\text{glissement}}(y, x = h) = b \left( \frac{\partial v}{\partial x} \right)_{x=h} \quad (3.17)$$

où  $(\partial v / \partial x)_{x=h}$  est le taux d'extension du film au niveau de l'interface libre et  $b$  la longueur de glissement (supposée constante aux petit taux d'extension).

Dans le cas des films entraînés, la vitesse interfaciale est donnée par la différence entre la vitesse  $V$  d'entraînement du cadre sur lequel repose le film et la vitesse de glissement, telle que :

$$v_{y,x=h} = V - v_{\text{glissement}} = V - b \left( \frac{\partial v}{\partial x} \right)_{x=h} \quad (3.18)$$

En suivant ensuite la même analyse que celle qui a conduit à la loi de Frankel, les auteurs donnent une équation modifiée pour l'épaisseur du film adimensionné  $H = h(x) / h_F$  :

$$\frac{d^3 H}{dY^3} = \frac{1 - H}{H^3 + BH^2} \quad (3.19)$$

où  $Y$  est la coordonnée adimensionnée dans la direction de l'écoulement :

$$Y = -\frac{y}{h_F} (3Ca)^{1/3} \quad (3.20)$$

où la longueur de glissement adimensionnée est  $B = 3b / h_F$ , qui dépend implicitement de la vitesse d'entraînement  $V$  à travers l'épaisseur de Frankel  $h_F$ .

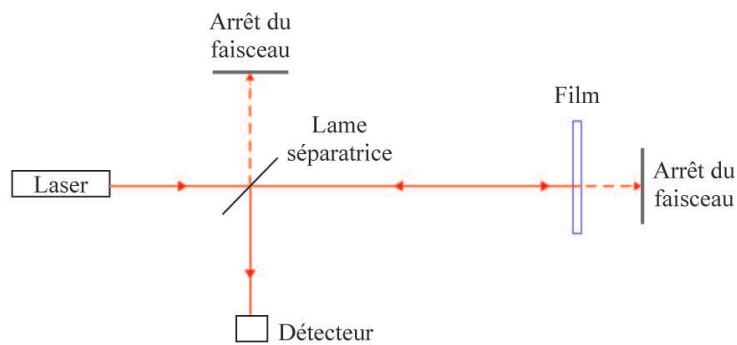
L'équation 3.19 est résolue numériquement et permet aux auteurs de modéliser les écarts observés avec des longueurs de glissement  $b = 0, 1 - 0, 2 \mu\text{m}$  (cf. figure 3.5). Il est alors assez difficile de comprendre l'origine de ces longueurs de glissement.

### 3.2.2.3 Cas des mélanges polymère-tensioactif

De nombreux modèles [6, 16, 15, 9, 1] ont été proposés dans la littérature pour décrire l'écart à la loi de Frankel observé expérimentalement pour des solutions de polymères et de tensioactifs (cf. section 3.2.4). Ces modèles prennent en compte le fait que ces mélanges sont non-newtoniens, ce qui peut générer des contraintes normales et/ou un comportement rhéofluidifiant. Des conditions aux limites de glissement ont également été introduites pour prendre en compte la résistance du polymère à l'extension. Nous ne détaillerons pas ces modèles ici, ni ne les discuterons car ils vont bien au-delà des problématiques de ce travail de thèse.

## 3.2.3 Méthodes de mesures de l'épaisseur

### 3.2.3.1 Interférométrie



**FIGURE 3.6** – Schéma du montage interférométrique destiné à la mesure d'épaisseur d'un film de savon.

Depuis les années 1960, la mesure de l'épaisseur d'un film de savon se fait communément par interférométrie [18, 6, 16, 15, 9, 1, 2]. Un faisceau laser est envoyé sur une des interfaces air-liquide du film de savon (cf. figure 3.6). Un faible pourcentage de l'intensité du rayon incident est réfléchi, ce rayon réfléchi est dévié vers un détecteur à l'aide d'une lame séparatrice de faisceau. Le rayon transmis au travers du film est réfléchi sur la seconde interface liquide-air. Ce second rayon réfléchi re-traverse le film puis est dévié vers le détecteur grâce à la lame séparatrice de faisceau. Le premier rayon réfléchi n'est donc pas passé à l'intérieur du film alors que le second a traversé deux fois le film. Ainsi la différence de chemin optique entre ces deux rayons est  $\delta = 2n_f h$ , où  $n_f$  est l'indice de réfraction du film et  $h$  est son épaisseur.

Le principe de détermination de l'épaisseur du film repose sur le fait que l'épaisseur de ce film diminue après sa génération à cause du drainage du liquide. Ainsi,  $\delta$

varie au cours du temps, et donne lieu à des interférences constructives et destructives. En effet, lorsque les deux rayons réfléchis se rencontrent, s'ils sont en phase, alors l'intensité lumineuse résultante va atteindre un maximum, on parle d'interférence constructive. En revanche si ces deux rayons réfléchis se superposent en opposition de phase alors l'intensité lumineuse résultante est minimale et on obtient une interférence destructive. Si l'intensité lumineuse est collectée juste après la génération du film, jusqu'à sa rupture, alors l'intensité lumineuse au cours du temps va osciller entre ce maximum et ce minimum, comme illustré dans les références [1, 2]. Pour que la détermination de l'épaisseur du film au temps  $t_0$ , qui correspond à sa génération, soit possible, il faut que juste avant sa rupture le film de savon se soit tellement aminci qu'il soit devenu un film noir. Lorsque le film est noir, l'épaisseur du film est inférieure au quart de la longueur d'onde du visible. Si les oscillations de l'intensité lumineuse réfléchie, atteignent la limite du film noir, alors on peut exprimer l'épaisseur du film comme :

$$h = \frac{\lambda}{4n_f} + \frac{\lambda(N-1)}{2n_f} \quad (3.21)$$

où  $\lambda$  est la longueur d'onde du faisceau laser incident et  $N$  le nombre d'oscillations observées entre l'épaisseur  $h$  et le film noir.

Cette équation permet de reconstruire l'évolution de l'épaisseur du film au cours du temps (ou drainage) à partir de l'évolution de l'intensité lumineuse réfléchie. Il est ensuite possible de quantifier la vitesse de drainage du film, puis d'extrapoler l'épaisseur du film au temps  $t_0$ .

Plusieurs difficultés sont liées à cette technique. La première est qu'elle est sensible aux autres sources lumineuses présentes. Il est cependant possible d'utiliser un hacheur couplé à une détection synchrone pour s'affranchir de la lumière ambiante. Les problèmes les plus sérieux concernent les cas où le film se casse avant d'atteindre le film noir, car cette méthode de détermination de l'épaisseur n'est alors plus applicable. De plus une cause d'imprécisions est que parfois les oscillations sont difficiles à compter car mal résolues ce qui entraîne une erreur sur l'épaisseur, d'un multiple de  $\lambda/2n$ .

Il est intéressant de préciser qu'en 1962, Mysels et Cox [20] réalisent une étude qui vise à vérifier le modèle proposé par Frankel. Ils ne disposent pas du matériel nécessaire à un montage interférométrique mais utilisent uniquement une source lumineuse et un appareil photo. Ils parviennent à déterminer l'épaisseur du film en comptant visuellement les franges d'interférences sur les photographies du film au cours du temps. Cette méthode, laborieuse et dépendante du jugement de l'expérimentateur, leur permet cependant à l'époque de déterminer l'épaisseur de film de savon pour des vitesses de génération allant de 0,004 à 4,3 mm.s<sup>-1</sup>.

### 3.2.3.2 Absorbance et Loi de Beer-Lambert

En 2009, van Nierop *et al.* [22] proposent une méthode de mesure de l'épaisseur de films entraînés par une méthode d'absorption de la lumière. Une diode électro-



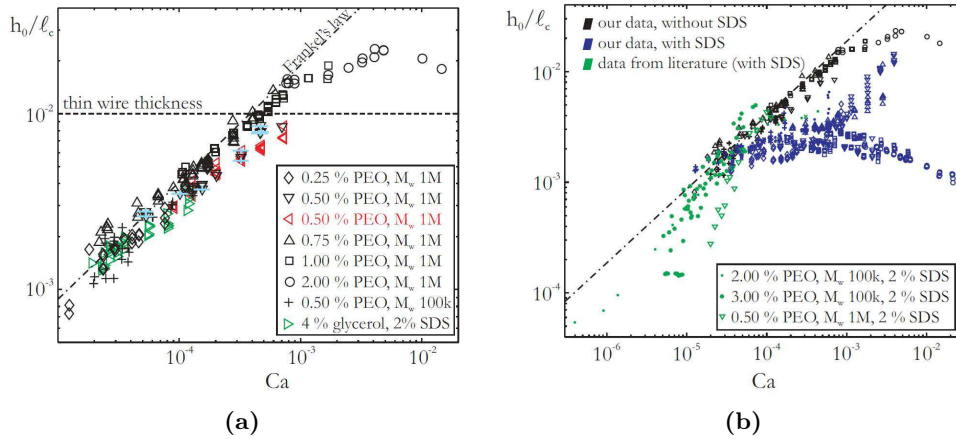
luminescente (DEL) est utilisée pour envoyer un faisceau de 3 mm de diamètre sur le film. La solution à partir de laquelle le film est entraîné, contient un colorant bleu. La lumière incohérente rouge provenant de la DEL, dont le pic d'émission se situe aux alentours de 636 nm, va être absorbée par ce colorant, dont le pic d'absorption se situe autour de 630 nm. L'intensité  $I$  de la lumière transmise au travers du film, va donc dépendre de l'absorbance de la solution, de sa concentration  $c$  en colorant et du trajet parcouru par le faisceau lumineux dans la solution, qui n'est autre que l'épaisseur  $h$  du film, selon la loi de Beer-Lambert :

$$\log\left(\frac{I}{I_0}\right) = -\varepsilon_\lambda ch \quad (3.22)$$

où  $\varepsilon_\lambda$  est le coefficient d'extinction effectif de la solution et  $I_0$  est l'intensité transmise en l'absence de film.

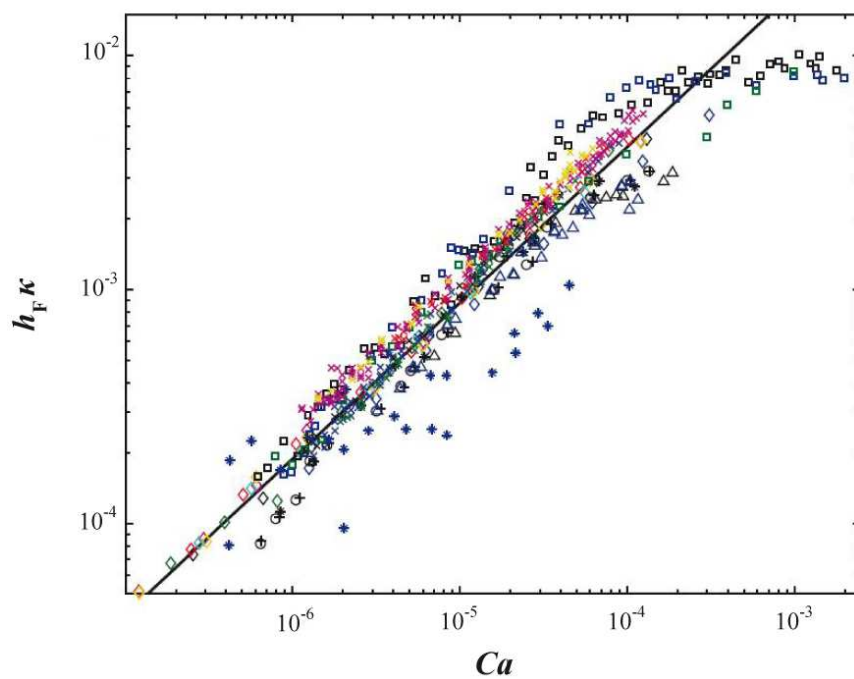
Ainsi, si l'on collecte l'intensité lumineuse transmise à l'aide d'un photodétecteur, on peut calculer l'épaisseur absolue du film au cours du temps. L'avantage de cette méthode repose principalement sur le fait que l'on ne mesure plus une différence d'épaisseur et qu'il n'est plus nécessaire d'avoir un film noir avant la rupture pour connaître l'épaisseur initiale du film. Cependant, les auteurs ne discutent pas l'effet du colorant sur les propriétés physico-chimiques de la solution.

### 3.2.4 Données expérimentales tirées de la littérature



**FIGURE 3.7** – Figures extraites de la référence [22]. Epaisseur normalisée par la longueur capillaire, de films minces entraînés hors d'un bain.

En 2008, van Nierop *et al.* [23] regroupent toutes les données expérimentales sur l'épaisseur de films minces entraînés, disponibles dans la littérature, sur un même graphique (cf. figure 3.8). Ces données proviennent de différents groupes de recherche et ont été obtenues par interférométrie.



**FIGURE 3.8** – Graphique regroupant les données disponibles dans la littérature sur l'épaisseur  $h_F$  normalisée par la longueur capillaire  $\kappa^{-1}$ , de film minces entraînés hors d'un bain, extrait de [23]. La ligne noire représente le modèle de Frankel. La légende se trouve dans le tableau 4.1.

Globalement, ces données montrent que  $h_F \propto Ca^{2/3}$  comme annoncé par le modèle de Frankel (ligne noire sur le graphique). A haut  $Ca$ , on observe une saturation de l'épaisseur, attribuée au diamètre des fibres utilisées pour l'expérience [1].

Il est cependant très important de remarquer l'étalement des pré-facteurs autour du modèle de Frankel pour ces données. Certaines épaisseurs se trouvent sous la loi de Frankel, ce qui signifie un pré-facteur  $< 1,89$  donc des interfaces semi-rigides. Mais surtout, certaines épaisseurs se trouvent au dessus de la loi de Frankel, d'où un pré-facteur  $> 1,89$ , ce qui s'expliquerait par des interfaces capables d'entraîner une quantité plus grande de liquide que les interfaces parfaitement rigides du calcul de Frankel, ce qui reste inexpliqué.

En 2009, van Nierop *et al.* [22] réalisent de nouvelles mesures d'épaisseur, par absorption de lumière, de films minces de polyéthylène glycol (PEO) avec et sans SDS. Ils cherchent d'abord à évaluer l'influence du diamètre des fibres sur l'influence de l'épaisseur des films minces. Ils observent une saturation de l'épaisseur lorsque  $Ca > 7.10^{-3}$  pour les films contenant uniquement du PEO (cf. figure 3.7a). Cette saturation n'est certainement pas due à la taille de la fibre qui a un diamètre plus faible que l'épaisseur du film correspondante.

Les auteurs trouvent également que pour les films contenant du SDS et du PEO (à hautes masses moléculaires), l'épaisseur des films décroît lorsque  $Ca > 1.10^{-3}$ , ce qui est incompatible avec le modèle de Frankel (cf. figure 3.7b). La complexation du SDS et du PEO en solution donne lieu à une augmentation de la viscosité de la solution d'une part et abaisse la tension de surface d'autre part. En effet, les interfaces des films entraînés à partir de solution de SDS + PEO vont voir leurs interfaces peuplées en majorité par du SDS complexé avec du PEO donnant des interfaces plus rigides que le SDS seul. On s'attend donc, à  $Ca$  donné, à obtenir des films plus épais pour les solutions de PEO + SDS que pour le SDS. C'est effectivement ce que les auteurs observent. Cependant, malgré certaines considérations de la rhéologie des complexes SDS-PEO, les auteurs n'expliquent pas l'écart à la loi de Frankel.

Enfin, il est intéressant de noter que les auteurs ont également observé un amincissement des films pendant leur génération. Le taux d'amincissement de films réalisés pour des solutions de PEO ( $10^6$ g/mol) pour des concentrations allant de 0,25 à 2% en masse et contenant 2% de SDS, a été mesuré. Les résultats montrent que  $h_{\text{final}}(\Delta h/\Delta t) \propto V$ . Cette dépendance de l'amincissement des films avec la vitesse de génération soutient une hypothèse d'amincissement due à l'étirement et non à un amincissement contrôlé par la gravité ou par drainage capillaire pour lesquels les auteurs devraient observer une influence de la viscosité sur le taux d'amincissement, ce qui n'est pas le cas.

C'est la dispersion des données de la figure 3.8, ainsi que la saturation et la décroissance de l'épaisseur à haut  $Ca$ , qui a conduit van Nierop *et al.* [23] à proposer une alternative au modèle de Frankel en 2008 (cf. section 3.2.2). Cependant, il n'existe aucun modèle qui permette d'expliquer l'ensemble des observations expérimentales. Ces questions non résolues ont également motivées cette thèse. Nous allons tenter de comprendre d'une part, la saturation en épaisseur à haut  $Ca$  et d'autre part la dispersion des pré-facteurs.

### 3.3 Drainage de films minces à l'équilibre

Nous allons voir dans la suite que le drainage ne peut, en réalité, pas être négligé lors de la génération d'un film de savon. C'est pourquoi, nous présentons ce modèle de drainage d'un film vertical en équilibre sous gravité. Au début des années 60, Mysels *et al.* [21] s'intéressent à ce problème, en présence d'interfaces rigides. Ils montrent que la vitesse  $v$  d'écoulement du liquide entre les deux interfaces est fonction de l'épaisseur  $h$  du film. En effet, dans un film vertical à l'équilibre, le poids du film s'équilibre avec les forces visqueuses (les axes sont ceux de la figure 3.4) :

$$-\rho g x = \eta \frac{\partial v}{\partial x} \quad (3.23)$$

Les interfaces du film sont rigides et immobiles, on a donc  $v(x = h/2) = 0$  et on peut intégrer l'équation précédente pour exprimer le débit de liquide  $Q$  :

$$Q = \frac{\rho g h^3}{12\eta} \quad (3.24)$$

La variation d'épaisseur résultante s'écrit alors :

$$\frac{\partial h}{\partial t} = -\frac{\rho g}{4\eta} h^2 \frac{\partial h}{\partial y} \quad (3.25)$$

En haut du film, à  $y = 0$ ,  $Q = 0$ . La vitesse de drainage s'écrit alors :

$$v = \frac{\rho g}{4\eta} h^2 \quad (3.26)$$

Aucun modèle n'est disponible quant à l'écoulement dans un film pendant sa génération. Nous utiliserons donc ce modèle dans le chapitre expérimental qui suit.

### 3.4 Temps de vie des films minces

Dans cette troisième partie, nous allons nous intéresser, non plus à l'épaisseur mais au temps de vie des films de savon. Nous présenterons dans cette section le seul modèle disponible dans la littérature sur la longueur maximale que peut atteindre un film entraîné hors d'un bain. Nous nous intéresserons ensuite à la stabilité des films minces au repos et en particulier à une étude récente sur la coalescence de films horizontaux à l'équilibre.

#### 3.4.1 Prédiction de la rupture d'un film lors de sa génération

Un modèle disponible pour décrire la longueur maximum de film de savon qui peut être généré sous gravité se base sur le fait que le gradient de tension de surface s'équilibre avec le poids du film. En première approximation, on peut, en effet écrire que :

$$\rho g h \simeq \frac{\partial \gamma}{\partial z} \quad (3.27)$$

soit

$$\delta z \simeq \frac{1}{\rho g h} \delta \gamma \simeq 30 \text{ cm} \quad (3.28)$$

avec  $\rho \simeq 1000$ ,  $\delta \gamma \simeq 30$  mN/m et  $h \simeq 10$   $\mu\text{m}$ . On s'attend donc à pouvoir fabriquer des films de plusieurs dizaines de centimètres. Ce calcul a été posé par Lucassen [17] dans les années soixante avant d'être repris récemment par de Gennes [14]. En 2001, celui-ci s'intéresse en effet à la stabilité de films minces entraînés hors d'un bain. Il établit complètement le profil de concentration en tensioactifs selon l'axe vertical  $z$  en utilisant le fait que le gradient de tension de surface équilibre le poids du film.

Lorsque  $c_v < \text{cmc}$ , il obtient :

$$c(z) \begin{cases} = c_v \left(1 - \sqrt{\frac{2z}{\lambda}}\right) & \text{pour } z < \lambda \\ = c_v e^{-z/\lambda} & \text{pour } z > \lambda \end{cases}$$

où  $c_v$  est la concentration de la solution, et  $\lambda$  est une longueur caractéristique qui quantifie la pression osmotique du tensioactif en fonction de la hauteur hydrostatique et s'écrit :

$$\lambda = \frac{c_v k_B T}{\rho g} \quad (3.29)$$

Lorsque  $c_v \gg \text{cmc}$

$$c(z) \begin{cases} = c_v e^{-Nz/\lambda} & \text{pour } z < z_{\text{cmc}} \\ \sim c_{\text{cmc}} e^{-z/\lambda} & \text{pour } z > \lambda \end{cases}$$

où  $z_{\text{cmc}}$  est la hauteur pour laquelle  $c = \text{cmc}$  et  $N$  est le nombre de tensioactifs par micelle. Précisons que lorsque  $z > z_{\text{cmc}}$ , on se retrouve dans le régime des basses concentrations.

Il en déduit, quelle que soit la concentration, la hauteur  $z_m$ , qui est la limite absolue de stabilité d'un film mince, c'est-à-dire la longueur maximale de film qui peut être entraînée avant rupture :

$$z_m = \frac{c_v \Pi_v}{\rho g \Gamma} \quad (3.30)$$

où  $\Pi_v = \gamma_{\text{eau}} - \gamma_v$  est la différence de tension de surface entre la solution de tensioactif et l'eau pure.

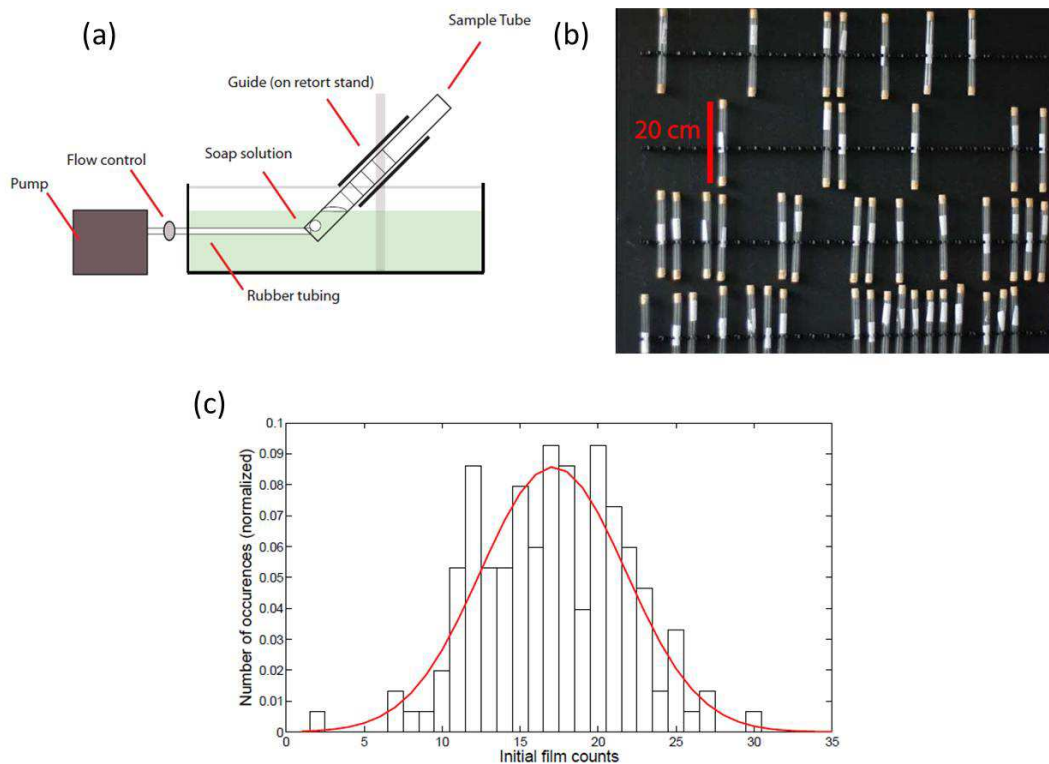
Cette relation donne les ordres de grandeur suivants pour du  $\text{C}_{12}\text{E}_6$  dont la tension de surface lorsque  $c_v > \text{cmc}$  est  $\gamma_v = 31,6$  mN.m<sup>-1</sup> et  $\Gamma = 2$  molécules.nm<sup>-2</sup> :

$$z_m \begin{cases} \simeq 10 \text{ cm} & \text{pour } c = 1 \text{ cmc} \\ \simeq 2 \text{ m} & \text{pour } c = 25 \text{ cmc} \end{cases}$$

Notons que ces ordres de grandeurs sont cohérents avec le petit calcul posé au début du paragraphe. À notre connaissance, il n'existait pas de données expérimentales sur la longueur maximale de films minces entraînés avant cette thèse et nous

verrons par la suite que les longueurs prédites sont beaucoup plus grandes que ce que l'on observe dans nos expériences. Par ailleurs, la vitesse de tirage du film semble n'avoir aucune importance, ce qui sera aussi démenti par nos expériences. Ce calcul étant le seul disponible sur la rupture de films pendant leur génération, nous avons aussi regardé la stabilité de films statiques, le plus souvent horizontaux.

### 3.4.2 Temps de vie de films horizontaux à l'équilibre



**FIGURE 3.9** – Figures extraites de la référence [31]. Expérience de rupture de films de savon effectuée par Tobin *et al.*. (a) Création des films dans un tube. (b) Exposition des tubes au public pendant l'exposition. (c) Résultat obtenu : distribution de probabilité de rupture des films.

En 2011, Tobin *et al.* proposent une étude expérimentale sur le temps de vie de films minces, réalisée grâce à l'aide du public lors d'une exposition à la Galerie des sciences de Dublin [31]. Le montage expérimental se compose d'une pompe d'aquarium, qui permet de faire buller de l'air à pression constante dans une solution d'un détergent commercial. Durant leur ascension dans la solution, les bulles sont collectées dans un tube en perspex de diamètre interne 16 mm, incliné d'un angle bien défini pendant toute la durée de l'expérience (cf. figure 3.9(a)). Ainsi, sous le

regard avisé d'un opérateur, chaque participant génère entre 10 et 20 films minces équidistants dans un tube qui est ensuite fermé à l'aide de bouchons en liège. Chaque tube est alors étiqueté selon le nom du participant et la date et gardé en position verticale pour éviter le drainage des films vers les bords de Plateau (cf. figure 3.9(b)). Au total 2586 films ont été générés. Chaque jour, le nombre total de films restants dans chaque tube est compté afin de réaliser un histogramme du temps de vie des films. Les auteurs montrent que cet histogramme est bien décrit par la distribution de Weibull, qui est généralement utilisée pour décrire des systèmes qui vieillissent dans le temps (cf. figure 3.9(c)).

Notons que les auteurs montrent que l'influence des films les uns sur les autres dans un même tube est négligeable en regardant l'évolution du temps de vie des films en fonction du nombre de films présents dans les tubes. D'autre part, les auteurs ont également réalisé eux-mêmes une étude à plus petite échelle (70 films répartis dans 5 tubes), où les tubes n'étaient bouchés qu'à une extrémité. Ils montrent que le contact avec l'extérieur influe sur le temps de vie des films qui est de 2 jours en moyenne contre 16 jours dans le cas précédent.

Les auteurs concluent donc que le temps de vie des films est stochastique et que la rupture des films est d'autant plus probable que le temps passe. Notons que dans le cas des tubes ouverts, les films deviennent alors de moins en moins épais à cause de l'évaporation donc plus fragiles.

## 3.5 Mécanismes de rupture de films minces

Nous allons présenter brièvement ici les principaux mécanismes de rupture reportés dans la littérature. Nous verrons que s'il est bien compris qu'un film se rompt par croissance d'un trou, les raisons de la nucléation d'un tel trou sont moins évidentes. Cependant, une description détaillée de ces mécanismes va au-delà du cadre de ce manuscrit.

### 3.5.1 Rupture par ouverture de trous

Lorsqu'un film mince se casse, un trou apparaît et s'ouvre. Au début des années 1960, Taylor [30] et Culick [11] s'intéressent à la vitesse d'ouverture de tels trous. Si le diamètre du trou est grand devant l'épaisseur  $h$  du film, alors le liquide, de densité  $\rho$ , s'accumule en bordure du trou, formant un bourrelet torique. Si la tension de surface  $\gamma$  est homogène dans le film et la vitesse  $V_{CT}$  d'ouverture du trou est constante, alors on a :

$$V_{CT} = \sqrt{\frac{2\gamma}{\rho h}} \quad (3.31)$$

En 1969, McEntee et Mysels [19] publient des résultats expérimentaux (pour  $0,1 \mu\text{m} \leq h \leq 10 \mu\text{m}$ ) en accord avec la vitesse de Taylor-Culick.

### 3.5.2 Nucléation de trou par des oscillations de surface

En 1964, Vrij [32] met en évidence la présence d'ondulations de surface dans les films minces horizontaux, grâce à la diffusion de la lumière. Ces ondulations peuvent être symétriques ou anti-symétriques. Les ondes anti-symétriques donnent des films stables d'épaisseur homogène. En revanche les films présentant des ondes symétriques sont constitués de zones épaisses et de zones minces. Le film peut alors devenir instable où les forces attractives de van der Waals prédominent. Les films noirs communs ou de Newton sont métastables et se forment lorsque des forces répulsives existent entre les deux couches de tensioactifs. Le film peut alors se casser au moment où les deux surfaces se touchent, ou encore former un film noir de Newton grâce à l'existence à ce moment de forces de van der Waals répulsives. Les films noirs de Newton peuvent également casser en cas de perturbation ou de la nucléation d'un trou [10].

En 1997, Bergeron [3] s'intéresse à l'importance de la rhéologie de surface sur la rupture des films minces. Ils montrent que l'on peut pour un film horizontal circulaire, relier l'énergie  $\Delta G_s$  nécessaire au développement des ondulations de surface au module de dilatation de surface  $\varepsilon$  et à la tension de surface  $\gamma$  :

$$\Delta G_s = (\varepsilon + \gamma) \frac{2B^2\pi^2}{\Lambda} - \Lambda B^2 \frac{d\Pi}{dh} \quad (3.32)$$

où  $B$  et  $\Lambda$  sont respectivement l'amplitude et la longueur d'onde des ondulations. Le membre de droite de l'équation 3.32 correspond à la variation de pression de disjonction causée par les ondulations qui est généralement petite devant le membre de gauche. On peut par ailleurs exprimer la probabilité  $p_s$  de développement de ces ondulations dans un film en fonction de  $\Delta G_s$  :

$$p_s \simeq \alpha \exp\left(\frac{\Delta G_s}{k_B T}\right) \quad (3.33)$$

où  $\alpha$  est une constante. Les équations 3.32 et 3.33 montrent qu'une forte élasticité de surface rend moins probable le développement d'ondulations à la surface de films minces. Ce résultat important a d'ailleurs été observé expérimentalement par Lucassen et Hansen [17].

### 3.5.3 Nucléation de trou par des effets dynamiques

Depuis les années 60, la rupture de films minces horizontaux a été largement étudiée [7]. L'observation de films minces horizontaux circulaires a montré un écoulement du film vers les bords de Plateau qui le bordent. Ainsi, apparaissent des hétérogénéités d'épaisseur qui se couplent aux échanges de liquides entre bords de Plateau et film. Il en résulte l'apparition d'un « dimple » : ride circulaire en périphérie du film qui correspond à une zone d'épaisseur faible et surépaisseur au centre du film. Des observations expérimentales ont montré que ces dimples pouvaient engendrer la rupture du film. Ce sont des observations importantes pour nous car elles montrent que le problème de la dynamique est fondamental pour comprendre la



rupture des films. Lors de la génération, de nombreux écoulements (drainage, suction capillaire) vont avoir lieu qui peuvent s'avérer très importants pour décrire la rupture des films.

## Conclusion

Nous avons vu dans ce chapitre que le modèle de Frankel semble bien décrire l'épaisseur de films minces entraînés bien que les résultats disponibles dans la littérature montrent une certaine dispersion autour du pré-facteur. Les alternatives proposées jusqu'alors n'ont pas permis d'expliquer cette déviation. Est-elle due aux limites des méthodes de mesures de l'épaisseur utilisées ? La notion de réservoir de tensioactifs, qui a permis d'expliquer les écarts à la loi LDD peut-elle être utile dans le cas de films entraînés sur un cadre ?

Nous avons vu également que peu de résultats théoriques et expérimentaux existent concernant la stabilité de films minces pendant leur génération. Le modèle proposé par de Gennes sur la longueur maximale que peuvent atteindre de tels films donne des ordres de grandeurs surprenants. En revanche les études sur la stabilité de films minces au repos montrent que leur rupture est un phénomène stochastique. Mais qu'en est-il alors de la rupture d'un film pendant sa génération ? Pour répondre à ces questions, nous allons fractionner le problème en deux parties. Nous allons tout d'abord essayer de décrire la forme du film, tant son profil que son épaisseur. Ensuite, nous regarderons les temps de vie de ces films et essayerons de comprendre ce qui entraîne leur rupture.

# Étude expérimentale

---

## Sommaire

<b>4.1</b>	<b>Acquisition des données expérimentales . . . . .</b>	<b>70</b>
4.1.1	Montage expérimental . . . . .	70
4.1.2	Protocole pré-expérimental . . . . .	70
4.1.2.1	Préparation des solutions . . . . .	70
4.1.2.2	Préparation du cadre . . . . .	71
4.1.2.3	Préparation de la cuve . . . . .	71
<b>4.2</b>	<b>Protocole expérimental et traitement des données . . . . .</b>	<b>72</b>
4.2.1	Détection de la rupture . . . . .	72
4.2.2	Détermination de l'épaisseur . . . . .	72
4.2.2.1	Interférométrie polychromatique . . . . .	72
4.2.2.2	Méthode de Scheludko . . . . .	74
4.2.3	Observation par vidéo . . . . .	76
<b>4.3</b>	<b>Profils d'épaisseur de films entraînés . . . . .</b>	<b>77</b>
<b>4.4</b>	<b>Zone d'épaisseur homogène . . . . .</b>	<b>84</b>
<b>4.5</b>	<b>Zone supérieure : amincissement et rupture . . . . .</b>	<b>88</b>
4.5.1	Temps de vie . . . . .	90
4.5.1.1	Reproductibilité . . . . .	90
4.5.1.2	Effet de la concentration . . . . .	92
4.5.1.3	Effet de la nature du tensioactif . . . . .	93
4.5.2	Vitesse d'amincissement . . . . .	95
4.5.3	Film noir . . . . .	97
4.5.3.1	Longueur du film noir . . . . .	98
4.5.3.2	Épaisseur du film noir ou épaisseur de rupture . . . . .	99
	<b>Bibliographie . . . . .</b>	<b>107</b>

---

Nous présenterons dans ce chapitre l'étude que nous avons menée sur l'entraînement de films minces sur un cadre ainsi que leur rupture pendant la génération. Tout d'abord, nous décrirons le montage expérimental que nous avons développé pour mener à bien cette étude ainsi que les méthodes de détermination de l'épaisseur et du temps de vie utilisées.

Nous exposerons ensuite nos résultats sur le profil d'épaisseur de tels films pendant leur génération. Nous verrons qu'ils sont constitués de deux zones distinctes. Ces deux zones seront étudiées indépendamment l'une de l'autre et les résultats

comparés aux modèles théoriques et résultats expérimentaux tirés de la littérature et présentés au chapitre précédent.

Enfin nous essayerons de comprendre l'influence de la physico-chimie sur la rupture de ces films pendant leur génération.

## 4.1 Acquisition des données expérimentales

### 4.1.1 Montage expérimental

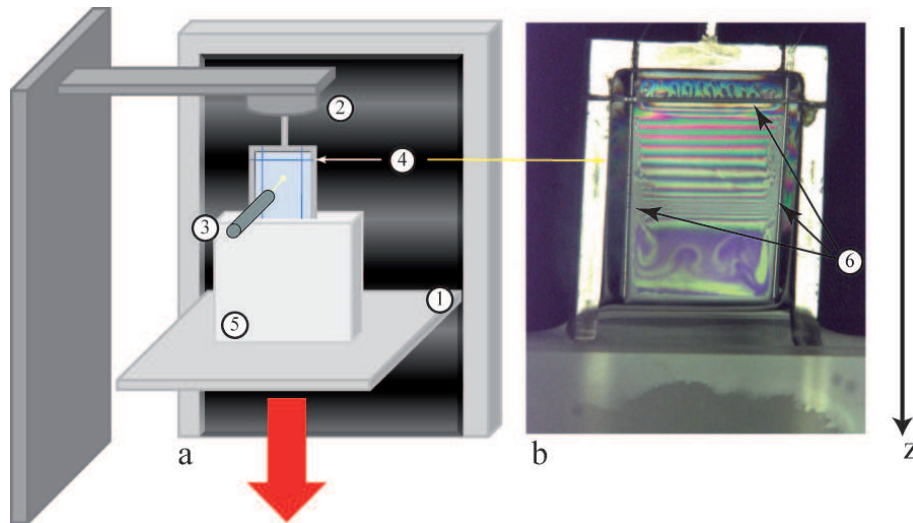
Nous avons développé un montage expérimental dédié à l'étude de la génération de films minces entraînés et de leur rupture pendant la génération. Ce montage est représenté schématiquement sur la figure 6.2d. Il est constitué d'une platine Newport UTS 150cc couplée à un moteur micro-contrôlé Newport SMC100cc dont la plage de vitesse s'étend de 0,2 à 20 mm.s<sup>-1</sup> avec une précision de 0,1 μm.s<sup>-1</sup>. Cette platine permet la translation verticale d'une cuve en verre contenant une solution dont la physico-chimie est contrôlée. D'autre part, un capteur de force supporte un cadre de longueur environ 3 cm et de largeur environ 1,5 cm sur lequel sont attachés 3 fils de pêche (Mitchell) de diamètre 100 μm. Enfin une fibre optique est raccordée à un spectromètre contenant une source de lumière polychromatique (lampe halogène). Au début de l'expérience la cuve est translatée vers le haut, de sorte que le cadre soit totalement immergé dans la solution. Ici, seule la platine et la cuve se déplacent, le capteur de force, le cadre et la fibre optique restent à une position fixée lors de la génération d'un film. La cellule est ensuite translatée vers le bas à une vitesse donnée ce qui permet la génération d'un film mince sur le cadre. Le capteur de force va permettre la détection de la rupture du film et la fibre optique la détermination de l'épaisseur du film comme nous le verrons à la section 4.2.

### 4.1.2 Protocole pré-expérimental

#### 4.1.2.1 Préparation des solutions

Tous les tensioactifs proviennent de chez Sigma-Aldrich. Les solutions à physico-chimie contrôlée sont préparées dans des fioles jaugées en verre. Les fioles sont nettoyées par immersion durant 10 heures consécutives au moins, dans une solution de Deconex 22 LIQ-x, produite par Borer Chemie AG, diluée environ 30 fois avec de l'eau du robinet. Ensuite, ces fioles sont rincées 10 fois à l'eau du robinet, puis 10 fois à l'eau distillée puis 5 fois à l'eau ultra-pure. L'eau ultra-pure utilisée est obtenue grâce au système Millipore Simplicity185 qui produit une eau de résistivité= 18,2 MΩ.cm. Les fioles propres sont placées dans une étuve à  $T = 100\text{ }^{\circ}\text{C}$  jusqu'à séchage complet.

Les quantités souhaitées de tensioactifs sont pesées à l'aide d'une spatule et sur une balance analytique de marque Ohaus Pioneer, modèle PA214. Cette balance permet une précision maximale de 0,1 mg. La fiole est ensuite remplie jusqu'au trait de jauge avec de l'eau millipore. La solution est homogénéisée par immersion dans un bain à ultrasons Branson 3510, pendant 5 minutes.



**FIGURE 4.1** – (a) Schéma du montage expérimental. Un cadre (4) est immergé dans une cellule en verre (5) contenant une solution de tensioactifs. Cette cellule est translattée vers le bas grâce à une platine micro-contrôlée (1) à vitesse donnée, déposant un film mince sur le cadre. Un capteur de force (2) permet la détection de la rupture. Une fibre optique (3) permet la mesure de l'épaisseur. (b) Photographie du cadre pendant la génération d'un film qui repose sur 3 fils de pêche (6).

#### 4.1.2.2 Préparation du cadre

Le cadre est nettoyé par rinçage, 10 fois à l'eau du robinet, puis 10 fois à l'eau distillée puis 10 fois à l'eau millipore. On le laisse ensuite sécher à l'air libre. Lorsque l'on passe à une solution de concentration plus élevée ou que l'on change de tensioactif, les fils de pêche sont changés.

#### 4.1.2.3 Préparation de la cuve

La cuve en verre est nettoyée par immersion dans une solution de Deconex 22LIQ-x, diluée environ 30 fois à l'eau du robinet, pendant 10 heures consécutives au moins. Elle est ensuite rincée 10 fois à l'eau du robinet, 10 fois à l'eau distillée puis 5 fois à l'eau millipore. On la laisse sécher à l'air libre puis on la rince 1 fois avec la solution de tensioactif d'intérêt.

Avant une nouvelle expérience, des films sont générés sur le cadre propre en remplissant la cuve propre d'eau millipore. L'eau est changée tous les 10 tirages de films jusqu'à ce qu'aucun film ne soit déposé ce qui signifie que le cadre et la cuve ne contiennent plus de trace de tensioactifs.

## 4.2 Protocole expérimental et traitement des données

### 4.2.1 Détection de la rupture

Pendant la génération d'un film, le capteur de force mesure la force exercée par le film (pression d'Archimède + poids + force capillaire). La figure 4.2 montre l'évolution de la force (en bleu) et de la position de la platine (en noir) au cours de la génération d'un film mince. La force est proportionnelle à la tension mesurée en Volts. Une inversion de la polarité du montage expérimental fait que les valeurs de position et de tension augmentent lorsqu'elle devrait logiquement diminuer. Ainsi lorsque la platine descend, la position croît. De même la tension mesurée correspond à la poussée d'Archimède à laquelle vient se soustraire le poids du cadre et la force capillaire qui s'exerce sur le fil horizontal supérieur. Lorsque la cuve descend, le cadre sort de la cuve, la quantité de cadre immergé diminue donc, diminuant la poussée d'Archimède : la tension décroît. Au moment de la rupture du film, la force capillaire disparaît brutalement du bilan des forces, générant une augmentation brutale de la tension que l'on voit nettement sur la figure 4.2. Ce saut en tension permet la détection de la rupture, qui permettra par la suite d'une part la détermination du temps de vie du film et d'autre part d'automatiser la génération du film grâce à un interfaçage LabVIEW. La platine s'arrête lorsque le saut de tension a lieu et une nouvelle expérience commence.

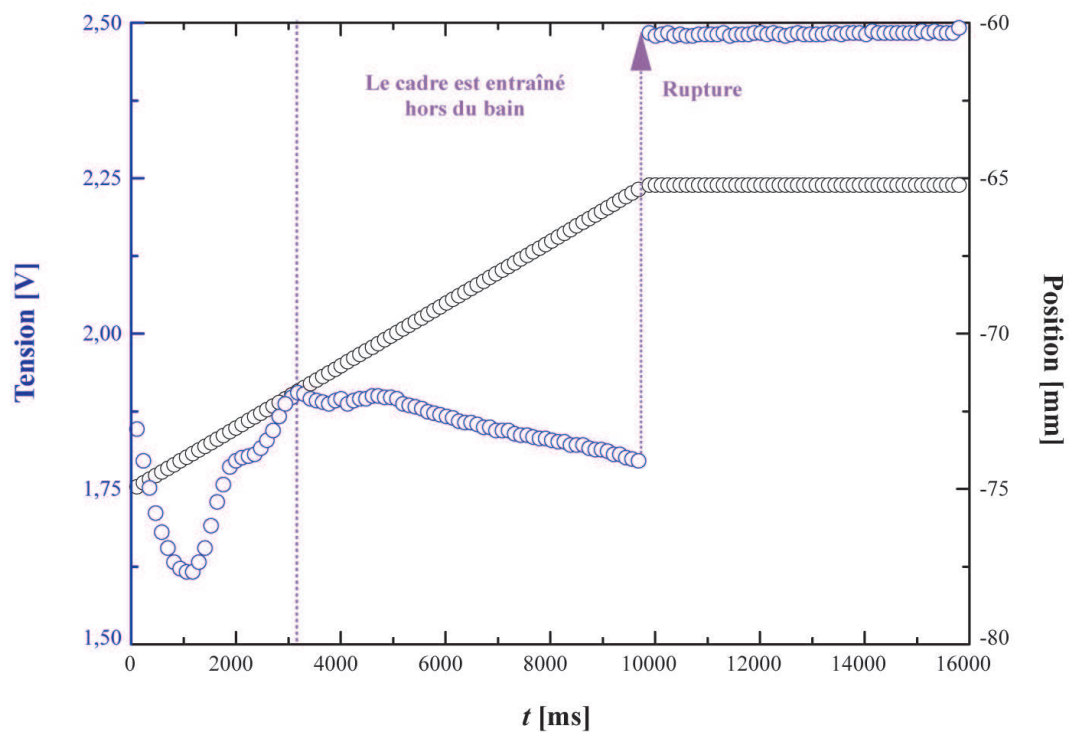
### 4.2.2 Détermination de l'épaisseur

#### 4.2.2.1 Interférométrie polychromatique

Une lampe halogène émet une lumière polychromatique qui est transmise par une fibre optique en incidence normale sur le film mince. Une partie du faisceau lumineux est réfléchi sur la première interface air-liquide du film, mais en majorité transmise. Il traverse donc le film mince, est réfléchi sur la seconde interface liquide-air et traverse de nouveau le film. Enfin le faisceau est de nouveau collecté par un réseau de 6 fibres optiques qui va conduire le faisceau dans un spectromètre. Le spectromètre permet d'extraire la réflectivité en fonction de la longueur d'onde qui va dépendre du chemin parcouru par le faisceau, c'est-à-dire l'épaisseur du film mince.

Avant toute acquisition d'un spectre, la lampe doit chauffer pendant une quinzaine de minutes afin d'atteindre sa puissance maximale et donc donner un faisceau lumineux d'intensité maximale nécessaire à l'obtention d'un spectre stable. Ensuite, deux spectres de référence sont collectés. Le premier est le spectre « noir » qui correspond à l'absence de signal transmis. Le second est le spectre « blanc » qui correspond au spectre en réflexion totale. Ce spectre est acquis en envoyant le faisceau lumineux en incidence normale sur un wafer de silicium. Lorsque ces deux références ont été enregistrées par le spectromètre, il est possible de réaliser une mesure d'épaisseur.

Cette méthode présente l'avantage de pouvoir réaliser une mesure instantanée de l'épaisseur. En effet, la réflectivité en fonction de la longueur d'onde peut-être



**FIGURE 4.2** – Évolution de la position de la platine (cercles noirs) et de la tension mesurée par le capteur de force (cercles bleus) en fonction du temps pendant la génération d'un film mince. Un saut en tension a lieu au moment de la rupture du film.

modélisée, dans l'approximation d'une interférence à deux ondes, par l'équation suivante :

$$R = A \sin \left( \frac{4\pi n h}{\lambda} + \varphi \right) + B \quad (4.1)$$

où  $R$  est la réflectivité,  $A$  est l'amplitude,  $\varphi$  est la phase,  $B$  est la valeur moyenne,  $n$  est l'indice de réfraction du film pris égal à l'indice de réfraction de l'eau,  $\lambda$  est la longueur d'onde et  $h$  est l'épaisseur du film. L'utilisation du logiciel Origin Pro nous permet de modéliser les spectres collectés et d'ajuster l'épaisseur du film permettant de reproduire le plus fidèlement possible la période observée. La figure 4.3c montre un exemple de spectre collecté et la modélisation correspondante. Bien que la modélisation ne s'ajuste pas bien à la courbe, la mesure d'épaisseur est précise car elle ne porte que sur l'ajustement de la période du spectre.

D'autre part, OceanOptics propose un logiciel qui réalise la modélisation des spectres afin d'obtenir également instantanément la mesure de l'épaisseur. La figure 4.3a montre l'interface de ce logiciel. Il est possible de déterminer la nature du matériau dont on veut connaître l'épaisseur dans la fenêtre « edit layer structure ». On indique donc que la mesure de la référence a été réalisée sur un wafer de silicium et que le matériau étudié est un film d'eau. Le logiciel, à l'aide d'une équation qui n'est pas communiquée par OceanOptics (en particulier, on ne sait ni si l'approximation d'une interférence à deux ondes ou le calcul complet est utilisé ni comment la phase est fixée), modélise alors le spectre et donne l'épaisseur correspondante comme indiqué sur la figure 4.3b.

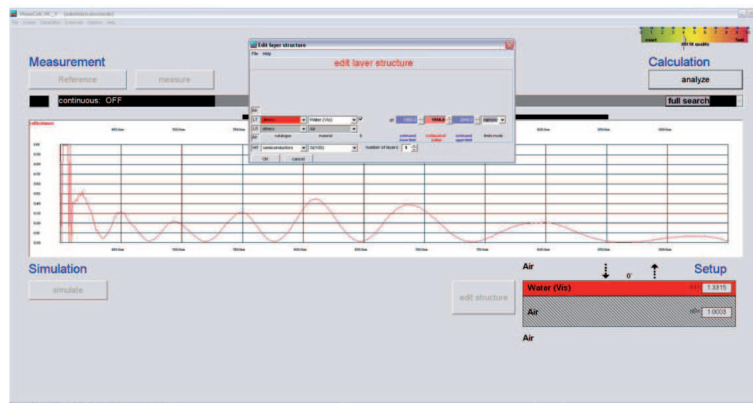
Ces méthodes donnent des valeurs d'épaisseur très proches, c'est-à-dire dans l'exemple considéré :  $h_{\text{nanocalc}} = 1945,7$  nm et  $h_{\text{origin}} = 1978$  nm. Lors de cette thèse les deux méthodes de détermination de l'épaisseur ont été utilisées. On a donc une erreur de l'ordre de  $\pm 20$  nm.

#### 4.2.2.2 Méthode de Scheludko

La détermination de l'épaisseur d'un film noir ( $< 100$  nm) ne peut pas être réalisée à l'aide de la méthode précédente. En effet, une seule période est disponible. L'ajustement qui porte justement sur la période est donc très peu précis. Nous avons donc utilisé la méthode de renormalisation proposée par Scheludko dans les années 60 [28]. Cette méthode s'appuie sur le calcul complet de la réflexion d'un faisceau lumineux sur une lame de savon (en prenant en compte toutes les réflexions). Lorsqu'un faisceau lumineux d'intensité  $I_0$  passe au travers d'un film de savon, on peut, en effet, écrire l'intensité  $I_r$  du rayon réfléchi en fonction de l'épaisseur  $h$  du film de savon :

$$\frac{I_r}{I_0} = \frac{4R \sin^2 \left( \frac{\alpha}{2} \right)}{(1 - R)^2 + 4R \sin^2 \left( \frac{\alpha}{2} \right)} \quad (4.2)$$

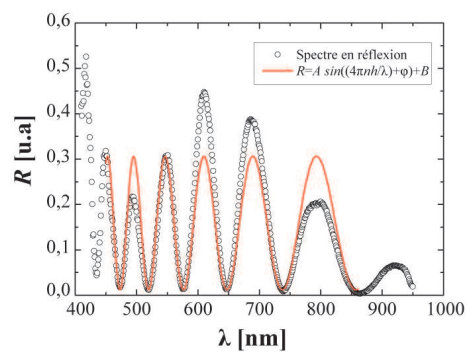
où



(a)



(b)



(c)

**FIGURE 4.3** – Traitement du spectre polychromatique en réflexion pour la détermination de l'épaisseur du film mince entraîné. (a) La fenêtre « edit layer structure » du logiciel Nanocalc permet la détermination de la nature du matériau étudié. (b) Modélisation du spectre par le logiciel Nanocalc. L'épaisseur calculée est de 1945,7 nm. (c) Modélisation du spectre à l'aide du logiciel Origin Pro avec l'équation indiquée dans la légende. L'épaisseur obtenue est de 1978 nm.



$$R = r^2 = \left( \frac{n_f - n_{\text{air}}}{n_f + n_{\text{air}}} \right)^2 \quad (4.3)$$

et

$$\alpha = \frac{2\pi}{\lambda} (2n_f h) \quad (4.4)$$

Afin d'éliminer le facteur  $I_0$ , Scheludko introduit le rapport :

$$\Delta = \frac{I_r - I_r^{\min}}{I_r^{\max} - I_r^{\min}} \quad (4.5)$$

où  $I_r^{\max}$  et  $I_r^{\min}$  sont respectivement les intensités réfléchies maximale (interférences constructives) et minimale (interférences destructives). Ces maxima et minima d'intensité se reproduisent périodiquement tous les  $\lambda/4n_f$  et s'écrivent :

$$I_r^{\max} = I_r(\alpha = \pi) = I_0 \frac{4R}{(1+R)^2} \quad (4.6)$$

$$I_r^{\min} = I_r(\alpha = 0) = 0 \quad (4.7)$$

Lorsque l'on introduit la relation 4.5 dans l'équation 4.2, on obtient :

$$\sin^2\left(\frac{\alpha}{2}\right) = \frac{\Delta}{1 + \frac{4R}{(1-R)^2}(1-\Delta)} \quad (4.8)$$

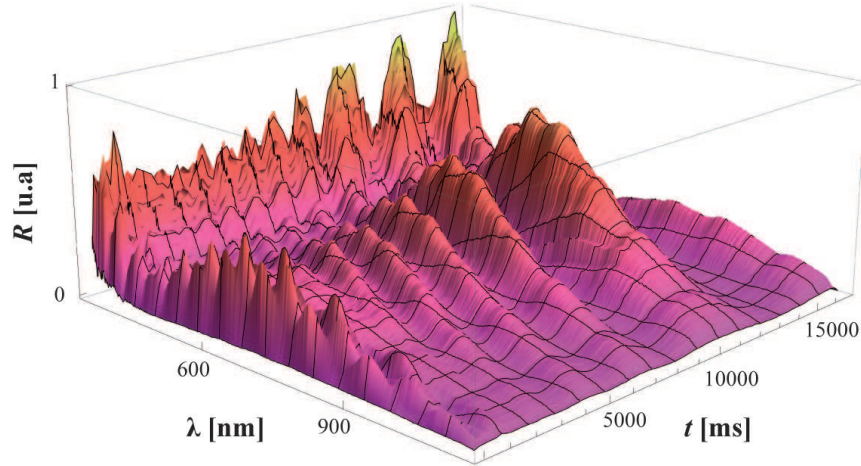
On peut alors exprimer l'épaisseur  $h$  du film à l'ordre 0, c'est-à-dire lorsque  $0 \leq h \leq (\lambda/4n_f)$  :

$$h = \frac{\lambda}{2\pi n_f} \arcsin\left(\sqrt{\frac{\Delta}{1 + \frac{4R}{(1-R)^2}(1-\Delta)}}\right) \quad (4.9)$$

Nous travaillons en lumière polychromatique, ce qui nous permet pour un film noir donné, de mesurer l'épaisseur pour plusieurs longueurs d'onde. La figure 4.4 nous montre les spectres en réflexion au cours du temps obtenus pendant la génération d'un film de savon qui devient noir avant d'éclater. On voit que la réflectivité passe périodiquement par des maxima et minima. L'épaisseur du film noir peut être mesurée si  $0 \leq h_{\text{film noir}} \leq (\lambda/4n_f)$ .

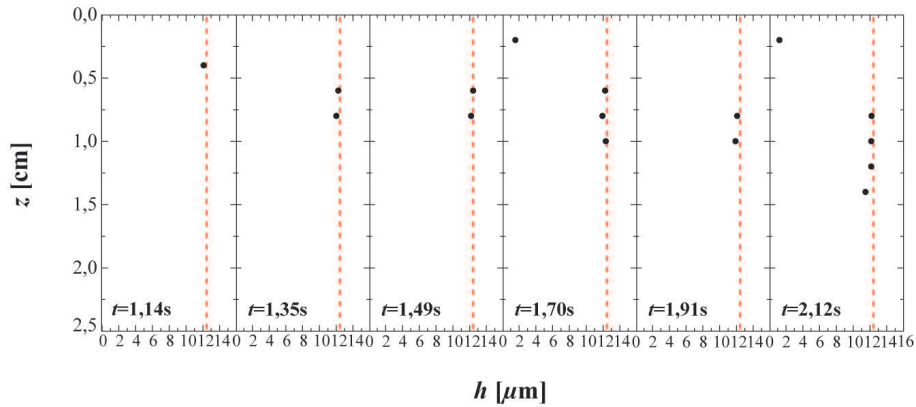
### 4.2.3 Observation par vidéo

Nous avons utilisé au cours de cette étude une caméra de marque PHOTRON modèle FASTCAM SA3 dotée d'un capteur CMOS de résolution 2KPixels et de vitesse maximale 2000 images par secondes ainsi qu'une caméra de marque IDS Ueye modèle UI-5240SE-C dotée d'un capteur CMOS de résolution 1,3 Mégapixels et de vitesse maximale 50 images par secondes.



**FIGURE 4.4** – Graphique 3D de l'évolution en fonction du temps de la réflectivité d'un faisceau lumineux polychromatique envoyé au travers d'un film mince de  $C_{12}E_6$ . À une longueur d'onde donnée, on voit que la réflectivité passe périodiquement par des maxima et minima.

### 4.3 Profils d'épaisseur de films entraînés



**FIGURE 4.5** – Profils d'épaisseur de films de  $C_{12}E_6$  à  $c = 1 \text{ cmc}$  en fonction du temps pendant leur génération à  $v_{\text{platine}} = 10 \text{ mm.s}^{-1}$ . On remarque l'existence de deux zones : en bas une zone d'épaisseur homogène sur quelques millimètres et stationnaire qui correspond à un élément de film fraîchement généré. En haut, une zone qui s'amincit à mesure que l'on se rapproche du fil horizontal en haut. La ligne en pointillés rouges indique l'épaisseur initiale en bas du film.

Nous avons dans un premier temps reconstruit les profils d'épaisseur de films entraînés à différentes vitesses. Pour ce faire l'épaisseur est mesurée à une position donnée au cours du temps pendant la génération du film. On rappelle que le cadre

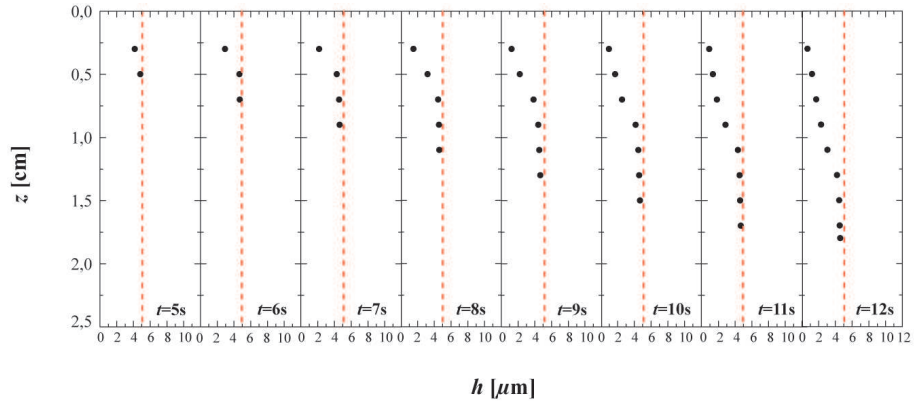
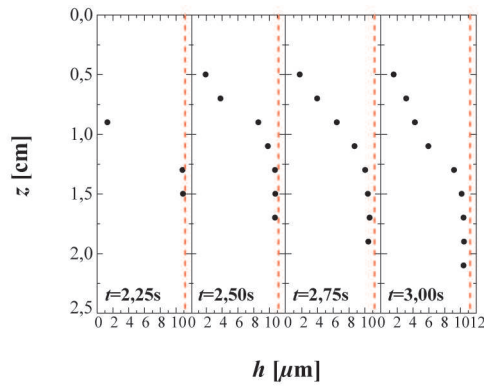
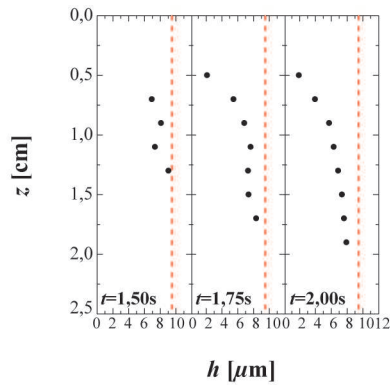
et la fibre optique sont fixés et que seules la platine et la cuve sont translattées à vitesse contrôlée vers le bas. Nous vérifions tout d'abord qu'à une position donnée, les épaisseurs obtenues au cours du temps sont reproductibles en générant des films successifs. Nous trouvons toujours les mêmes épaisseurs à vitesse et physico-chimie fixée. Nous répétons donc la mesure pour différentes positions le long du cadre, ce qui nous permet de reconstruire la forme du film au cours de sa génération. Pour chaque position il faut générer un nouveau film. Nous n'avons donc réalisé qu'un nombre limité de profils de cette manière.

La figure 4.5 montre le profil d'un film entraîné hors d'une solution de  $C_{12}E_6$  à  $c = 1$  cmc à  $v_{\text{platine}} = 10$  mm.s<sup>-1</sup>. La position  $z = 0$  correspond à la position du fil horizontal en haut du cadre. Ici le film éclate après  $t = 2,12$  s. Tout d'abord, on observe au début de la génération à  $t = 1,35$  s, en bas du film, une zone d'épaisseur homogène sur quelques millimètres, qui correspond à la partie du film fraîchement générée (car la cuve descend). La valeur initiale de l'épaisseur de cette zone est indiquée sur tous les profils par la ligne en pointillés rouges. Cette zone est également présente pendant la suite de la génération, toujours en bas du film. On note que son épaisseur est toujours égale à l'épaisseur initiale. Lorsqu'on génère un film de  $C_{12}E_6$  à  $c = 1$  cmc à  $v_{\text{platine}} = 10$  mm.s<sup>-1</sup>, il existe donc une zone d'épaisseur homogène et stationnaire en bas du film. D'autre part, on remarque que l'épaisseur tout en haut du film, de l'ordre du micromètre est très petite devant l'épaisseur de la zone en bas. La mesure de l'épaisseur dans l'intervalle entre les zones basse et haute du film a été impossible, sans doute à cause de la difficulté à placer la fibre optique normalement à la surface du film. En effet, la partie haute du film s'amincit progressivement depuis la zone basse homogène vers le fil horizontal supérieur. Ainsi, la surface du film est inclinée, ce qui rend la mesure difficile.

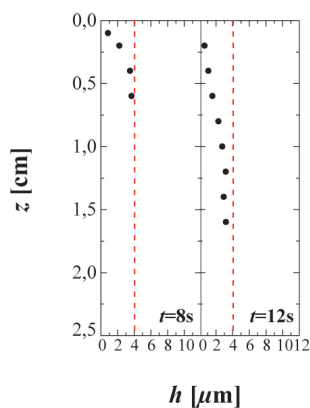
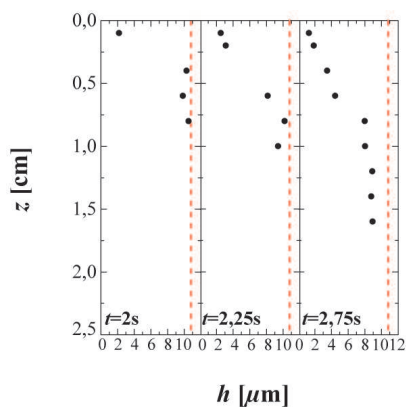
Nous avons répété l'expérience pour du  $C_{12}E_6$  à  $c = 3$  cmc à différentes vitesses. La figure 4.6a montre le profil obtenu à  $v_{\text{platine}} = 2$  mm.s<sup>-1</sup>. Comme à  $c = 1$  cmc, on remarque l'existence en bas, d'une zone d'épaisseur homogène sur quelques millimètres et stationnaire pendant la génération, et une zone au-dessus qui s'amincit à mesure que l'on se rapproche du haut du cadre. De même, à  $v_{\text{platine}} = 10$  mm.s<sup>-1</sup>, on observe ces deux zones, à l'exception que juste avant la rupture du film à  $t = 3,00$  s l'épaisseur de la zone homogène est plus petite que l'épaisseur initiale (représentée par la ligne en pointillés rouges). Enfin à plus haute vitesse,  $v_{\text{platine}} = 15$  mm.s<sup>-1</sup>, la figure 4.6c montre un film dont les deux zones ne sont plus aussi bien définies qu'à basse vitesse. On devine une zone d'épaisseur homogène en bas, mais elle n'est plus stationnaire, ainsi l'amincissement vers le haut est beaucoup plus doux que dans les cas précédents.

On observe donc que les films entraînés hors d'une solution de  $C_{12}E_6$  à  $c \geq 1$  cmc à basse vitesse ( $v_{\text{platine}} \leq 10$  mm.s<sup>-1</sup>), sont constitués de deux zones : une zone d'épaisseur homogène et stationnaire en bas et une zone qui s'amincit en haut. À plus haute vitesse ( $v_{\text{platine}} > 10$  mm.s<sup>-1</sup>), ces deux zones ne sont plus clairement définies, l'amincissement étant progressif du bas vers le haut du film.

Nous avons également reconstruit les profils d'épaisseur de films entraînés hors d'une solution de  $\beta - C_{12}G_2$  à  $c = 10$  cmc à basse et haute vitesse. La figure 4.7a

(a)  $C_{12}E_6$   $c = 3$   $cmc$   $v_{platine} = 2$   $mm.s^{-1}$ (b)  $C_{12}E_6$   $c = 3$   $cmc$   $v_{platine} = 10$   $mm.s^{-1}$ (c)  $C_{12}E_6$   $c = 3$   $cmc$   $v_{platine} = 15$   $mm.s^{-1}$ 

**FIGURE 4.6** – Profils d'épaisseur de films de  $C_{12}E_6$  à  $c = 3$   $cmc$  en fonction du temps pendant leur génération à différentes vitesses. (a) À  $v_{platine} = 2$   $mm.s^{-1}$ , on remarque l'existence de deux zones. En bas une zone d'épaisseur homogène sur quelques millimètres et stationnaire qui correspond à un élément de film fraîchement généré. En haut, une zone qui s'amincit à mesure que l'on se rapproche du fil horizontal en haut. (b) À  $v = 10$   $mm.s^{-1}$  les deux zones sont toujours présentes. L'épaisseur de la zone homogène est plus grande que pour  $v_{platine} = 2$   $mm.s^{-1}$ . (c) À  $v_{platine} = 15$   $mm.s^{-1}$ , les deux zones ne sont plus aussi clairement définies et l'épaisseur en bas n'est plus stationnaire. La ligne en pointillés rouges indique dans chaque cas, l'épaisseur initiale.

(a)  $\beta - C_{12}G_2$   $c = 10$   $cmc$   $v_{platine} = 2$   $mm.s^{-1}$ (b)  $\beta - C_{12}G_2$   $c = 10$   $cmc$   $v_{platine} = 10$   $mm.s^{-1}$ 

**FIGURE 4.7** – Profils d'épaisseur de films de  $\beta - C_{12}G_2$  à  $c = 10$   $cmc$  en fonction du temps pendant leur génération à différentes vitesses. (a) À  $v_{platine} = 2$   $mm.s^{-1}$ , on remarque l'existence de deux zones. En bas une zone d'épaisseur homogène sur quelques millimètres et stationnaire qui correspond à un élément de film fraîchement généré. En haut, une zone qui s'amincit à mesure que l'on se rapproche du fil horizontal en haut. (b) À  $v_{platine} = 10$   $mm.s^{-1}$  les deux zones sont toujours présentes. L'épaisseur initiale de la zone homogène est plus grande que pour  $v_{platine} = 2$   $mm.s^{-1}$  mais elle n'est plus stationnaire. La ligne en pointillés rouges indique dans chaque cas, l'épaisseur initiale.

montre qu'à  $v_{\text{platine}} = 2 \text{ mm.s}^{-1}$ , les deux zones observées à basse vitesse avec le  $\text{C}_{12}\text{E}_6$  sont présentes et que l'épaisseur semble stationnaire. On peut voir sur la figure 4.7b qu'à  $v_{\text{platine}} = 10 \text{ mm.s}^{-1}$ , les deux zones sont encore bien définies, cependant la zone homogène n'a plus une épaisseur stationnaire, en effet à  $t = 2,75 \text{ s}$  juste avant la rupture, l'écart avec l'épaisseur initiale (pointillés rouges) est de presque  $2 \mu\text{m}$ .

La présence de ces deux zones, peut être vérifiée plus simplement visuellement. La figure 4.8 montre des photos prises durant la génération de films minces pour différents tensioactifs. Le  $\text{C}_{12}\text{E}_6$  à  $c = 3 \text{ cmc}$  et  $c = 10 \text{ cmc}$ , le  $\beta\text{-C}_{12}\text{G}_2$  à  $c = 3 \text{ cmc}$  (photos de Julia Boos) ainsi que le SDS à  $c = 3 \text{ cmc}$  présentent les deux zones décrites précédemment, quelle que soit la vitesse de génération. On remarque en haut la présence de franges d'interférences, qui rend compte d'une variation verticale de l'épaisseur. Ces interférences ne sont plus présentes en bas, l'épaisseur est donc homogène.

La mise en lumière de l'existence de ces deux zones est très importante dans le cadre d'une vérification expérimentale du modèle de Frankel. En effet, Frankel prévoit une épaisseur homogène sur toute la longueur du film et stationnaire, ce qui n'est pas le cas lorsqu'on réalise l'expérience. On peut malgré tout définir une épaisseur que l'on comparera au modèle de Frankel. Il s'agit de l'épaisseur d'un film fraîchement formé. Pour l'obtenir, il faut mesurer l'épaisseur au bon endroit et au bon moment. À vitesses élevées nous avons vu que l'épaisseur de la zone homogène n'est pas stationnaire, ainsi quelle que soit la vitesse de génération, l'épaisseur du film sera donc mesurée en bas du film dans la zone d'épaisseur homogène et lorsque l'élément de film vient d'être fraîchement généré afin de mesurer l'épaisseur initiale.

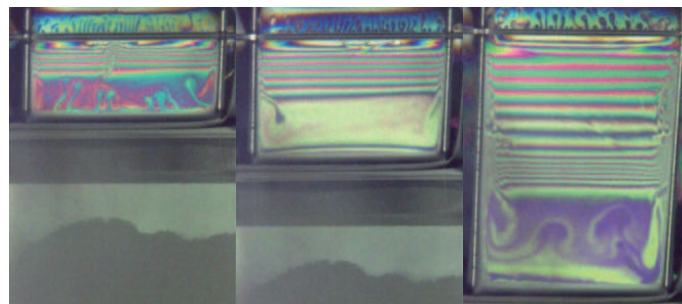
Nous avons vu au chapitre précédent (cf. section 3.2.4) que, jusqu'alors, les données disponibles dans la littérature sur l'épaisseur de films minces entraînés étaient en bon accord avec le modèle de Frankel mais qu'elles montraient une dispersion importante. Le tableau 4.1 reprend les données disponibles concernant l'endroit où la mesure de l'épaisseur est effectuée. Globalement, quelle que soit la vitesse de génération, l'épaisseur est toujours mesurée à une distance donnée soit du fil supérieur soit du ménisque ou du réservoir. Ceci pose un problème car l'étendue de la zone d'épaisseur homogène change avec la vitesse de génération. D'autre part les valeurs montrent que l'épaisseur est plutôt mesurée en haut, qu'en bas du film. Ainsi il est difficile de savoir si ces données expérimentales correspondent à l'épaisseur de la zone homogène en bas. Ceci peut expliquer en partie la dispersion de ces données, en tout cas lorsqu'elles sont bien en dessous du modèle de Frankel.

En conclusion si l'on veut mesurer l'épaisseur de films minces entraînés pour la comparer au modèle de Frankel, cette épaisseur doit être mesurée d'une part en bas du film dans la zone d'épaisseur homogène et d'autre part lorsque l'élément de film où l'on mesure l'épaisseur vient tout juste de sortir du bain pour avoir l'épaisseur initiale (très important dans le cas où l'épaisseur n'est pas stationnaire).

3.8	Ref.	∅ fibres [ $\mu\text{m}$ ]	∅ faisceau [mm]	Position faisceau [mm]	Solutions
◇	[20]	non renseigné	non renseigné	non renseignée	0,25 % détergent commercial 1 % détergent commercial 5 % détergent commercial 0,25 % SDS 0,2 % SDS + 0,01 % dodécanol 0,25 % détergent commercial + 37 % glycérol 0,25 % détergent commercial + 68 % glycérol
+	[6]	non renseigné	non renseigné	non renseignée	2 % (8 cmc) SDS (pure à 70 %)
○	[16]	20	non renseigné	1,9 (au dessus du ménisque)	2 % SDS (pure à 70 %)
*	[9]	20	non renseigné	1,9 (au dessus du ménisque)	0,01 % (2,6 cmc) « fluoro » (zwitterionique)
△	[15]	20	non renseigné	6 (au dessus du réservoir)	4 % acide octanoïque 4 % acide décanoïque
□	[1]	18	non renseigné	quelques mm (sous la fibre supérieure)	2 % SDS + 4 % glycérol 2 % SDS + 8 % glycérol 2 % (12 cmc) SDBS
×	[2]	18	non renseigné	3 (sous la fibre supérieure)	0,08 % SDS 0,1 % SDS 0,4 % SDS 2 % SDS 2 % SDS + 4 % glycérol 2 % SDS + 8 % SDS

**TABLE 4.1** – Tableau récapitulatif des données disponibles dans la littérature pour l'épaisseur de films minces entraînés hors d'un bain. De gauche à droite on trouve, les symboles utilisés dans la figure 3.8, la référence associée, le diamètre (∅) des fibres, le diamètre du spot lumineux ainsi que sa position sur le film et enfin la composition des solutions.

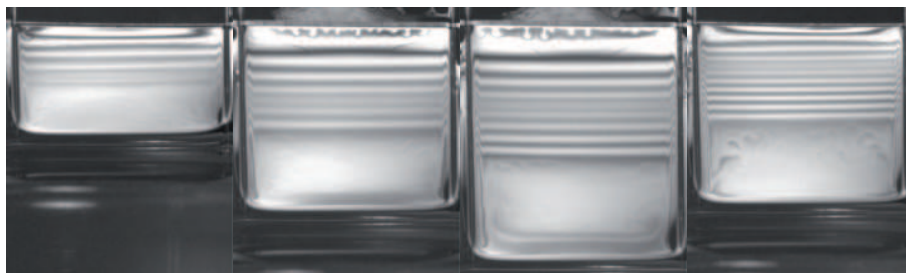




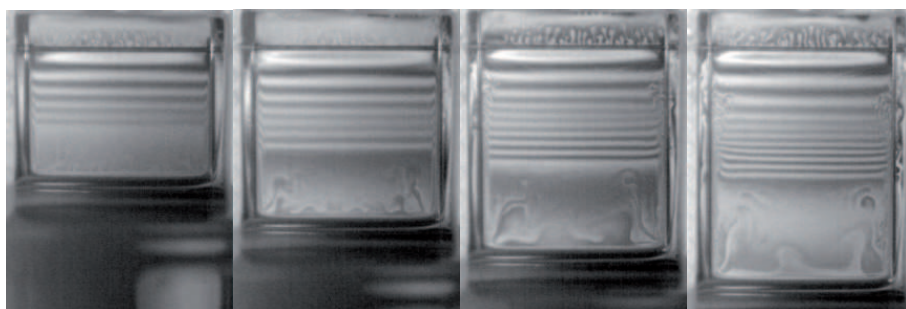
(a)  $v = 0,35 \text{ mm.s}^{-1}$  (b)  $v = 0,5 \text{ mm.s}^{-1}$  (c)  $v = 1,5 \text{ mm.s}^{-1}$



(d)  $v = 0,35 \text{ mm.s}^{-1}$  (e)  $v = 1 \text{ mm.s}^{-1}$  (f)  $v = 1,5 \text{ mm.s}^{-1}$



(g)  $v = 0,3 \text{ mm.s}^{-1}$  (h)  $v = 0,5 \text{ mm.s}^{-1}$  (i)  $v = 0,7 \text{ mm.s}^{-1}$  (j)  $v = 0,8 \text{ mm.s}^{-1}$



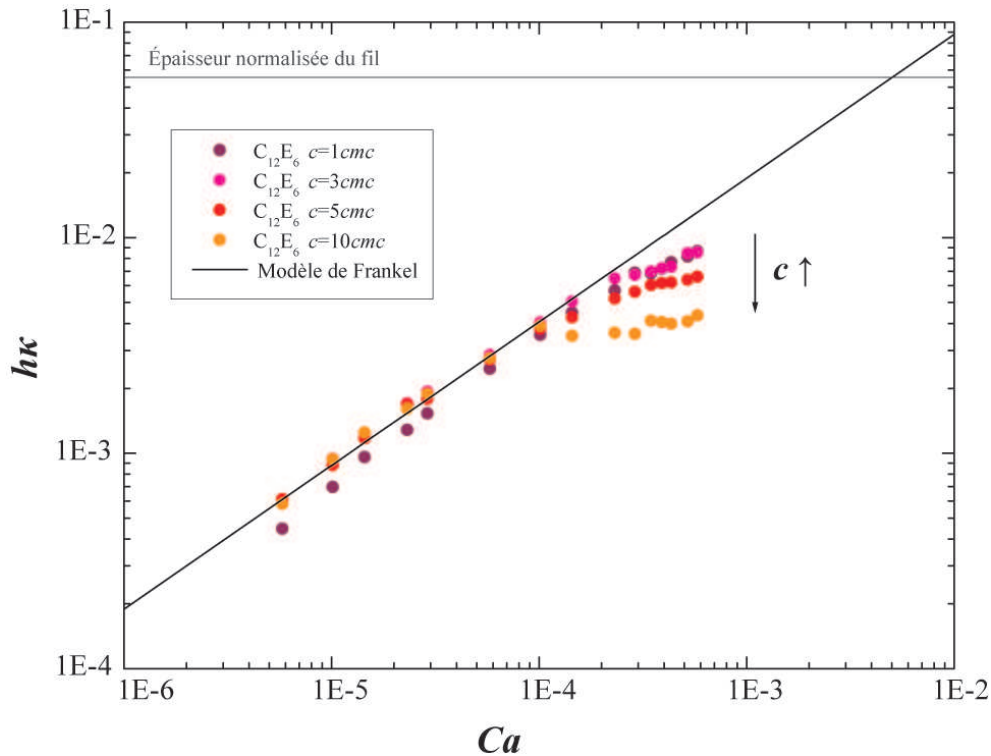
(k)  $v = 0,35 \text{ mm.s}^{-1}$  (l)  $v = 0,5 \text{ mm.s}^{-1}$  (m)  $v = 0,8 \text{ mm.s}^{-1}$  (n)  $v = 1 \text{ mm.s}^{-1}$

**FIGURE 4.8** – Photographies couleur et monochrome de films minces entraînés pendant leur génération. On remarque la présence de deux zones, une zone d'épaisseur décroissante en haut du film caractérisée par la présence de franges d'interférences et une zone d'épaisseur homogène en bas qui ne présente pas d'interférences. Première ligne :  $C_{12}E_6$   $c = 3 \text{ cmc}$ . Deuxième ligne :  $C_{12}E_6$   $c = 10 \text{ cmc}$ . Troisième ligne :  $\beta - C_{12}G_2$   $c = 3 \text{ cmc}$ . Quatrième ligne SDS  $c = 3 \text{ cmc}$ .



#### 4.4 Zone d'épaisseur homogène

Nous présentons dans cette section les mesures d'épaisseur réalisées à l'aide des précautions décrites au paragraphe précédent. La figure 4.9 montre l'épaisseur, mesurée dans la zone homogène, normalisée par  $\kappa^{-1}$  en fonction de  $Ca$  pour des solutions de  $C_{12}E_6$  à 1 cmc, 3 cmc, 5 cmc et 10 cmc. La ligne noire représente les épaisseurs théoriques calculées avec le modèle de Frankel. On remarque tout d'abord que lorsque  $Ca < 1.10^{-4}$ , l'épaisseur dans la zone homogène est en bon accord avec la loi de Frankel, excepté pour  $c = 1$  cmc où l'épaisseur est légèrement inférieure à l'épaisseur prédite par Frankel. Pour toutes les concentrations, l'épaisseur croît bien comme  $Ca^{2/3}$ . D'autre part, lorsque  $Ca > 1.10^{-4}$ , l'épaisseur cesse de croître avec  $Ca$ , on observe un plateau pour les 4 concentrations. Enfin, l'écart à la loi de Frankel, qui découle de la saturation de l'épaisseur, est d'autant plus important que la concentration en  $C_{12}E_6$  est élevée.



**FIGURE 4.9** – Épaisseur  $h$  de la zone homogène normalisée par la longueur capillaire  $\kappa^{-1}$  en fonction du nombre capillaire  $Ca$  pour des solutions de  $C_{12}E_6$  à diverses concentrations au dessus de la cmc. Lorsque  $Ca < 1.10^{-4}$ , l'épaisseur suit le modèle de Frankel. À partir de  $Ca > 1.10^{-4}$ , on observe (i) des épaisseurs plus petites que celles prédites par le modèle de Frankel, (ii) un plateau, l'épaisseur ne croît plus avec  $Ca$  et (iii) un écart au modèle de Frankel de plus en plus important à mesure que la concentration en  $C_{12}E_6$  augmente. On remarque que l'épaisseur du fil est bien plus élevée que les plateaux.

Les mêmes mesures ont été répétées plusieurs fois avec une fibre optique (Ocean Optics QR200-7-UV-BX) couplée à un spectromètre de meilleure résolution spatiale ( $\sim 200 \mu\text{m}$ ) et temporelle (60 ms) pour des solutions de  $\text{C}_{12}\text{E}_6$  à 1 cmc, 3 cmc et 10 cmc. On attend donc de ces valeurs soient plus précises que celles précédemment exposées. Les valeurs moyennées sont tracées sur la figure 4.10a. Lorsqu'aucune barre d'erreur n'est visible c'est parce qu'elle est plus petite que le symbole utilisé pour marquer la valeur. On remarque que lorsque  $c = 1$  cmc, l'épaisseur est toujours légèrement inférieure à l'épaisseur prédite par le modèle de Frankel et qu'aucune saturation n'est observée. Par ailleurs, comme mesuré précédemment à 3 cmc et 10 cmc, les valeurs d'épaisseur sont en accord avec le modèle de Frankel en dessous d'une certaine valeur de  $Ca$ , ensuite une saturation apparaît. Cette saturation apparaît d'autant plus tôt (c'est-à-dire à  $Ca$  d'autant plus faible) que la concentration est grande, de même l'écart au modèle de Frankel est d'autant plus grand que la concentration est élevée.

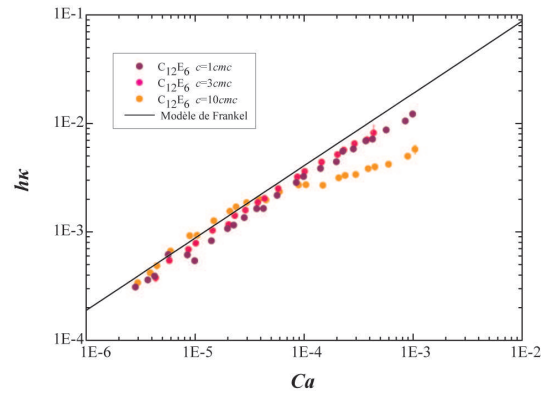
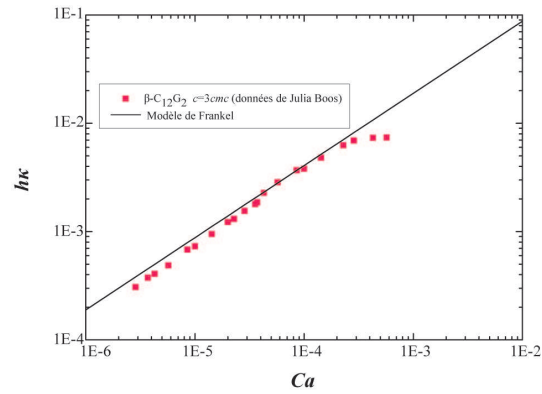
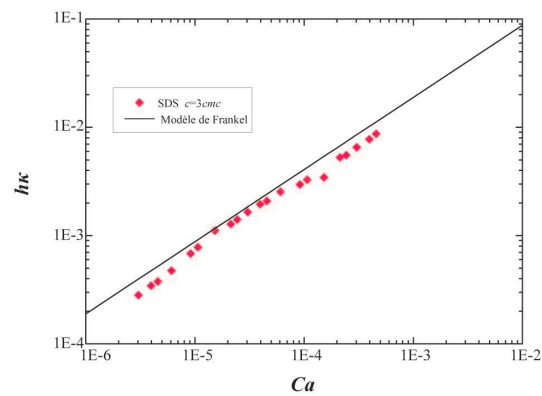
Les mêmes mesures d'épaisseur ont été réalisées par Julia Boos avec notre montage expérimental pour du  $\beta\text{-C}_{12}\text{G}_2$  à  $c = 3$  cmc. Les résultats obtenus sont visibles sur la figure 4.10b. On observe que pour  $Ca \leq 2 \cdot 10^{-4}$ , les valeurs d'épaisseurs mesurées sont en accord avec le modèle de Frankel. Une saturation de l'épaisseur apparaît pour  $Ca > 2 \cdot 10^{-4}$ .

Enfin, nous avons également répété ces mesures avec du SDS à  $c = 3$  cmc, qui sont reportées sur la figure 4.10c. Les valeurs mesurées sont proches de la loi de Frankel mais cette fois aucune transition nette n'est observée.

L'ensemble de ces mesures est reporté sur la figure 4.11.

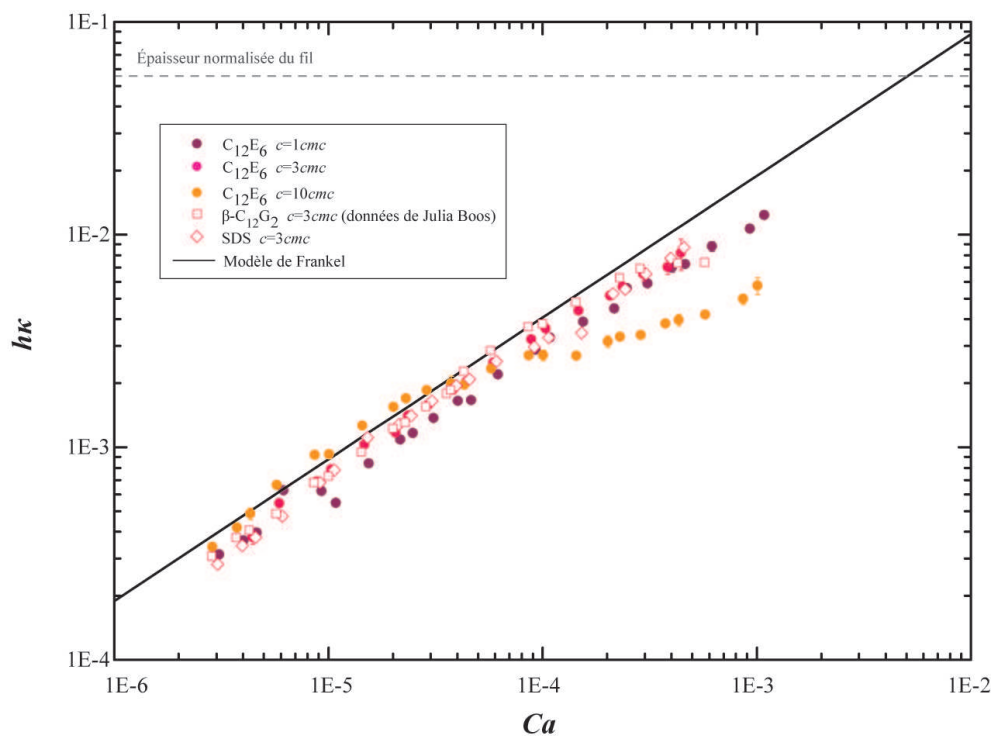
On remarque clairement deux régimes : à bas capillaire (ou faible épaisseur), les épaisseurs évoluent en  $Ca^{2/3}$  et sont bien décrites par le modèle de Frankel sauf dans le cas de la solution de  $\text{C}_{12}\text{E}_6$  à 1 cmc où les épaisseurs obtenues sont légèrement plus faibles. On peut noter que ceci avait aussi été observé en géométrie Landau Levich avec le même tensioactif par Delacotte *et al.* [12].

Aux grands  $Ca$ , il y a une saturation de l'épaisseur que nous avons cherché à comprendre. Pour chaque valeur d'épaisseur mesurée, nous avons calculé la valeur du paramètre  $\sigma$  correspondant (cf. section 3.1.1). Ces valeurs sont représentées par les lignes en pointillés sur la figure 4.12 et disponibles dans le tableau 4.2. On rappelle que le paramètre  $\sigma$  compare la concentration en tensioactifs à l'interface à la concentration en tensioactifs au cœur du film. On observe tout d'abord sur la figure 4.12a qu'à  $Ca$  fixé, la valeur du paramètre  $\sigma$  est d'autant plus petite que la concentration de la solution est élevée. D'autre part, à concentration fixée,  $\sigma$  diminue lorsque  $Ca$  augmente. En effet plus la concentration de la solution est élevée et/ou plus le film est épais, plus il y a de tensioactifs dans le cœur du film. Le zoom à droite permet de repérer à quel  $Ca$  apparaît la transition en épaisseur et d'en connaître le  $\sigma$  équivalent. On trouve pour le  $\text{C}_{12}\text{E}_6$  que  $\sigma_{\text{tr}}^{3 \text{ cmc}} = 2$  et  $\sigma_{\text{tr}}^{10 \text{ cmc}} = 1, 3$ . Aucune transition n'est observée à 1 cmc, cependant on remarque que lorsque  $Ca = 1 \cdot 10^{-3}$ ,  $\sigma > 2$ . Ainsi, si l'on attend une transition approximativement lorsque  $1 \leq \sigma \leq 2$ , alors la transition lorsque  $c = 1$  cmc devrait avoir lieu à  $Ca > 1 \cdot 10^{-3}$  ce qui ne peut pas être vérifié à cause des limites de notre montage expérimental.

(a)  $C_{12}E_6$ (b)  $\beta - C_{12}G_2$ 

(c) SDS

**FIGURE 4.10** – Épaisseur  $h$  de la zone homogène normalisée par la longueur capillaire  $\kappa$  en fonction du nombre capillaire  $Ca$  pour divers tensioactifs mesurés avec une fibre optique de résolution spatiale  $100 \mu\text{m}$ . (a) Les résultats obtenus pour le  $C_{12}E_6$  sont similaires à ceux obtenus précédemment. Un écart au modèle de Frankel est observé pour  $Ca > 1.10^{-4}$ , il est d'autant plus important que la concentration est élevée. Les plateaux sont moins marqués. (b) Le  $\beta - C_{12}G_2$ , à  $c = 3 \text{ cmc}$  montre également un écart au modèle de Frankel pour  $Ca > 2.10^{-4}$ . (c) Le SDS à  $c = 3 \text{ cmc}$  montre un écart au modèle de Frankel pour  $Ca > 6.10^{-5}$



**FIGURE 4.11** – Bilan des épaisseurs mesurées pour des solutions de  $C_{12}E_6$ ,  $\beta - C_{12}G_2$  et SDS, représentées sur un même graphique.

Tensioactif	Concentration	$\sigma_{tr}$
$C_{12}E_6$	3 cmc	2
$C_{12}E_6$	10 cmc	1,3
$\beta - C_{12}G_2$	3 cmc	1,9

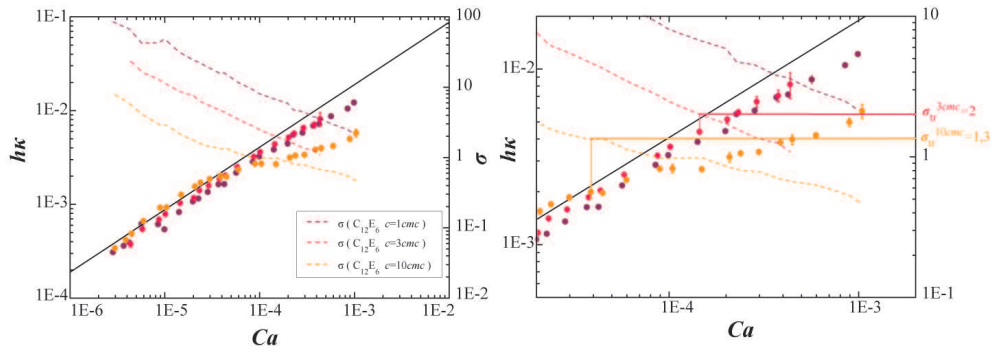
TABLE 4.2 – Tableau récapitulatif des valeurs de sigma à la transition.

De la même manière, la figure 4.12b nous montre la valeur de  $\sigma$  en fonction de  $Ca$  pour la solution de  $\beta - C_{12}G_2$  à  $c = 3$  cmc. Le zoom à droite permet de repérer la transition et l'on obtient  $\sigma_{tr}^{3\text{ cmc}} = 1,9$ . La transition dans le cas des solutions de  $C_{12}E_6$  et  $\beta - C_{12}G_2$  lorsque  $c = 3$  cmc a donc lieu à la même valeur de  $\sigma$ . Pour le  $C_{12}E_6$  et le  $\beta - C_{12}G_2$ , on observe donc systématiquement une transition pour une valeur de  $\sigma$  de quelques unités. En revanche, aucune transition n'est observée avec la solution de SDS, comme on peut l'observer sur la figure 4.12c. Pourtant, les valeurs de  $\sigma$  sur la plage de  $Ca$  considérée sont bien inférieures à 2. Ainsi si l'on attend une transition autour de  $\sigma = 2$  comme observé avec les solutions de  $C_{12}E_6$  et  $\beta - C_{12}G_2$ , cette transition devrait avoir lieu autour de  $Ca = 1.10^{-6}$ . On attendrait donc des épaisseurs très faibles tout au long de l'expérience. Ceci semble être général pour les tensioactifs ioniques car a déjà été observé sur du DTAB par Quéré et de Ryck [26] d'une part et par Delacotte *et al.* [12] d'autre part. Ces derniers expliquent cette observation par la présence de barrières électrostatiques reculant l'adsorption des tensioactifs même lorsque ceux-ci sont présents en quantité suffisante dans le film. Il s'agirait d'un confinement apparent dû à la difficulté d'adsorption des tensioactifs.

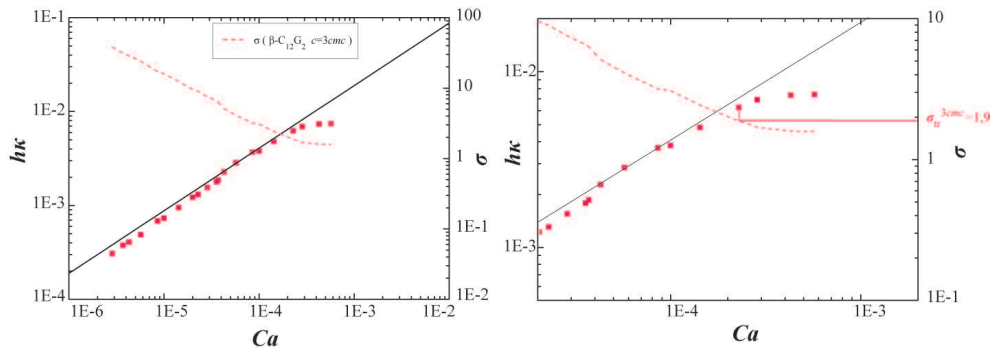
Ces résultats montrent que, pour les tensioactifs non ioniques,  $\sigma$  semble être le bon paramètre pour expliquer la saturation en épaisseur. Lorsque  $\sigma > 2$ , le volume du film ne contient pas suffisamment de tensioactifs pour repeupler les interfaces. Le gradient de tension de surface persiste, les interfaces sont rigides et l'épaisseur est bien décrite par le modèle de Frankel. On dit qu'il y a confinement. Ceci est vrai à faible  $Ca$  donc petite épaisseur et/ou faible concentration de la solution. Lorsque  $\sigma \leq 2$ , le cœur du film contient suffisamment de tensioactifs pour repeupler les interfaces. Ainsi, le gradient de tension de surface disparaît, il n'y a plus d'élasticité de surface, les interfaces ne sont plus rigides et le modèle de Frankel ne s'applique plus. On dit qu'il y a déconfinement. Ceci est observé à haut  $Ca$ , c'est-à-dire à grande épaisseur et/ou grande concentration.

## 4.5 Zone supérieure : amincissement et rupture

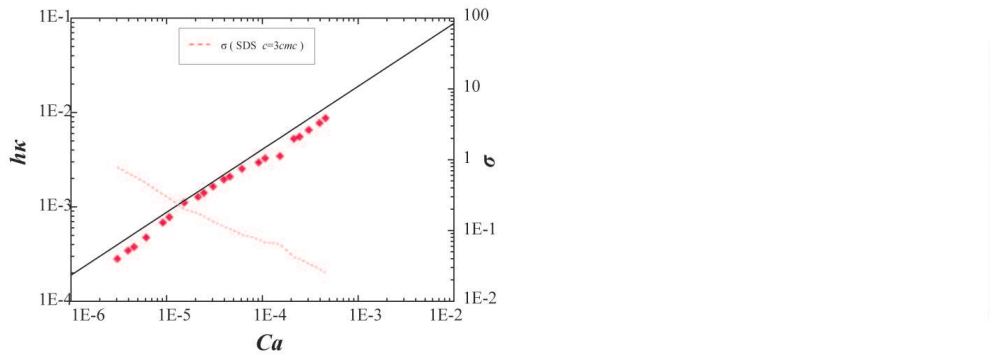
Nous avons mesuré la longueur atteinte par les films avant leur rupture afin de comparer les valeurs obtenues aux ordres de grandeur donnés par le modèle de de Gennes dans la section 3.4.1. La longueur maximale de nos films entraînés avant rupture croît avec la vitesse de génération. Par ailleurs, les valeurs maximales observées sont de l'ordre de 2 cm. L'ordre de grandeur de longueur obtenue comme



(a)  $C_{12}E_6$



(b)  $\beta - C_{12}G_2$



(c) SDS, pas de transition

**FIGURE 4.12** – Épaisseur  $h$  de la zone homogène normalisée par la longueur capillaire  $\kappa^{-1}$  et paramètre  $\sigma$  en fonction du nombre capillaire  $Ca$ . À droite la figure est agrandie. (a) Pour les solutions de  $C_{12}E_6$  à  $c = 3 \text{ cmc}$  et  $c = 10 \text{ cmc}$  on mesure graphiquement la valeur  $\sigma_{tr}$  à la transition. On obtient  $\sigma_{tr}^{3 \text{ cmc}} = 2$  et  $\sigma_{tr}^{10 \text{ cmc}} = 1,3$ . (b) Pour la solution de  $\beta - C_{12}G_2$  à  $c = 3 \text{ cmc}$  on mesure  $\sigma_{tr}^{3 \text{ cmc}} = 1,9$ . (c) Aucune transition n'est observée pour la solution de SDS à  $3 \text{ cmc}$ .

la dépendance en vitesse de génération sont donc en contradiction avec le modèle proposé par de Gennes. Une caractérisation plus complète est donc nécessaire pour comprendre leur rupture.

Ceci nécessite de regarder la zone supérieure du film, qui s'amincit au cours du temps. En effet, nous avons remarqué l'apparition d'un film noir en haut du film juste avant sa rupture. Le scénario de rupture, comme on va le voir par la suite, semble donc être le suivant : le film s'amincit en haut jusqu'à atteindre le film noir et un trou nucléé dans ce dernier, entraînant la rupture du film. Le temps de vie va donc être relié d'une part à la vitesse d'amincissement du film, et donc à la taille de la zone de drainage et d'autre part à la stabilité du film noir.

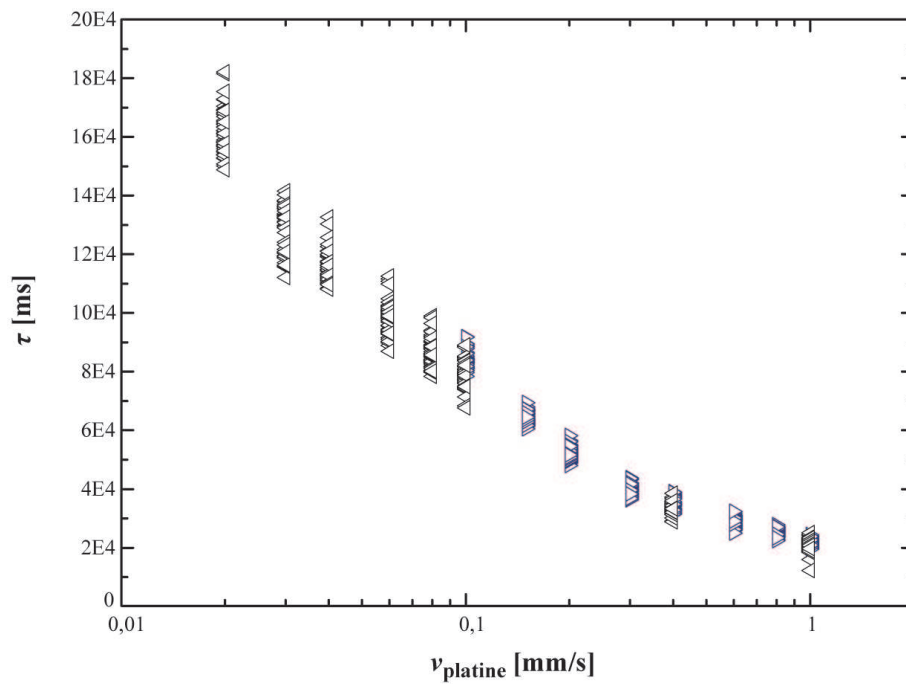
Nous avons mesuré le temps de vie du film, afin de comprendre l'influence de l'amincissement sur ce dernier. Nous avons ensuite mesuré la vitesse de croissance de la zone de drainage pendant la génération du film. Et enfin, nous avons mesuré l'étendue de ce film noir pour les différents tensioactifs considérés. Enfin, nous avons mesuré l'épaisseur à l'endroit et au moment de la rupture du film.

### 4.5.1 Temps de vie

Nous avons voulu comprendre l'influence de la physico-chimie sur le temps de vie des films minces entraînés. Nous rappelons qu'ici les films éclatent pendant la génération, c'est-à-dire que le film éclate alors que la platine est encore en mouvement. Pour cela nous avons tout d'abord regardé si le temps de vie était stochastique comme il est reporté dans la littérature pour des films au repos (cf. section 3.4.2). Ensuite nous avons fait varier la physico-chimie.

#### 4.5.1.1 Reproductibilité

Pour vérifier la reproductibilité des temps de vie des films entraînés, nous avons, pour une solution donnée et une vitesse d'entraînement donnée, généré 50 fois de suite un film et mesuré son temps de vie. La vitesse d'entraînement a ensuite été variée et l'expérience a été renouvelée le lendemain pour une autre plage de vitesse d'entraînement en répétant cependant quelques une des vitesses de la veille. Les résultats apparaissent sur la figure 4.13. Les triangles noirs et bleus correspondent respectivement aux jours 1 et 2. On remarque que la dispersion des temps de vie est d'autant plus importante que la vitesse d'entraînement est faible. D'un jour à l'autre, les symboles se superposent même si une dispersion persiste. On ne peut pas parler ici d'éclatement stochastique, le temps de vie semble être lié à la vitesse d'entraînement, en effet il diminue lorsque cette dernière augmente. De la même façon la longueur de film tiré est d'autant plus grande que la vitesse d'entraînement est élevée car  $l_{\text{film}} = \tau v_{\text{platine}}$ . Le cadre mesurant environ 3 cm, nous ne pouvons pas mesurer de temps de vie lorsque  $v_{\text{platine}} > 2\text{mm.s}^{-1}$  car la longueur du cadre est trop courte, l'expérience s'arrête avant que le film n'ait éclaté. Nous ne regardons donc ici que le temps de vie de films dans le régime confiné. Par la suite, nous considérerons les temps de vie comme reproductibles et présenterons donc les valeurs moyennées.

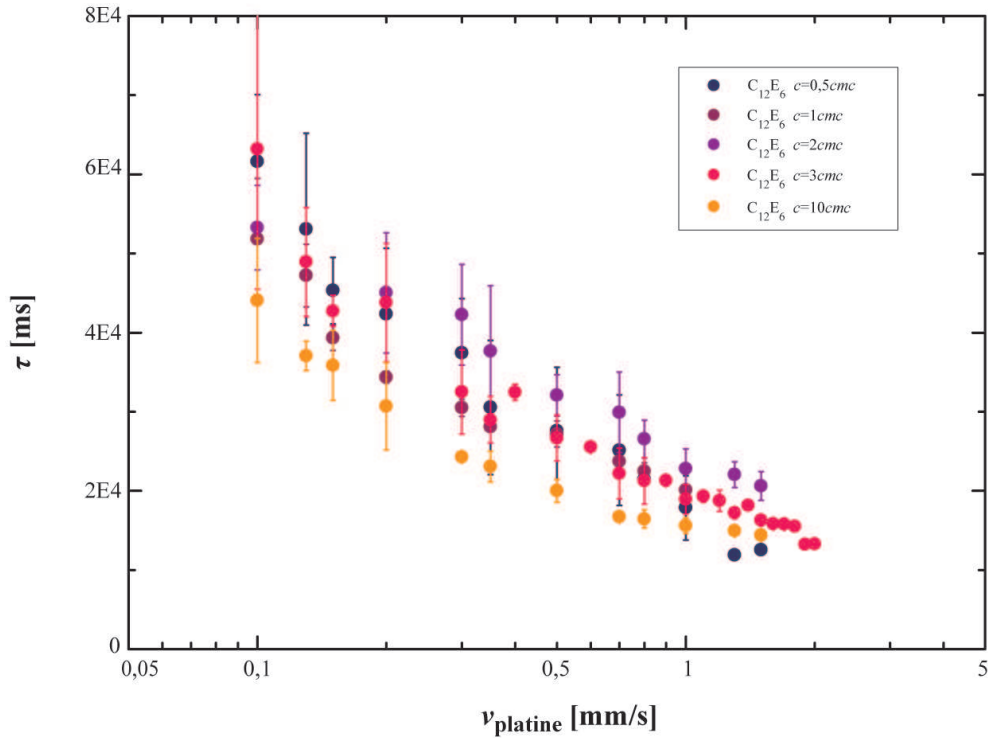


**FIGURE 4.13** – Temps de vie  $\tau$  de films de  $C_{12}E_6$  à  $c = 3 \text{ cmc}$  en fonction de la vitesse de génération  $v_{\text{platine}}$ . Les différents symboles correspondent à deux séries d'expériences réalisées avec la même solution à un jour d'intervalle. Pour une vitesse de tirage, l'expérience est répétée 50 fois. La rupture des films montre une certaine reproductibilité.



#### 4.5.1.2 Effet de la concentration

Dans un premier temps, nous avons varié la concentration de solutions de  $C_{12}E_6$  pour repérer une éventuelle contribution de la concentration sur le temps de vie. La figure 4.14 montre l'évolution du temps de vie avec la vitesse d'entraînement pour ces diverses concentrations. On observe une fois de plus un temps de vie qui décroît lorsque  $v_{\text{platine}}$  augmente. Nous n'observons pas de variation significative du temps de vie avec la concentration. On ne peut donc rien conclure quant à l'influence de la concentration sur le temps de vie des films.

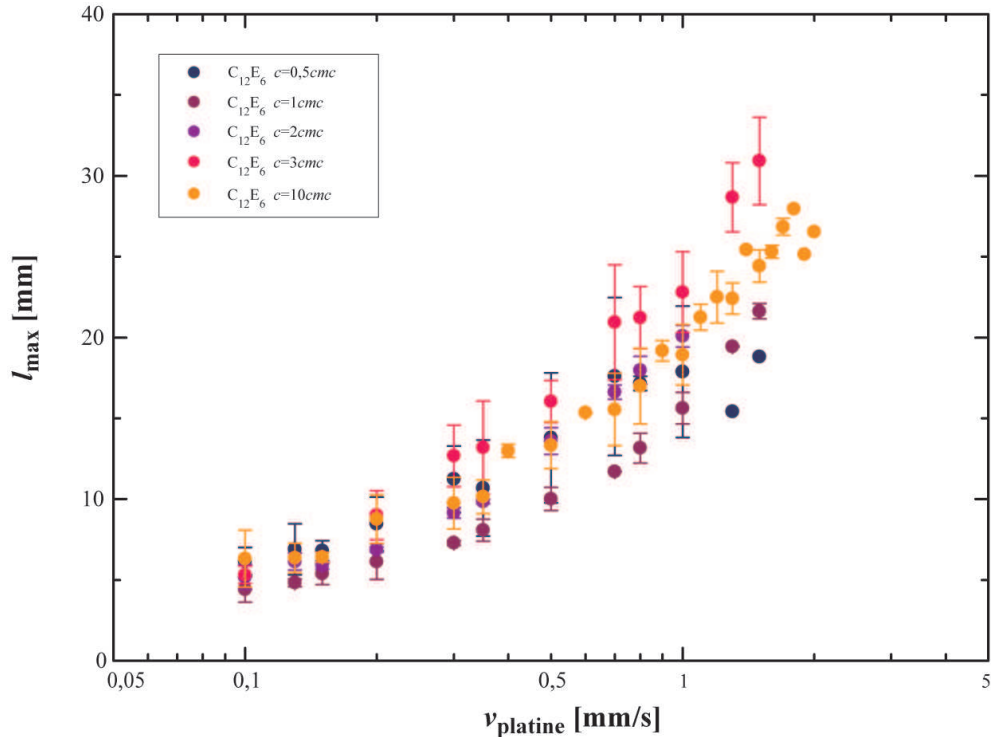


**FIGURE 4.14** – Temps de vie  $\tau$  de films de  $C_{12}E_6$  à diverses concentrations en fonction de la vitesse de génération  $v_{\text{platine}}$ .  $\tau$  décroît lorsque  $v_{\text{platine}}$  augmente, et aucune influence nette de la concentration n'est observée.

Nous avons également regardé la longueur maximale des films afin de comparer les valeurs aux ordres de grandeur du modèle de de Gennes (cf. section 3.4.1). Le temps de vie  $\tau$  et la longueur maximale  $l_{\text{max}}$  d'un film sont liés par la relation  $l_{\text{max}} = \tau v_{\text{platine}}$ . Les résultats pour les solutions de  $C_{12}E_6$  sont représentés sur la figure 4.15. On constate cette fois que plus on entraîne le cadre rapidement hors de la solution, plus la longueur maximale du film avant rupture est grande. Ce résultat peut paraître contre-intuitif puisque nous avons vu que le temps de vie décroît lorsque  $v_{\text{platine}}$  augmente. Les valeurs maximales sont de l'ordre de la taille du cadre  $\sim 3$  cm ce qui est assez éloigné des ordres de grandeur du modèle de de Gennes.

Dans la suite de ce manuscrit nous parlerons uniquement de temps de vie plutôt

que de longueur maximale.

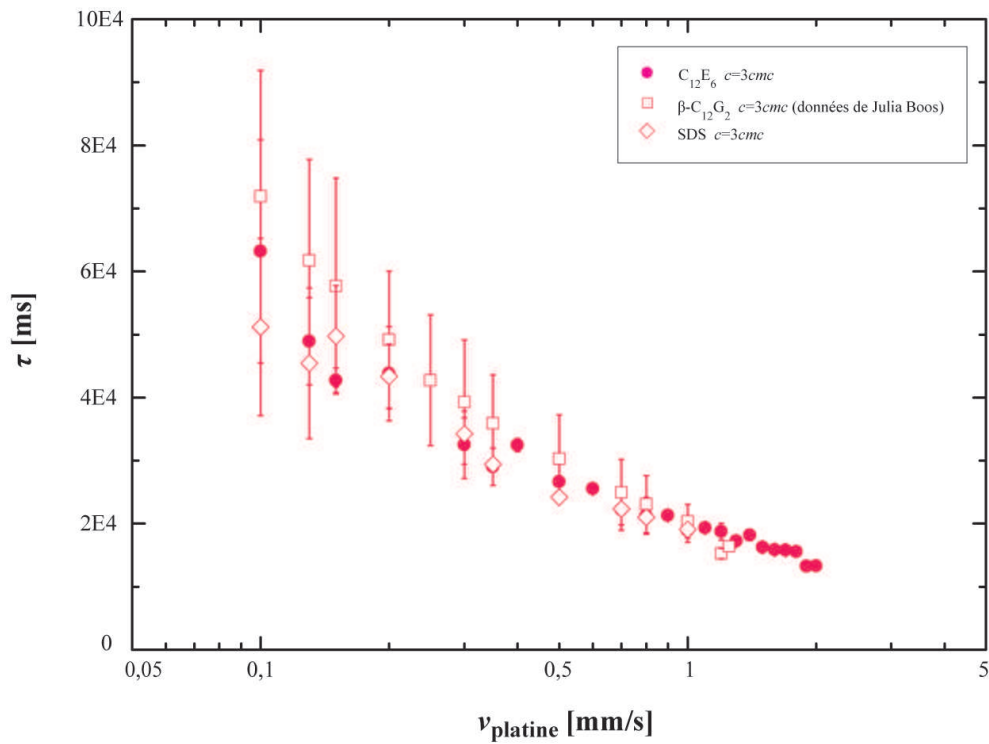


**FIGURE 4.15** – Longueur maximale  $l_{\text{max}}$  de films de  $C_{12}E_6$  à diverses concentrations en fonction de la vitesse de génération  $v_{\text{platine}}$ .  $l_{\text{max}}$  croît lorsque  $v_{\text{platine}}$  augmente, et aucune influence nette de la concentration n'est observée.

#### 4.5.1.3 Effet de la nature du tensioactif

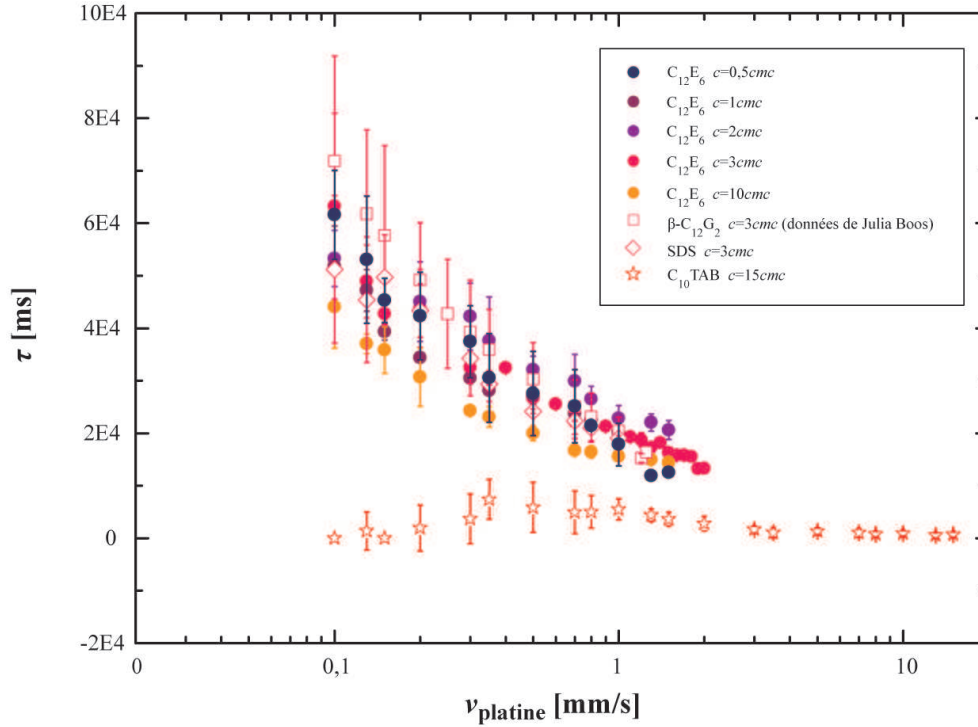
Nous avons dans un second temps varié le tensioactif à concentration donnée. La figure 4.16, montre le temps de vie en fonction de la vitesse de génération de film de  $C_{12}E_6$ , de  $\beta - C_{12}G_2$  et de SDS à  $c = 3 \text{ cmc}$ . Il est clair ici que le temps de vie est le même pour les 3 systèmes. Ainsi, le temps de vie de films entraînés dans le régime confiné semble indépendant de la nature et de la concentration en tensioactifs.

Ces résultats dépendant étonnamment peu de la physicochimie, nous avons décidé de regarder ce qu'il se passe en utilisant du dTAB à haute concentration. En effet, les travaux de Delacotte *et al.* montrent que, en configuration Landau Levich, l'épaisseur de film entraîné est très bien décrite par le modèle de liquide pur, et donc d'interfaces complètement fluides. Le dTAB très concentré permet donc d'atteindre le régime déconfiné. On attend donc un changement drastique dans le film de savon. En effet, si les interfaces sont fluides, il n'y a aucun moteur pour fabriquer le film. La figure 4.17 montre les temps de vie obtenus pour ce tensioactif aux parois mobiles comparés aux temps de vie obtenus pour les tensioactifs dans le régime confiné précédemment étudiés. Il est clair ici, que lorsque les interfaces sont mobiles le temps



**FIGURE 4.16** – Temps de vie  $\tau$  de films de  $C_{12}E_6$ , de  $\beta - C_{12}G_2$  et de SDS à  $c = 3 \text{ cmc}$  en fonction de la vitesse de génération  $v_{\text{platine}}$ . Les temps de vie sont les mêmes pour les trois tensioactifs.

de vie est très petit devant les temps de vie des tensioactifs aux parois rigides.

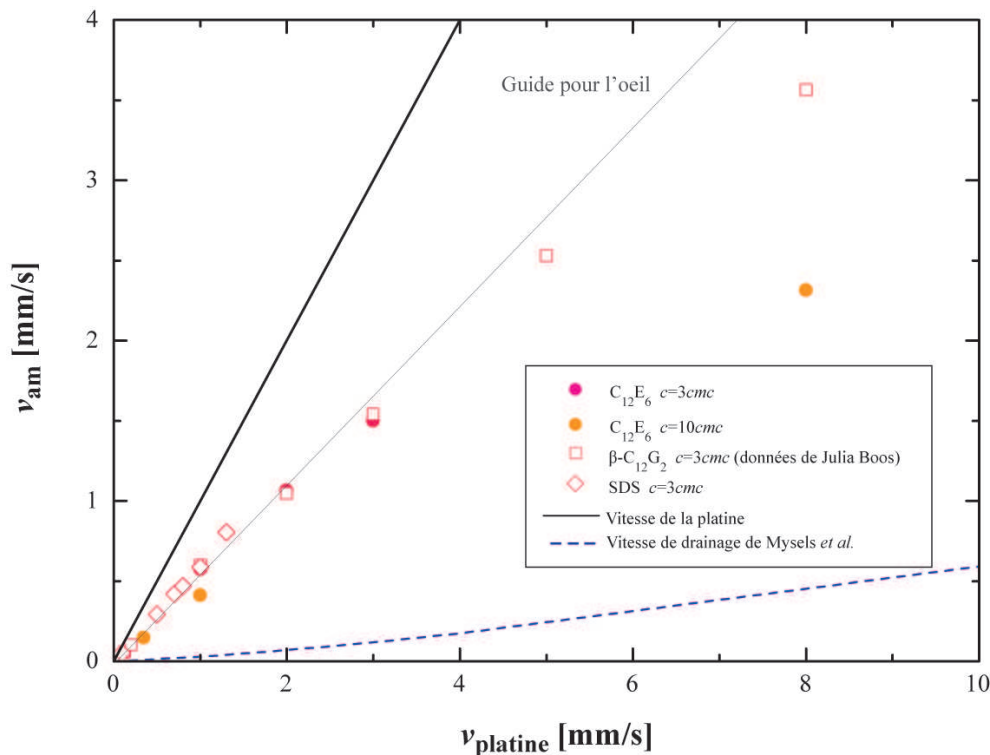


**FIGURE 4.17** – Temps de vie  $\tau$  de films de  $C_{12}E_6$ , de  $\beta - C_{12}G_2$  et de SDS (dont les interfaces sont rigides) et de dTAB (interface mobile) en fonction de la vitesse de génération  $v_{\text{platine}}$ . On voit que lorsque les interfaces sont mobiles le temps de vie est extrêmement faible, il est très difficile d’entraîner un film mince.

#### 4.5.2 Vitesse d’amincissement

Afin de comprendre pourquoi les temps de vie sont pratiquement tous les mêmes, nous avons regardé l’amincissement de la partie supérieure. En effet, on peut s’attendre à ce que plus ce drainage est rapide, plus le temps de vie est court. Comme on peut l’observer sur les figures 4.5, 4.6 et 4.7 la zone supérieure du film s’étend au cours de la génération. À l’aide du traitement des vidéos de la génération de ces films minces, nous avons mesuré la vitesse de croissance  $v_{\text{am}}$  de cette zone pendant la génération en fonction de la vitesse d’entraînement  $v_{\text{platine}}$ . Les résultats sont reportés sur la figure 4.18 pour des solutions de  $C_{12}E_6$  à  $c = 3 \text{ cmc}$  et  $c = 10 \text{ cmc}$ , de  $\beta - C_{12}G_2$  à  $c = 3 \text{ cmc}$  et de SDS à  $c = 3 \text{ cmc}$ . La vitesse de déplacement de la platine est représentée par la ligne noire. La ligne en pointillés bleus correspond à la vitesse de drainage d’un film mince de Mysels *et al.*. Il est important de noter que lorsque  $v_{\text{platine}} > 5 \text{ mm.s}^{-1}$ , il est difficile de déterminer avec exactitude  $v_{\text{am}}$ . En effet, le matériel optique à notre disposition ne nous a pas permis d’obtenir un compromis résolution-vitesse d’acquisition suffisant. Par ailleurs, à haute vitesse, les

films sont souvent très mobiles, ce qui corrobore la perte de rigidité due au déconfinement et rend plus difficile la définition propre de deux zones. Ainsi, quelques mesures ont été réalisées lorsque  $v_{\text{platine}} > 5 \text{ mm.s}^{-1}$ , mais doivent être regardées avec une incertitude d'au moins 20%.



**FIGURE 4.18** – Vitesses de croissance  $v_{am}$  de la zone supérieure de films entraînés à une vitesse  $v_{\text{platine}}$ . Les solutions concentrées à 3 cmc montrent la même vitesse de croissance, linéaire lorsque  $v_{\text{platine}} < 4 \text{ mm.s}^{-1}$ . Cette vitesse est plus faible que la vitesse d'entraînement mais plus élevée que la vitesse de drainage de Mysels *et al.*. On observe une vitesse plus lente à  $c = 10 \text{ cmc}$ .

Tout d'abord, nous remarquons que les valeurs obtenues avec les solutions à  $c = 3 \text{ cmc}$  se superposent. Les vitesses de croissance de la zone supérieure du film en fonction de la vitesse de génération du film sont linéaires pour  $v_{\text{platine}} \leq 4 \text{ mm.s}^{-1}$  et  $c = 3 \text{ cmc}$  et indépendantes du tensioactif. Ces vitesses sont également inférieures à la vitesse de la platine (ligne noire). Nous avons vu précédemment pour ces tensioactifs que lorsque  $\sigma > 2$ , le film est confiné et les interfaces sont parfaitement rigides. Nous savons d'autre part que l'écoulement dans le film va dépendre des conditions aux limites, c'est-à-dire de la viscoélasticité des interfaces. Ainsi lorsque  $\sigma > 2$ , l'épaisseur entraînée est l'épaisseur de Frankel quelle que soit le tensioactif, les interfaces sont rigides et la vitesse de croissance de la zone amincie est la même quelle que soit le tensioactif.

Par ailleurs, la vitesse mesurée est toujours bien supérieure à la vitesse de drai-

nage de Mysels *et al.*, ce qui est surprenant car ce modèle est obtenu dans le cas d'interfaces rigides. Ceci dit, le mécanisme est peut être complètement différent ici. En effet, il ne s'agit pas du drainage d'un film statique sous gravité mais du drainage d'un film pendant sa génération. Par ailleurs, il est envisageable que le drainage soit en partie dû à la succion capillaire dans le bord de Plateau en haut du film.

D'autre part, nous remarquons que le comportement de la solution de  $C_{12}E_6$  à  $c = 10$  cmc est différent. Lorsque  $v_{\text{platine}} > 1$  mm.s<sup>-1</sup>,  $v_{\text{am}}$  décroche de la courbe maîtresse. Ceci s'explique par le fait que le déconfinement à  $c = 10$  cmc est observé lorsque  $\sigma_{\text{tr}}^{10 \text{ cmc}} = 1,3$ , ce qui correspond à  $v_{\text{platine}} \simeq 1,5$  mm.s<sup>-1</sup>. Comme nous l'avons vu précédemment, au moment du déconfinement le cœur du film contient suffisamment de tensioactifs pour repeupler les interfaces, faisant chuter le module élastique. Les interfaces ne sont alors plus rigides ce qui change les conditions aux limites et donc l'écoulement entre ces interfaces. De la même manière la solution de  $\beta - C_{12}G_2$  à  $c = 3$  cmc voit la vitesse de croissance de la zone supérieure sortir de la courbe maîtresse lorsque  $v_{\text{platine}} > 5$  mm.s<sup>-1</sup>,  $v_{\text{am}}$ . Il est difficile de savoir si ce comportement est réel ou découle de l'incertitude de la mesure à haute vitesse. Cependant, la transition confinement-déconfinement est observée autour de 7mm.s<sup>-1</sup> pour cette solution, ce qui explique le changement de régime observé.

En conclusion, nous avons vu que dans le régime confiné les interfaces étaient rigides et que l'épaisseur de film entraîné était maximale et prédite par le modèle de Frankel pour les trois tensioactifs d'intérêt. Les films s'amincissent alors à la même vitesse. Ceci explique les résultats obtenus sur le temps de vie des films. En effet, nous pensons que le temps de vie du film dépend au premier ordre de la vitesse d'amincissement du film. Cet amincissement, dû à l'écoulement entre les parois du film dépend de la rigidité des interfaces. Dans le régime confiné, les interfaces sont rigides quelle que soit le tensioactif et sa concentration (au-dessus de la cmc), l'amincissement est donc le même et, par conséquent, le temps de vie aussi.

Par ailleurs, au moment de la perte du confinement, l'épaisseur du film sature car l'élasticité des interfaces change drastiquement, changeant ainsi l'écoulement dans le film. Au même moment, la vitesse d'expansion de la zone de drainage arrête d'augmenter linéairement avec la vitesse de la platine. Une signature sur le temps de vie du film est visible dans le cas du dTAB. En effet, le fait que la courbe obtenue en géométrie Landau Levich rejoigne la courbe attendue pour les interfaces fluides (voir figure 3.3) montre que le confinement a complètement disparu. On a alors un temps de vie drastiquement différent.

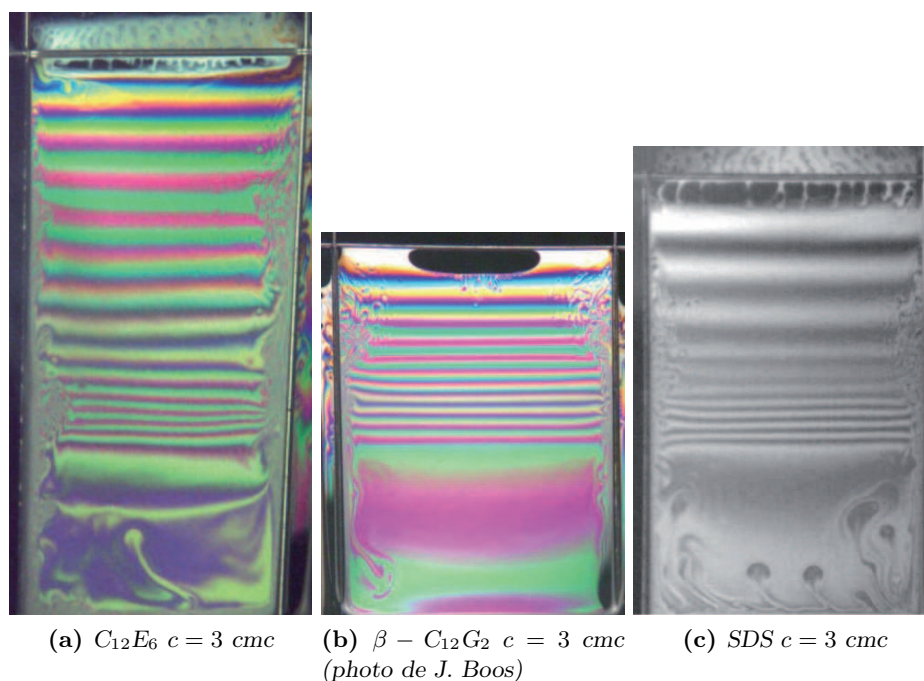
### 4.5.3 Film noir

L'observation des films pendant leur génération montre l'apparition d'un film noir en haut du film. On rappelle que les films noirs sont des films dont l'épaisseur est inférieure à la centaine de nanomètres d'où leur aspect noir. L'apparition d'un film noir n'est pas étonnante puisque nous savons que la zone supérieure du film s'amincit à mesure que l'on s'approche du haut du cadre. Il semblerait donc que le film s'amincisse jusqu'à l'apparition d'un film noir en haut, puis se rompe. Nous

avons vu que le temps de vie était le même pour les tensioactifs en régime confiné, qu'en est-il de la taille et de l'épaisseur de ce film noir et du mécanisme de rupture du film ?

#### 4.5.3.1 Longueur du film noir

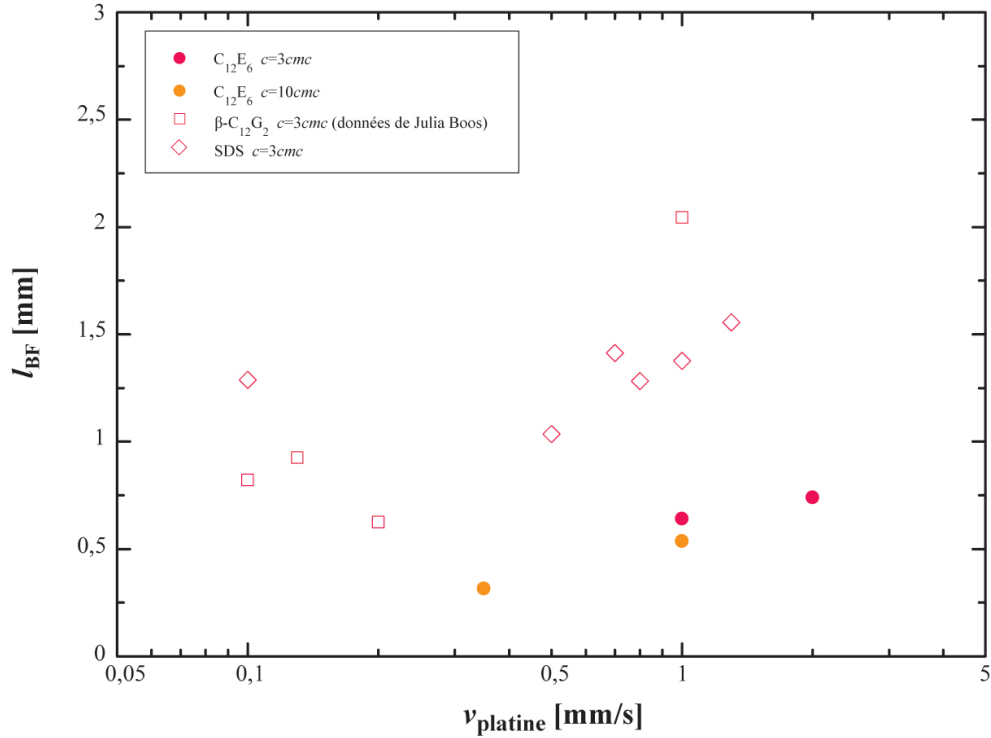
Nous avons tout d'abord observé l'apparition du film noir pour les différents tensioactifs d'intérêt dans le régime confiné. La figure 4.19 montre des photographies de ces films juste avant leur rupture. On remarque que la longueur du film noir est plus ou moins grande en fonction du tensioactif. En particulier, alors que le  $C_{12}E_6$  et le SDS montrent des films noirs assez petits, le  $\beta - C_{12}G_2$  montre un film noir beaucoup plus long (par longueur nous entendons l'étendue sur l'axe vertical).



**FIGURE 4.19** – Photographies couleurs et monochrome de films minces entraînés juste avant leur rupture. On remarque la présence d'un film noir en haut dont l'étendue dépend du tensioactif. (a)  $v = 1,5 \text{ mm.s}^{-1}$ , (b)  $v = 1 \text{ mm.s}^{-1}$ , (c)  $v = 1 \text{ mm.s}^{-1}$ .

Nous avons mesuré par traitement d'image la longueur exacte de ces films noirs pour des solutions de  $C_{12}E_6$  à  $c = 3 \text{ cmc}$  et  $c = 10 \text{ cmc}$ ,  $\beta - C_{12}G_2$  et SDS à  $c = 3 \text{ cmc}$  entraînés à différentes vitesses dans le régime confiné. La figure 4.20 montre que, quelle que soit la concentration, les films noirs pour la solution de  $C_{12}E_6$  sont bien plus petits que dans le cas du SDS et du  $\beta - C_{12}G_2$ . En particulier à  $v_{\text{platine}} = 1 \text{ mm.s}^{-1}$ , le  $\beta - C_{12}G_2$  a un film noir 3 fois plus grand que dans le cas du  $C_{12}E_6$  et 1,5 fois plus grand que dans le cas du SDS. Il semblerait donc que la taille du film noir dépende de la nature du tensioactif. Ainsi, un film noir de  $\beta - C_{12}G_2$  aurait plus de temps pour s'étendre pendant la génération car il serait

plus « résistant » à l'étirement généré par l'entraînement. Nous n'avons pas étudié plus en détail ces films noirs et il serait très intéressant par la suite de regarder leur temps de vie c'est-à-dire le temps entre leur apparition et la rupture du film.



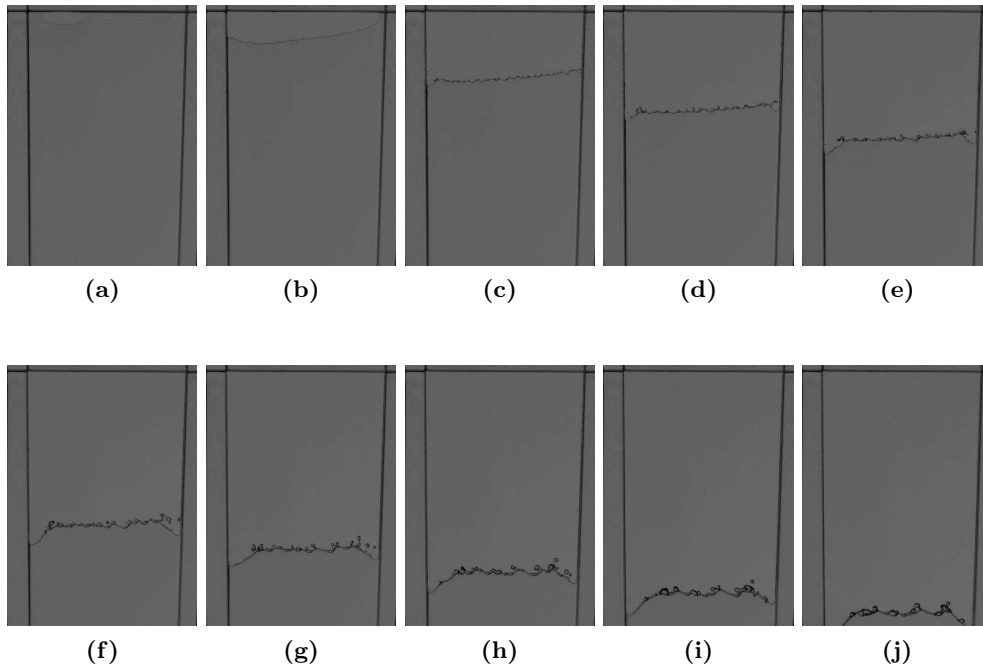
**FIGURE 4.20** – Longueur du film noir observé en haut de films minces juste avant leur rupture pour des solutions de  $C_{12}E_6$ ,  $\beta - C_{12}G_2$  et SDS.

#### 4.5.3.2 Épaisseur du film noir ou épaisseur de rupture

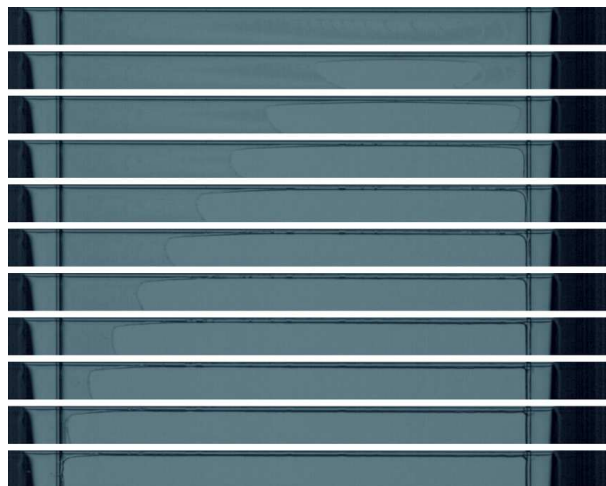
Nous avons étudié de plus près la rupture des films entraînés. Comme nous l'avons vu, celle-ci a lieu après l'apparition d'un film noir en haut du cadre. Une vidéo de caméra rapide montre que la rupture est initiée en haut du film comme le montre la figure 4.21. Si l'on y regarde de plus près, toujours à l'aide d'une caméra rapide, on observe l'ouverture d'un trou en haut, qui croît latéralement, comme le montre la figure 4.22. Nous pensons que ce trou apparaît spontanément dans le film noir, qui, de par sa faible épaisseur, est plus vulnérable aux sollicitations que le reste du film, plus épais.

Nous avons vu que la longueur du film noir dépend de la nature du tensioactif. Qu'en est-il de son épaisseur? Nous avons cherché à mesurer l'épaisseur au moment et à l'endroit où le trou apparaît. Pour cela, nous avons tout d'abord comparé la méthode de Sheludko présentée à la section 4.2.2.2 avec une méthode de détermination photographique. Les deux méthodes présentent des inconvénients. Pour déterminer l'épaisseur de rupture par la méthode de Scheludko, on fait l'hypothèse



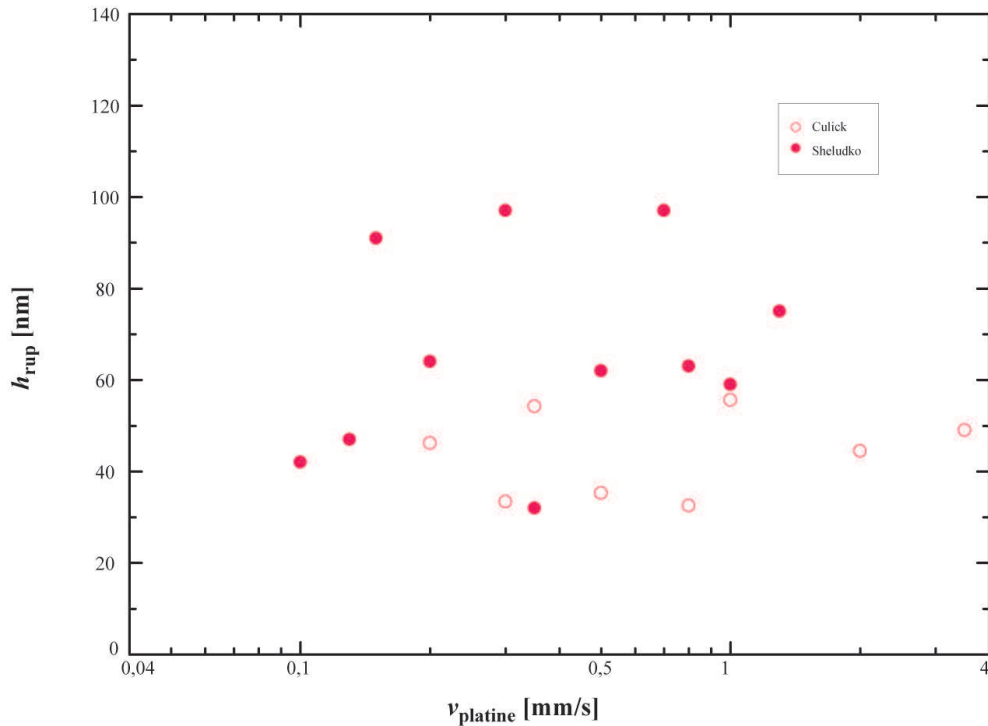


**FIGURE 4.21** – Photographies d'un film de  $C_{12}E_6$  pendant sa rupture. On remarque que celle-ci est initiée en haut du film.



**FIGURE 4.22** – Photographies du haut du film pendant sa rupture. On remarque l'ouverture latérale d'un trou, très proche du fil horizontal.

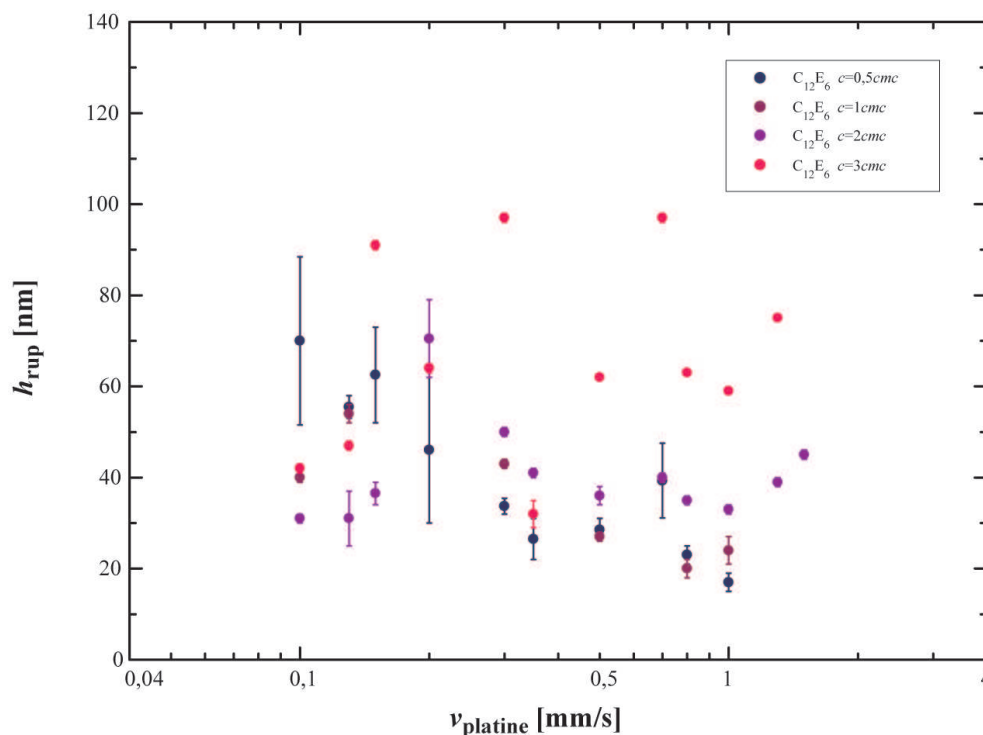
que le film noir est d'épaisseur homogène sur l'étendue du spot lumineux ( $200\mu\text{ m}$ ). Nous n'avons pas pu vérifier cette hypothèse, on voit même sur la figure 4.19, dans le cas du  $C_{12}E_6$  et du SDS, que le film noir est entrecoupé de zones blanches plus épaisses. La méthode photographique consiste à déterminer la vitesse d'ouverture du trou et à en déduire l'épaisseur à l'aide de la relation vitesse/épaisseur donnée par Culick (équation 3.31). Cette équation fait intervenir la tension de surface. Nous faisons donc l'hypothèse que la tension de surface dans le film noir est la même que la tension de surface de la solution à l'équilibre. Nous savons que cette hypothèse est fautive puisque l'existence du film repose sur l'existence d'un gradient vertical de tension de surface. Cette hypothèse nous fait obtenir une épaisseur au pire  $\sqrt{2}$  fois plus petite que l'épaisseur réelle. Les résultats sont présentés sur la figure 4.23 et montrent que les épaisseurs obtenues par la méthode photographique sont en moyenne deux fois plus faibles que les épaisseurs obtenues avec la méthode de Scheludko (ce qui peut être expliqué par l'erreur sur la tension de surface). Dans tous les cas, les deux méthodes donnent bien des épaisseurs qui correspondent aux épaisseurs typiques de films noirs communs. Par la suite, nous avons privilégié la méthode de Scheludko.



**FIGURE 4.23** – Épaisseur de rupture de film de  $C_{12}E_6$  à  $c = 3 \text{ cmc}$  mesurée à l'aide de la méthode de Scheludko et de la vitesse de Culick. Les épaisseurs obtenues avec le modèle de Culick sont plus faibles que celles obtenues avec la méthode de Scheludko. Les deux méthodes indiquent des films noirs communs.

La figure 4.24 montre les épaisseurs de rupture mesurées pour des solutions de

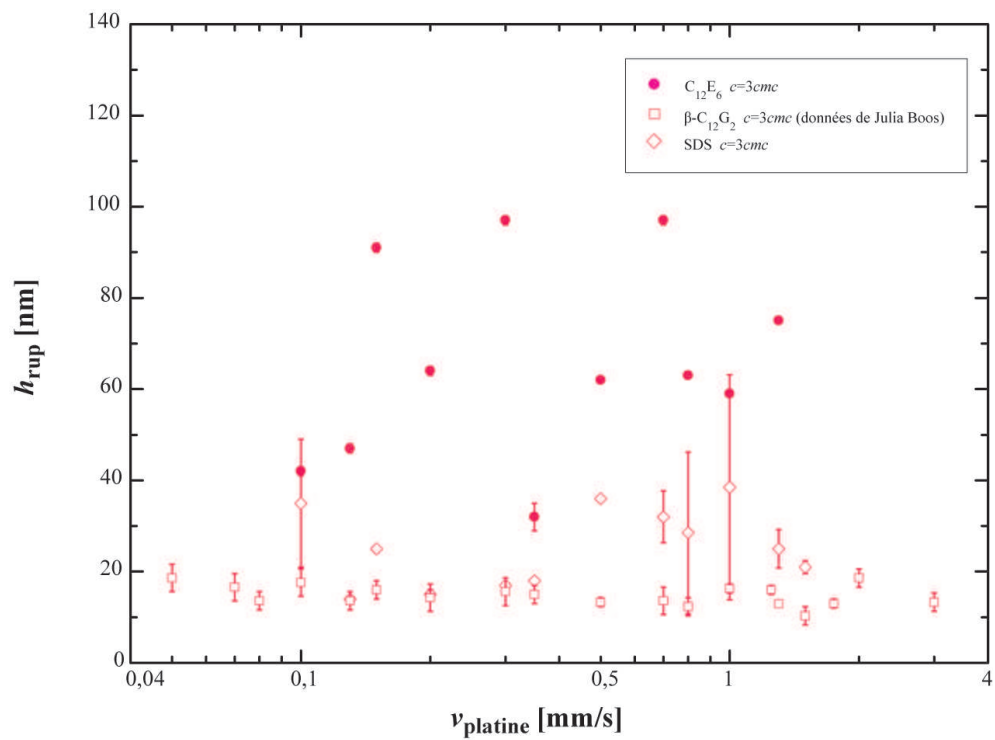
$C_{12}E_6$  à diverses concentrations en fonction de la vitesse d'entraînement. Les mesures ont été réalisées plusieurs fois et seules les valeurs moyennées sont tracées. La fibre optique se trouve toujours au centre du film (d'un point de vue horizontal). En moyenne, l'épaisseur de rupture semble être d'autant plus faible que la concentration de la solution est faible. Encore une fois, les épaisseurs de rupture correspondent à des films noirs communs et aucune tendance n'est observée avec la vitesse de génération des films.



**FIGURE 4.24** – Épaisseurs de rupture en fonction de la vitesse de génération obtenues grâce à la méthode de Scheludko pour des films de  $C_{12}E_6$  à diverses concentrations.

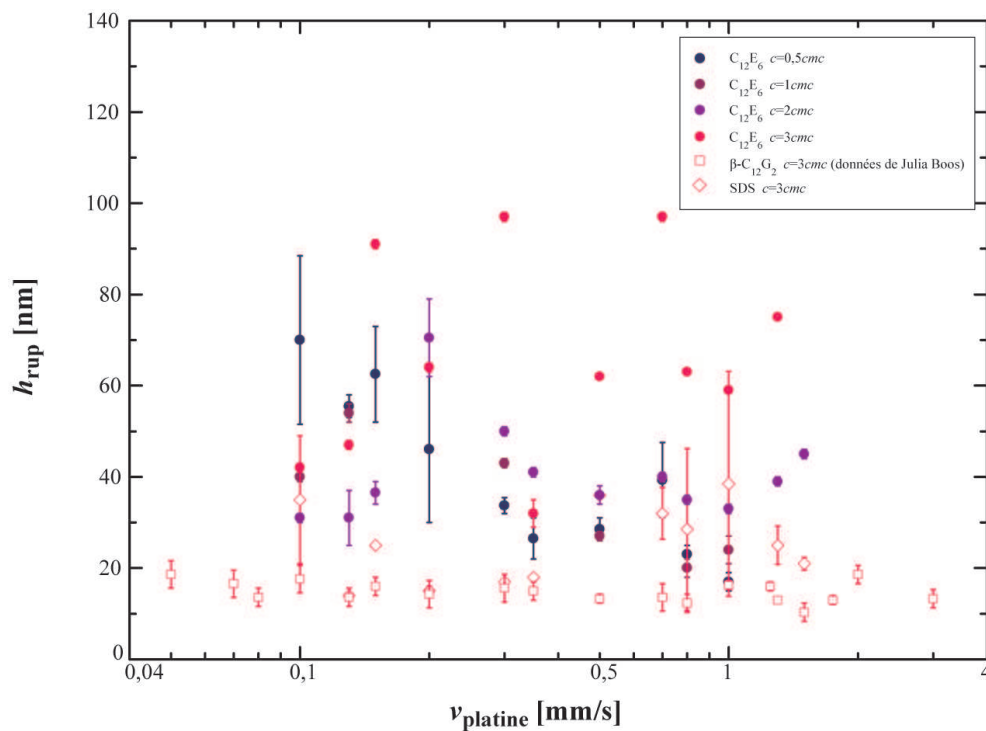
Nous avons également voulu connaître l'éventuelle influence de la nature du tensioactif sur l'épaisseur de rupture. La figure 4.25 montre les épaisseurs de rupture mesurées pour des films de  $C_{12}E_6$ ,  $\beta - C_{12}G_2$  et SDS à  $c = 3$  cmc. L'épaisseur du film noir avant rupture pour le  $\beta - C_{12}G_2$  est compris entre 10 et 20 nm et les mesures sont extrêmement peu dispersées. Le SDS présente des valeurs un peu plus dispersées et en moyenne supérieures à celles obtenues avec le  $\beta - C_{12}G_2$ . Enfin les épaisseurs de rupture des films de  $C_{12}E_6$  sont nettement plus dispersées et sont 4 à 5 fois plus élevées que pour le SDS et le  $\beta - C_{12}G_2$ .

Tous ces résultats peuvent être observés sur la figure 4.26. Il semble donc que l'épaisseur de rupture dans le cas du  $C_{12}E_6$  soit assez élevée et proche de la limite supérieure des films noirs (80 nm). Le film éclate donc très rapidement après l'apparition du film noir. Il semblerait que plus la concentration de la solution est faible, plus l'épaisseur est faible lorsque le film éclate. D'autre part, le SDS et le  $\beta - C_{12}G_2$



**FIGURE 4.25** – Épaisseurs de rupture en fonction de la vitesse de génération obtenues grâce à la méthode de Scheludko pour des films de  $C_{12}E_6$ ,  $\beta - C_{12}G_2$  et SDS à  $c = 3 \text{ cmc}$ .

montrent des épaisseurs beaucoup plus faibles, qui suggèrent que les films noirs obtenus avec ces deux tensioactifs sont beaucoup moins fragiles à une force latérale que les films de  $C_{12}E_6$ . Comme nous l'avons mentionné précédemment une bonne méthode pour vérifier cela serait la mesure du temps de vie de ces films noirs.



**FIGURE 4.26** – Épaisseurs de rupture en fonction de la vitesse de génération obtenues grâce à la méthode de Scheludko pour des films de  $C_{12}E_6$ ,  $\beta - C_{12}G_2$  et SDS.

## Conclusion

Nous nous sommes intéressés dans cette partie à la dynamique et à la stabilité de films entraînés. Tout d'abord nous avons vu que le modèle de Frankel semble bien décrire l'épaisseur de films minces entraînés bien que les résultats disponibles dans la littérature montrent une certaine dispersion autour du pré-facteur. Nous avons vu également que peu de résultats théoriques et expérimentaux existent concernant la stabilité de films minces pendant leur génération.

Notre étude nous a permis de mettre en évidence la présence de deux zones lorsqu'un film est entraîné verticalement hors d'une solution de tensioactif, une zone d'épaisseur homogène en bas du film et une zone qui s'amincit pendant la génération. Nous avons étudié ces deux zones distinctement.

Par ailleurs, nous avons montré l'existence de deux régimes dans la plage de vitesse d'entraînement étudiée. Un régime de confinement à bas  $Ca$  (et, donc, à faible épaisseur) et un régime à haut  $Ca$  pour lequel le confinement disparaît. Le volume du film se comporte comme un réservoir de tensioactifs pour le repeuplement des interfaces. Si le film est suffisamment épais, il contient de nombreux tensioactifs qui peuvent repeupler rapidement l'interface et supprimer les gradients Marangoni. Les interfaces ne sont alors plus rigides. Nous avons vu que la transition entre ces deux régimes apparaît autour de  $\sigma = 2$  et que, de ce fait, elle dépend de la nature du tensioactif et de sa concentration.

Dans le régime confiné nous avons observé :

- que la zone d'épaisseur homogène est bien décrite par le modèle de Frankel.
- que la vitesse d'amincissement de la zone supérieure du film ne dépend ni de la nature du tensioactif ni de sa concentration. En effet, on attend que cette vitesse dépende des conditions aux limites et celles-ci sont identiques quelle que soit la physico-chimie à condition que les interfaces soient rigides. Cette vitesse s'est avérée croître linéairement avec la vitesse d'entraînement, et être supérieure à la vitesse de drainage d'un film vertical à l'équilibre.
- que le temps de vie des films ne dépendait pas non plus de la physico-chimie. Il semble, en effet, dépendre, au premier ordre, de la vitesse d'amincissement de la zone supérieure. L'éclatement de ces films pendant leur génération n'est donc pas stochastique.

Dans le régime déconfiné, à haut  $Ca$  et grande épaisseur, on observe :

- que l'épaisseur sature. Un écart à la loi de Frankel est alors observé. La zone de Frankel est même parfois impossible à définir car il n'y a plus de zone d'épaisseur homogène et/ou stationnaire.
- que la vitesse d'amincissement de la zone supérieure du film diminue.
- que les interfaces deviennent de plus en plus mobiles (on observe de nombreuses recirculations).

Finalement, nous avons mis en évidence l'apparition d'un film noir en haut du

film juste avant sa rupture. Nous avons observé la nucléation systématique d'un unique trou dans ce film noir conduisant à la rupture du film pour tous les tensioactifs étudiés. La taille et l'épaisseur de ce film noir se sont avérées dépendre de la nature du tensioactif. Nous pensons que la résistance du film noir aux sollicitations mécaniques dues à l'entraînement du film dépend de la nature du tensioactif. La détermination précise du temps de vie de ce film noir, c'est-à-dire du temps entre son apparition et la nucléation d'un trou serait intéressante et permettrait peut-être d'expliquer les différences importantes que l'on observe dans la génération de mousses avec du  $C_{12}E_6$  ou du  $\beta - C_{12}G_2$  (voir figure 2.11).

## Bibliographie

- [1] E. A. ADELIZZI et S. M. TROIAN – « Interfacial slip in entrained soap films containing associating hydrosoluble polymer », *Langmuir* **20** (2004), p. 7482–7492. (Cité en pages 57, 58, 59, 62 et 82.)
- [2] S. BERG, E. A. ADELIZZI et S. M. TROIAN – « Experimental study of entrainment and drainage flows in microscale soap films », *Langmuir* **21** (2005), p. 3867–3876. (Cité en pages 56, 57, 58, 59 et 82.)
- [3] V. BERGERON – « Disjoining pressures and film stability of alkyltrimethylammonium bromide foam films », *Langmuir* **13** (1997), p. 3474–3482. (Cité en pages 20, 67 et 200.)
- [4] A.-L. BIANCE, A. DELBOS et O. PITOIS – « How topological rearrangements and liquid fraction control liquid foam stability », *Phys. Rev. Lett.* **106** (2011), p. 068301. (Cité en pages 22, 45 et 158.)
- [5] F. BRETHERTON – « The motion of long bubbles in tubes », *Journal of Fluid Mechanics* **10** (1961), p. 166–188. (Cité en page 52.)
- [6] R. BRUINSMA, J.-M. DI MEGLIO, D. QUÉRÉ et S. COHEN-ADDAD – « Formation of soap films from polymer solutions », *Langmuir* **8** (1992), p. 3161–3167. (Cité en pages 57, 58 et 82.)
- [7] I. CANTAT, S. COHEN-ADDAD, F. ELIAS et F. GRANER – *Les mousses : Structure et dynamique*, Échelles (Paris), Belin, 2010. (Cité en pages 6, 7, 10, 14, 15, 17, 20, 22, 24, 67, 113, 121, 122 et 124.)
- [8] V. CARRIER et A. COLIN – « Coalescence in draining foams », *Langmuir* **19** (2003), p. 4535–4538. (Cité en pages 20, 22, 45, 158 et 159.)
- [9] S. COHEN-ADDAD et J.-M. DI MEGLIO – « Stabilization of aqueous foam by hydrosoluble polymers. 2. role of polymer/surfactant interactions », *Langmuir* **10** (1994), p. 773–778. (Cité en pages 57, 58 et 82.)
- [10] J. COONS, P. HALLEY, S. MCGLASHAN et T.-C. T. – « A review of drainage and spontaneous rupture in free standing thin films with tangentially immobile interfaces », *Advances in Colloid and Interface Science* **105** (2003), p. 3 – 62. (Cité en page 67.)
- [11] F. CULICK – « Comments on a ruptured soap film », *Journal of Applied Physics* **31** (1960), p. 1128–1130. (Cité en page 66.)
- [12] L. DELACOTTE, J. ANND MONTEL, F. RESTAGNO, B. SCHEID, B. DOLLET, H. STONE, D. LANGEVIN et E. RIO – « Plate coating : Influence of concentrated surfactants on the film thickness », *Langmuir* **28** (2012), p. 3821–3830. (Cité en pages 52, 53, 85 et 88.)
- [13] D. A. EDWARDS, H. BRENNER et D. T. WASAN – *Interfacial transport processes and rheology*, Butterworth-Heinemann series in chemical engineering, Butterworth-Heinemann, 1991. (Cité en page 55.)



- [14] P. G. DE GENNES – « "young" soap films », *Langmuir* **17** (2001), p. 2416–2419. (Cit  en page 64.)
- [15] J. LAL et J.-M. DI MEGLIO – « Formation of soap films from insoluble surfactants », *Journal of Colloid and Interface Science* **164** (1994), p. 506 – 509. (Cit  en pages 57, 58 et 82.)
- [16] S. LIONTI-ADDAD et J.-M. DI MEGLIO – « Stabilization of aqueous foam by hydrosoluble polymers. 1. sodium dodecyl sulfate-poly(ethylene oxide) system », *Langmuir* **8** (1992), p. 324–327. (Cit  en pages 57, 58 et 82.)
- [17] E. LUCASSEN-REYNDERS – *Anionic surfactants : physical chemistry of surfactant action*, Surfactant science series, Marcel Dekker, 1981. (Cit  en pages 64 et 67.)
- [18] J. LYKLEMA, P. C. SCHOLTEN et K. J. MYSELS – « Flow in thin liquid films », *The Journal of Physical Chemistry* **69** (1965), p. 116–123. (Cit  en page 58.)
- [19] W. R. MCENTEE et K. J. MYSELS – « Bursting of soap films. i. an experimental study », *The Journal of Physical Chemistry* **73** (1969), p. 3018–3028. (Cit  en page 66.)
- [20] K. J. MYSELS et M. C. COX – « An experimental test of frankel’s law of film thickness », *Journal of Colloid Science* **17** (1962), no. 2, p. 136 – 145. (Cit  en pages 59 et 82.)
- [21] K. J. MYSELS, K. SHINODA et S. FRANKEL – *Soap films : studies of their thinning and a bibliography*, Lond. : Pergamon Press, 1959 (English). (Cit  en pages 54 et 63.)
- [22] E. A. VAN NIEROP, D. J. KEUPP et H. A. STONE – « Formation of free films of aqueous solutions of poly(ethylene oxide) : The influence of surfactant », *Europhysics Letters* **88** (2009), p. 66005. (Cit  en pages 59, 60 et 62.)
- [23] E. A. VAN NIEROP, B. SCHEID et H. A. STONE – « On the thickness of soap films : an alternative to frankel’s law », *Journal of Fluid Mechanics* **602** (2008), p. 119–127 (English). (Cit  en pages 55, 60, 61 et 62.)
- [24] — , « On the thickness of soap films : an alternative to frankel’s law », *Journal of Fluid Mechanics* **630** (2009), p. 443 (English). (Cit  en page 56.)
- [25] J. T. G. OVERBEEK – « Black soap films », *The Journal of Physical Chemistry* **64** (1960), p. 1178–1183. (Cit  en pages 50 et 55.)
- [26] D. QU ER  et A. DE RYCK – *Le mouillage dynamique des fibres*, Annales de physique, EDP Sciences, 1998. (Cit  en pages 50, 51, 52, 53 et 88.)
- [27] B. SCHEID, J. DELACOTTE, B. DOLLET, E. RIO, F. RESTAGNO, E. A. VAN NIEROP, I. CANTAT, D. LANGEVIN et H. STONE – « The role of surface rheology in liquid film formation », *European Physics Letters* **90** (2010), p. 24002. (Cit  en page 54.)
- [28] A. SHELUDKO – « Thin liquid films », *Advances in Colloid and Interface Science* **1** (1967), p. 391 – 464. (Cit  en page 74.)

- 
- [29] A. STOCCO, E. RIO, B. P. BINKS et D. LANGEVIN – « Aqueous foams stabilized solely by particles », *Soft Matter* **7** (2011), no. 4, p. 1260–1267 (English). (Cité en page 45.)
- [30] G. TAYLOR – « The dynamics of thin sheets of fluid. iii. disintegration of fluid sheets », *Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences* **253** (1959), p. 313–321. (Cité en page 66.)
- [31] S. T. TOBIN, A. J. MEAGHER, B. BULFIN, M. MOEBIUS et S. HUTZLER – « A public study of the lifetime distribution of soap films », *American Journal of Physics* **79** (2011), p. 819–824 (English). (Cité en page 65.)
- [32] A. VRIJ – « Light scattering by soap films », *Journal of Colloid Science* **19** (1964), p. 1 – 27. (Cité en page 67.)



Troisième partie

Le vieillissement de mousses  
bidimensionnelles



---

Nous avons vu dans la première partie de ce manuscrit que les mousses évoluent au cours du temps selon trois processus distincts mais interdépendants : le drainage, la coalescence et le mûrissement. Nous allons dans cette troisième partie, proposer une étude du vieillissement de mousses bidimensionnelles (2D) qui permettent de s'affranchir du drainage. Ceci rend possible l'étude de l'influence des paramètres physiques (taille de bulles, fraction liquide) et physico-chimiques (nature et concentration du tensioactif) sur la compétition entre la coalescence et le mûrissement. Nous ne ferons que survoler ce sujet afin de déterminer les paramètres adéquats pour décorrélérer coalescence et mûrissement, puis nous étudierons plus en détails ce dernier.

L'étude du mûrissement des mousses permet, en effet, d'une part d'obtenir des informations sur leur stabilité et leur temps de vie, et d'autre part d'avancer dans la compréhension de l'influence de la physico-chimie sur ce processus de déstabilisation. Le mûrissement est le transfert du gaz, qui remplit les bulles, au travers de leur parois. Une manière de le quantifier est de déterminer la perméabilité des films qui constituent les parois des bulles, au passage du gaz.

La perméabilité des films a été largement étudiée depuis les années 50, cependant les méthodes expérimentales disponibles sont assez limitées et présentent quelques inconvénients. On trouve tout d'abord dans la littérature de nombreuses mesures de la perméabilité au travers de films de savon unique ou encore au travers de l'interface d'une bulle unique. Rares sont les mesures de perméabilité effectuées directement dans des mousses. En effet, la complexité géométrique d'une mousse et son opacité, due à la diffusion et à la réflexion des multiples interfaces qui la composent, rendent difficile une étude de son évolution dans le temps. La diffusion multiple de la lumière permet de sonder les mousses, mais ne donne que des valeurs moyennes [9]. Il existe des méthodes optiques permettant de suivre l'évolution des bulles à la périphérie de la mousse, mais comment être sûr que leurs comportements reflètent le comportement interne de la mousse ? Enfin, la tomographie à rayon X offre la possibilité de reproduire l'évolution de la structure tridimensionnelle des mousses au cours du temps, cependant c'est une méthode lourde et peu accessible [9].

Nous allons donc ici présenter une méthode de mesure de la perméabilité dans des mousses bidimensionnelles qui se veut simple et rapide. En effet, nous verrons que les mousses 2D présentent l'intérêt d'avoir une structure simple, qui facilite leur observation et leur étude, qu'elles permettent de s'affranchir du drainage et dans certains cas de la coalescence comme nous l'avons mentionné plus haut, et enfin qu'elles n'ont pas *a priori* une évolution différente des mousses tridimensionnelles. Pour mener à bien notre étude, nous avons travaillé sur des mousses monodisperses désordonnées dont le mûrissement est déclenché par l'existence de défauts topologiques. En particulier, tout un champ d'étude concernant la transition entre mousse monodisperse et régime invariant d'échelle reste inexploré. Nous nous appuyerons sur l'étude de ce régime transitoire pour extraire une méthode quantitative de mesure du mûrissement grâce à la détermination de la perméabilité de la mousse.

Nous exposerons tout d'abord la structure de telles mousses, puis la théorie du

transfert de gaz dans ces mousses. Nous passerons en revue dans un second temps, les modèles qui existent dans la littérature sur la perméabilité des films de savon, les principales méthodes de mesure utilisées jusqu'alors et les résultats expérimentaux qui y sont attachés. Enfin nous éprouverons notre méthode, qui se base sur l'étude du régime transitoire du mûrissement dans les mousses 2D, d'une part sur des mousses numériques, puis sur des mousses expérimentales.

# État de l'art

## Sommaire

<b>5.1</b>	<b>La topologie des mousses 2D</b>	<b>115</b>
5.1.1	Structure d'une mousse 2D idéale	115
5.1.2	Structure 3D d'une mousse bidimensionnelle et influence de la fraction liquide	120
<b>5.2</b>	<b>Le mûrissement des mousses sèches 2D</b>	<b>122</b>
5.2.1	Loi de Von Neumann	122
5.2.2	Régime aux temps longs	123
<b>5.3</b>	<b>Théorie sur la perméabilité des films de savon</b>	<b>124</b>
5.3.1	Modèle du sandwich	124
5.3.2	Théorie de la diffusion simple	126
5.3.3	Théorie de la barrière d'énergie	127
5.3.4	Théorie des fluctuations de densité et de l'aire accessible	127
5.3.5	Théorie de la nucléation de trous	128
5.3.6	Théorie de la diffusion au travers de films verticaux	129
<b>5.4</b>	<b>Méthodes de mesure expérimentale de la perméabilité tirées de la littérature</b>	<b>130</b>
5.4.1	Méthode de la bulle diminuante de Princen et Mason	130
5.4.2	Méthode de la bulle diminuante	131
5.4.3	Diffusion aux travers de films dans un cylindre.	133
5.4.4	Mesure directe dans des mousses 3D.	135

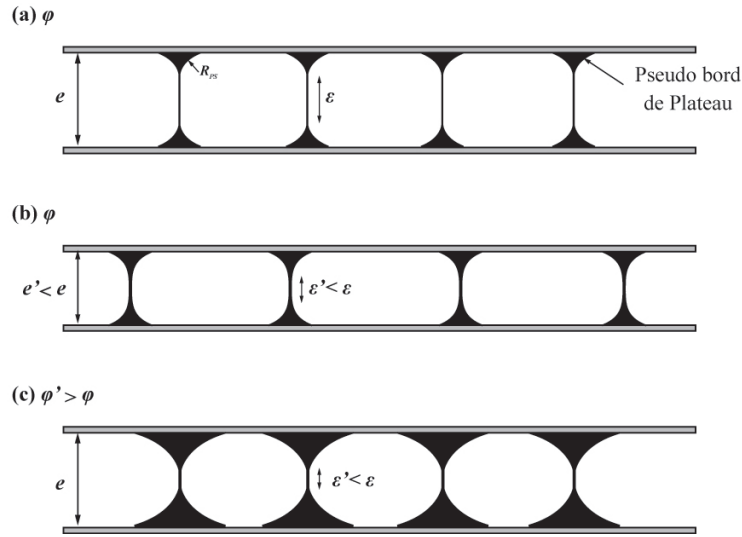
## 5.1 La topologie des mousses 2D

### 5.1.1 Structure d'une mousse 2D idéale

D'un point de vue théorique, une mousse bidimensionnelle (ou mousse 2D) est une monocouche de bulles s'étendant dans seulement deux des trois directions de l'espace. Ces bulles sont des polygones, dont les frontières sont des lignes d'épaisseur négligeable, qui vont diviser l'espace de manière optimale tout en respectant les lois d'équilibre décrites dans la partie I, que nous allons ici exposer à 2D.

On peut reproduire expérimentalement de telles mousses en utilisant une fraction liquide dans la gamme des mousses sèches. Ces mousses peuvent-être une monocouche de bulle à la surface d'une solution de tensioactifs, soit recouverte d'une





**FIGURE 5.1** – Schéma de l'évolution de la structure transverse d'une mousse 2D expérimentale en fonction de la distance  $e$  entre les plaques qui la contiennent (a) et (b) et de la fraction liquide  $\phi$  (a) et (c).

plaque solide transparente, soit au contact de l'air (radeau de bulles), ou encore une monocouche de bulles de diamètre moyen  $\langle D \rangle$ , emprisonnée entre deux plaques d'un solide transparent espacées d'une distance  $e$  avec  $\langle D \rangle > e$  (voir figure 5.1). La génération de telles mousses sera décrite dans la section 6.1.3.1.

Nous allons tout d'abord définir la structure théorique d'une mousse 2D idéale grâce aux lois d'équilibre. Nous verrons ensuite que les mousses 2D expérimentales sèches, bien qu'ayant une structure à trois dimensions, sont de bons modèles expérimentaux de ces mousses théoriques.

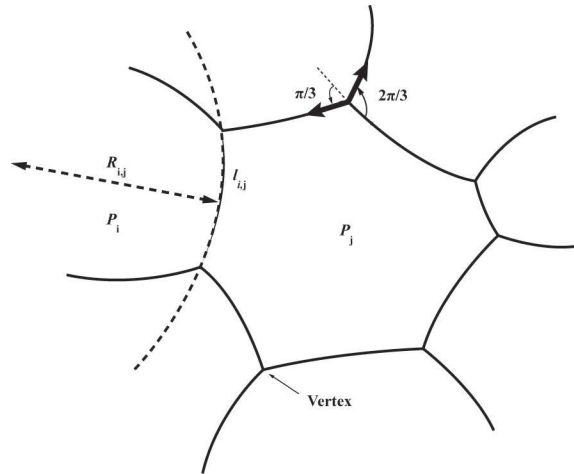
### Loi de Laplace à 2D

Comme nous l'avons vu au chapitre I, une interface à l'équilibre respecte la loi de Laplace. Cette loi tient compte à la fois de la différence de pression de part et d'autre de l'interface, qui tend à en augmenter la courbure, mais aussi de la tension interfaciale, qui tend à en diminuer l'aire.

Dans le cas bidimensionnel, les interfaces sont des lignes de rayon de courbure  $R$  et l'on parle de tension de ligne  $\gamma_l$  exprimée en Newton. Si l'on considère les bulles  $i$  et  $j$  de la figure 5.2, à 2D la loi de Laplace s'écrit :

$$P_i - P_j = \frac{2\gamma_l}{eR_{i,j}} \quad (5.1)$$

Ainsi, dans les mousses 2D, les lignes étant des arcs de cercle de courbure constante, il est facile de remarquer que le transfert de gaz, dont le moteur est la différence de pression entre les bulles, se fait des bulles de courbures concaves vers les bulles de courbures convexes.



**FIGURE 5.2** – Schéma d'une bulle bidimensionnelle  $i$  ayant sept voisines. Chaque ligne séparant deux bulles a une courbure constante. Les lignes se rencontrent par trois en un vertex. L'angle entre deux lignes est toujours égal à  $2\pi/3$ .

### Lois de Plateau à 2D

Nous avons également vu au chapitre I qu'en tout point d'une mousse sèche, les lois de Plateau sont respectées. Ces lois décrivent la structure d'équilibre adoptée par un ensemble de bulles dont l'aire des interfaces est localement minimisée. Dans une mousse bidimensionnelle, les deux premières lois de Plateau indiquent que les lignes qui séparent les bulles se coupent par 3 et forment entre elles un angle égal à  $2\pi/3$  (cf. figure 5.2).

Le problème de l'arbre de Steiner (nommé d'après le mathématicien suisse Jakob Steiner) constitue une démonstration mathématique de ces lois empiriques à 2D. Il s'agit d'un problème d'optimisation combinatoire illustré par la figure 5.3. Ce problème s'attache à résoudre la question suivante : quel arbre permet d'interconnecter les 4 sommets d'un rectangle de largeur  $a$  et de longueur  $b$  tout en minimisant la longueur totale des branches  $L$  ?

La solution est représentée par l'arbre (a) de la figure 5.3 avec  $a < b$  et  $0 \leq \delta \leq b$ . Le cas limite  $\delta = 0$  est illustré par l'arbre (b) de la figure 5.3. Les deux vertex trivalentes se joignent en un seul vertex tétravalent.

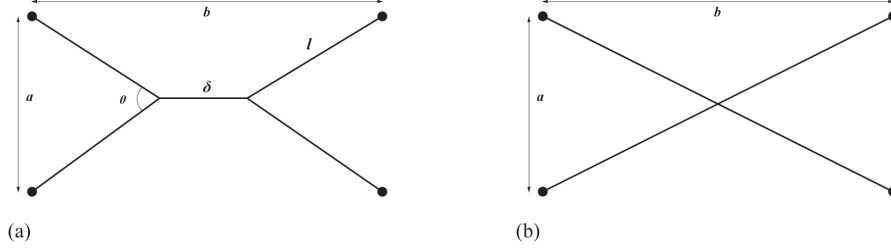
La longueur totale  $L$  des branches de l'arbre peut s'exprimer :

$$L = 4l + \delta \quad (5.2)$$

On sait par ailleurs que  $4l = 2\sqrt{a^2 + (b - \delta)^2}$  et si l'on injecte cette égalité dans l'équation 5.2 on obtient :

$$L = 2\sqrt{a^2 + (b - \delta)^2} + \delta \quad (5.3)$$

Cherchons le ou les extremum(s) de  $L$  en dérivant la fonction  $L(a, b, \delta)$  selon  $\delta$  dans l'intervalle  $0 \leq \delta \leq b$  :



**FIGURE 5.3** – (a) Schéma du problème d'optimisation combinatoire de l'arbre de Steiner. La solution stable est obtenue lorsque  $\delta = b - \frac{a}{\sqrt{3}}$  et  $\theta = \frac{2\pi}{3}$ . (b) Schéma d'un arbre au vertex tétravalent obtenu lorsque  $\delta = 0$  : solution métastable du problème de Steiner.

$$\left. \frac{\partial L}{\partial \delta} \right)_{a,b} = 1 - 2 \frac{(b - \delta)}{\sqrt{a^2 + (b - \delta)^2}} \quad (5.4)$$

Cette dérivée s'annule lorsque :

$$\delta = b - \frac{a}{\sqrt{3}} \quad (5.5)$$

On sait que cet extremum est un minimum car :

$$\left. \frac{\partial^2 L}{\partial \delta^2} \right)_{a,b,\delta=b-\frac{a}{\sqrt{3}}} = \frac{3\sqrt{3}}{4a} > 0 \quad (5.6)$$

et

$$\left. \frac{\partial L}{\partial \delta} \right)_{a,b,\delta=0} = 1 - 2 \frac{b}{\sqrt{a^2 + b^2}} > 0 \quad (5.7)$$

L'équation 5.7 montre également que l'arbre (b) de la figure 5.3 au vertex tétravalent, est une solution instable du problème de Steiner. En effet la fonction dérivée première de  $L$  décroît dans l'intervalle  $0 \leq \delta \leq b - \frac{a}{\sqrt{3}}$ .

Calculons maintenant l'angle  $\theta$  entre les branches de l'arbre solution. On sait que :

$$\cos(\theta) = \frac{b - \delta}{2l} \quad (5.8)$$

Ainsi lorsque  $\delta = b - \frac{a}{\sqrt{3}}$  on obtient  $\theta = \frac{2\pi}{3}$ .

En résumé, l'arbre optimal d'interconnexion des 4 sommets d'un rectangle de largeur  $a$  et de longueur  $b$  ( $b$  est donc le côté le plus long) est un arbre dont les vertex sont trivalents et dont les arêtes forment entre elles un angle de  $2\pi/3$ . Cet arbre est obtenu lorsque  $\delta = b - \frac{a}{\sqrt{3}}$ , avec  $\delta$  parallèle au côté le plus long du rectangle. En revanche les arbres aux vertex tétravalents sont métastables et évolueront vers une structure ayant des vertex trivalents.

Il est important de préciser que ce résultat mathématique peut s'appliquer aux mousses 2D étant donné que  $\gamma_1$  est identique en tout point de la mousse,

c'est-à-dire que les forces exercées par les lignes sur les vertex sont les mêmes partout.

### Structure idéale

Comme nous l'avons mentionné précédemment, les bulles d'une mousse sèche 2D vont partitionner l'espace. Le théorème d'Euler donne la relation qui lie le nombre total de bulles,  $N$ , le nombre total de films,  $N_{\text{films}}$  (côtés des bulles) et le nombre total de sommets,  $N_{\text{sommets}}$  (ou vertex) dans la mousse, à la caractéristique d'Euler  $\chi_{\text{Euler}}$ . Pour un système donné,  $\chi_{\text{Euler}}$  est indépendante de l'évolution de la mousse au cours du temps. Il s'agit d'un nombre entier qui dépend uniquement de l'espace dans lequel la mousse se trouve. Le théorème d'Euler s'écrit :

$$N - N_{\text{films}} + N_{\text{sommets}} = \chi_{\text{Euler}} \quad (5.9)$$

Cette relation est purement topologique et reste vraie lorsque  $N$ ,  $N_{\text{films}}$  et  $N_{\text{sommets}}$  varient. Pour une sphère  $\chi_{\text{Euler}} = 2$ , pour un tore ou un ruban de Möbius  $\chi_{\text{Euler}} = 0$  et dans le cas d'un plan (par exemple une monocouche infinie de bulles)  $\chi_{\text{Euler}} = 1$ .

Si l'on ne tient pas compte des bulles se trouvant aux bords de la mousse (et qui ont donc un de leurs côtés au contact d'une des parois du récipient), on peut écrire que :

$$\langle n \rangle \simeq \frac{2N_{\text{films}}}{N} \quad (5.10)$$

où  $\langle n \rangle$  est le nombre moyen de côtés des bulles.

En effet, chaque film est partagé entre deux bulles voisines. D'autre part, un film relie deux sommets et chaque sommet joint trois films (cf. section 5.1.1), d'où :

$$\frac{N_{\text{sommets}}}{2} = \frac{N_{\text{films}}}{3} \quad (5.11)$$

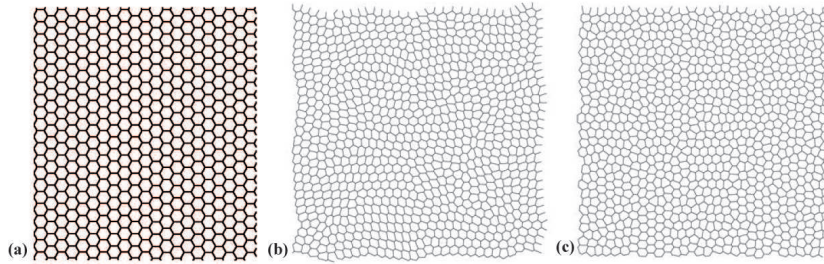
Ces deux dernières égalités combinées au théorème d'Euler 5.9 nous permettent d'exprimer  $\langle n \rangle$  :

$$\langle n \rangle = 6 \left( 1 - \frac{\chi_{\text{Euler}}}{N} \right) \quad (5.12)$$

Dans le cas d'un grand nombre de bulles  $N$  on a  $\chi_{\text{Euler}}/N \ll 1$ . Dès lors, les mousses sèches 2D ont une distribution de nombre moyen de côtés des bulles centrées sur 6 :

$$\langle n \rangle = 6 \quad (5.13)$$

Les lois d'équilibre combinées à l'équation 5.13 nous donnent la structure idéale d'une mousse 2D monodisperse ordonnée : un réseau d'hexagones (cf. figure 5.4). Dans une telle mousse, toutes les bulles ont la même pression (car toutes les bulles



**FIGURE 5.4** – Simulations numériques de mousses 2D monodisperses dans un torus, réalisées par Wiebke Drenckhan. (a) Réseau de bulles hexagonales. (b) Réseau ordonné de bulles à 4, 5, 6, 7 et 8 côtés. Les domaines sont séparés par des joints de grain. (c) Réseau désordonné de bulles à 4, 5, 6, 7 et 8 côtés.

ont le même rayon de courbure cf. équation 5.1) et le transfert de gaz ne peut être initié que par la présence d'un défaut (bulle non hexagonale).

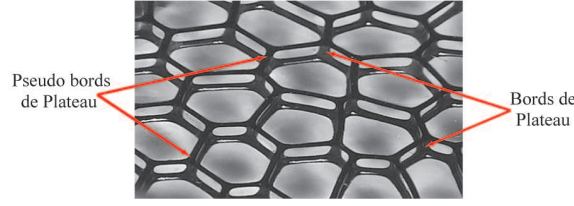
Il existe d'autres structures monodisperses ou non qui respectent les lois d'équilibre et l'équation 5.13 comme illustré sur la figure 5.4. Les bulles ne sont plus toutes des hexagones et le transfert de gaz a toujours lieu des bulles à courbure concave (statistiquement les quadrilatères et pentagones) vers les bulles à courbure convexe (statistiquement les heptagones et octogones).

### 5.1.2 Structure 3D d'une mousse bidimensionnelle et influence de la fraction liquide

Les mousses 2D expérimentales entre deux plaques de verre ont en réalité une structure tridimensionnelle, comme le montrent les figures 5.5 et 5.1 (a). En effet, les interfaces liquide-air qui séparent les bulles sont des films et non des lignes. Ces films se rencontrent par trois en formant des bords de Plateau (cf. section 1.1.3.1), portions de canaux perpendiculaires aux plaques.

Il existe également des films de mouillage qui sont les interfaces liquide-solide de contact entre les bulles et les parois de verre. Ces films de mouillage sont parallèles aux plaques et se raccordent aux films en formant des pseudos bords de Plateau (cf. figure 5.5 et figure 5.1). Lorsque l'on observe une mousse 2D expérimentale en vue de dessus, on observe en réalité une image du réseau des pseudos bords de Plateau obtenue par la déviation des rayons lumineux. On comprend donc d'une part, que l'épaisseur du réseau observé ne correspond pas à l'épaisseur des films séparant les bulles et d'autre part, qu'elle n'est qu'une fonction de l'épaisseur réelle des pseudos bords de Plateau qui dépend des conditions d'éclairage.

Comme nous l'avons mentionné dans la section 5.1.1 pour être de bons modèles des mousses 2D théoriques, les mousses 2D expérimentales doivent se trouver dans la gamme des mousses sèches. Intéressons nous de plus près à l'influence de la fraction liquide sur la structure 3D des mousses 2D en nous appuyant sur les travaux de Gay *et al.* [14]. Si l'on considère la géométrie transverse d'une mousse 2D (cf. figures



**FIGURE 5.5** – Photographie de biais d’une mousse 2D expérimentale de ferrofluide emprisonnée entre deux plaques de verre. On y observe la structure 3D, les bords de Plateau où se joignent les parois des bulles (interfaces liquide-air) ainsi que les pseudos bords de Plateau où se joignent les parois des bulles et les films de mouillage (interfaces liquide-solide) (cliché Eric Janiaud [9]).

5.1), on peut exprimer la hauteur  $\varepsilon$  des films en fonction du rayon de courbure  $R_{\text{PS}}$  des pseudos bords de Plateau et de la distance  $e$  entre les plaques :

$$\varepsilon = e - 2R_{\text{PS}} \quad (5.14)$$

Pour une fraction liquide donnée, la hauteur  $\varepsilon$  des films sera d’autant plus petite que la distance  $e$  entre les plaques sera faible comme illustré sur les figures 5.1 (a) et (b). D’autre part, le liquide est majoritairement contenu dans les bords de Plateau ainsi que dans les pseudos bords de Plateau. Ainsi, les rayons de courbure  $R_{\text{PS}}$  des pseudos bords de Plateau vont augmenter avec la fraction liquide  $\phi$ . Une augmentation de la fraction liquide à  $e$  fixée entraînera une diminution de  $\varepsilon$  comme le montre les figures 5.1 (a) et (c).

Il est possible d’exprimer le volume de liquide  $\Omega_l$  autour d’une bulle grâce à quelques approximations géométriques [14] :

$$\Omega_l \simeq \left(2 - \frac{\pi}{2}\right) \left(\frac{e - \varepsilon}{2}\right)^2 P + (2\sqrt{3} - \pi)R^2 e \quad (5.15)$$

Bien qu’on ne puisse pas, dans une mousse 2D contenues entre 2 plaques, mesurer expérimentalement la hauteur  $\varepsilon$  des films, il est possible de l’exprimer en fonction de  $\Omega_l$  en couplant les équations 5.14 et 5.15 :

$$\varepsilon \simeq e - 2\sqrt{\frac{\Omega_l - (2\sqrt{3} - \pi)R_{\text{BP}}^2 e}{\left(2 - \frac{\pi}{2}P_{\text{sq}}\right)}} \quad (5.16)$$

où  $P_{\text{sq}}$  est le périmètre d’une bulle. On sait également que, pour une mousse monodisperse, la fraction  $\phi$  de liquide peut s’exprimer, en fonction de  $\Omega_l$  et du volume  $\Omega$  d’une bulle :

$$\phi = \frac{\Omega_l}{\Omega + \Omega_l} \quad (5.17)$$

Tant que  $\varepsilon > 0$ , la structure en coupe de la mousse expérimentale (parallèlement aux plaques) pourra être modélisée par la structure théorique décrite précédemment.

Dès lors que  $\varepsilon = 0$ , les bulles ne seront plus en contact les unes avec les autres, elles seront sphériques. La mousse entrera donc dans la gamme des mousses humides et le modèle de structure 2D ne pourra plus être appliqué.

## 5.2 Le mûrissement des mousses sèches 2D

Comme nous l'avons vu au chapitre I, les mousses sont des systèmes métastables qui évoluent au cours du temps. L'un des processus d'évolution des mousses est le mûrissement, qui est une conséquence de la différence de pression entre les bulles voisines (cf. section 1.2.3). Nous allons décrire ici le mûrissement à 2D et comment il peut être modélisé.

### 5.2.1 Loi de Von Neumann

Nous savons que la concentration d'un gaz est proportionnelle à sa pression et qu'il existe une différence de pression entre bulles voisines dans une mousse. Dès lors, il existe un gradient de concentration en gaz d'une bulle à l'autre, qui va donner lieu à un flux diffusif entre les bulles bien décrit par la première loi de Fick [32, 9]. La variation du nombre de moles de gaz  $N_n^{\text{gaz}}$  d'une bulle à  $n$  côtés au cours du temps est proportionnelle à la somme des flux de gaz vers chacune de ses voisines. Ces flux dépendent de la taille de la zone d'échange, autrement dit l'aire  $\mathcal{A}_i$  des films entre les bulles. On écrit alors :

$$\frac{dN_n^{\text{gaz}}}{dt} = -\frac{\kappa}{R_{\text{GP}}T} \sum_{i=1}^n \mathcal{A}_i \Delta P_i \quad (5.18)$$

ici  $R_{\text{GP}}$  est la constante universelle des gaz parfaits et que  $T$  est la température de la mousse. Le coefficient de proportionnalité  $\kappa$  est appelé perméabilité et a la dimension d'une vitesse.

En utilisant l'équation des gaz parfaits on retrouve à 2D la loi de Von Neumann qui décrit la variation de l'aire  $A_n$  d'un polygone à  $n$  côtés [30, 29] :

$$\frac{dA_n}{dt} = -\kappa \frac{\varepsilon}{eP_n} \sum_{i=1}^n l_i (P_n - P_i) \quad (5.19)$$

avec  $P_n$  la pression dans la bulle considérée,  $P_i$  la pression dans la bulle voisine  $i$  et  $l_i$  la longueur de l'arête qui les sépare. On remarque que la distance entre les plaques  $e$  ainsi que la hauteur  $\varepsilon$  des films entre les bulles, interviennent dans l'équation. Dans le cas d'une mousse sèche, on aura  $R_{\text{PS}} \ll e$  et on considèrera que  $\varepsilon \simeq e$ . L'équation se simplifie alors et devient :

$$\frac{dA_n}{dt} = -\frac{\kappa}{P_n} \sum_{i=1}^n l_i (P_n - P_i) \quad (5.20)$$

En injectant l'équation 5.1 dans 5.19, on obtient :

$$\frac{dA_n}{dt} = -\kappa \frac{2\gamma_l}{eP_n} \sum_{i=1}^n \frac{l_i}{R_i} \quad (5.21)$$

Pour simplifier le membre de droite, on considère de nouveau la figure 5.2. Le rapport  $l_i/R_i$  correspond à l'angle parcouru lorsque l'on suit la ligne qui sépare le polygone  $n$  de son voisin  $i$ . D'autre part, lorsque l'on passe de l'arête  $i$  à l'arête de la voisine suivante, on tourne d'un angle de  $\pi/3$ . Si l'on parcourt ainsi le périmètre d'un polygone on aura tourné d'un angle de  $2\pi$  une fois revenu au point de départ. On peut donc écrire pour un polygone à  $n$  côtés :

$$\sum_{i=1}^n \frac{l_i}{R_i} + n \frac{\pi}{3} = 2\pi \quad (5.22)$$

Finalement, si l'on combine les équations 5.21 et 5.22, on obtient :

$$\frac{dA_n}{dt} = D_{\text{eff}}(n - 6) \quad (5.23)$$

avec  $D_{\text{eff}}$  une constante de diffusion effective (exprimée en  $\text{m}^2.\text{s}^{-1}$ ) qui s'écrit :

$$D_{\text{eff}} = \kappa \frac{2\pi}{3} \frac{\gamma_l}{eP_n} \quad (5.24)$$

L'équation de von Neumann indique que le mûrissement dans une mousse 2D dépend uniquement de la topologie de la mousse et de la nature et concentration du tensioactif. En effet, on remarque que :

$$\frac{dA_n}{dt} \begin{cases} < 0 & \text{si } n < 6 \\ = 0 & \text{si } n = 6 \\ > 0 & \text{si } n > 6 \end{cases}$$

Ainsi l'aire des bulles à 6 voisines reste constante tant qu'elles ne subissent pas de changement topologique et ce sont les bulles à moins de 6 voisines qui transfèrent leur gaz aux bulles à plus de 6 voisines. Ce résultat va permettre une étude simplifiée du mûrissement dans les mousses 2D comme nous allons le voir dans la suite de ce chapitre.

### 5.2.2 Régime aux temps longs

Les mousses 2D qui mûrissent vont donc tout d'abord évoluer suivant un régime transitoire durant lequel les bulles à  $n < 6$  côtés vont se vider à vitesse constante dans les bulles à  $n > 6$  côtés. Passé ce transitoire, un certain nombre de bulles va disparaître car elles se seront totalement vidées de leur gaz. À ce moment, le nombre total de bulles,  $N$ , va diminuer. Si la mousse se trouve dans un récipient fermé (cellule de Hele-Shaw) alors la fraction liquide  $\phi$  reste constante et l'aire moyenne des bulles  $\langle A \rangle$  va croître. Si on laisse la mousse mûrir suffisamment longtemps alors on atteint un régime stationnaire, la distribution des aires des bulles  $A_n/\langle A \rangle$  va



rester constante, et on aura  $\langle A \rangle \propto t$ . On appelle ce régime, régime de croissance auto-similaire [30, 32, 29, 9].

Duplat *et al* [12] ont mené une étude importante de l'évolution des mousses 2D monodisperses grâce à une expérience permettant d'atteindre un grand nombre de bulles : il s'agit d'un radeau de bulles qui avance à une vitesse  $V$ , ce qui permet d'avoir une corrélation entre la position des bulles et leur âge (voir figure 5.6). Un traitement de données adapté permet ainsi d'atteindre des informations sur de nombreuses bulles à un temps donné. Les auteurs montrent, dans le cas d'une mousse monodisperse, que la taille moyenne des bulles est proportionnelle à  $t^{3/2}$  et non à  $t$  comme c'est le cas avec les mousses polydisperses. Il est clair que ces mousses monodisperses mûrissent par les défauts, c'est à dire par les bulles qui ont un nombre de côtés différent de 6. Ainsi, dans le régime transitoire, le nombre de bulles à 6 côtés diminue pour donner naissance à une distribution de bulles plus large.

Le temps qu'une mousse met pour atteindre ce régime de croissance auto-similaire dépend de la topologie de la mousse. Il est particulièrement long lorsque la mousse est initialement monodisperse. Nous allons nous placer dans ce régime transitoire pour déterminer la perméabilité des films dans nos mousses 2D.

### 5.3 Théorie sur la perméabilité des films de savon

Dans cette partie, nous allons passer en revue les modèles théoriques sur la perméabilité des films de savon disponibles dans la littérature. Nous verrons que certains modèles s'intéressent au film dans sa globalité, quand d'autres se focalisent sur la monocouche de tensioactifs adsorbée à l'interface. Enfin nous verrons que la description de la diffusion de gaz au travers d'une monocouche de tensioactifs reste en partie incomprise.

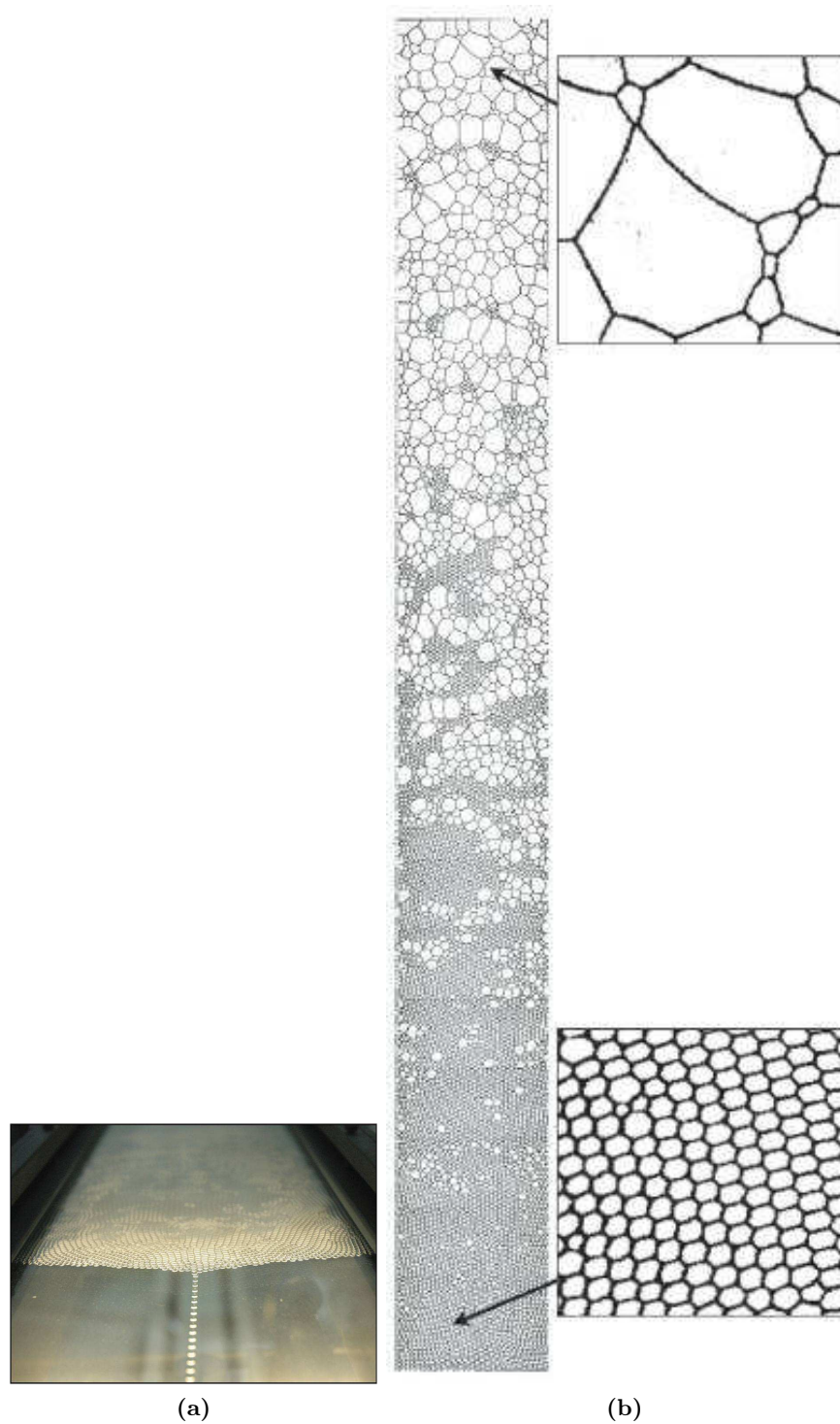
#### 5.3.1 Modèle du sandwich

Le modèle du sandwich tient son nom du fait qu'il ne considère pas seulement la monocouche de tensioactifs mais un film de savon entier. Ce film de savon est donc composé de deux monocouches de tensioactifs de part et d'autre d'une épaisseur de liquide  $h$  (cf. figure 5.7). Princen et Overbeek décomposent en 1967 la perméabilité  $\kappa$  du film en prenant en compte la contribution de la paroi liquide et la perméabilité  $\kappa_{ml}$  de chacune des monocouches [25] :

$$\kappa = \frac{DH}{h + 2\frac{D}{\kappa_{ml}}} \quad (5.25)$$

où  $D$  est le coefficient de diffusion du gaz dans le liquide,  $H$  est le coefficient de solubilité d'Ostwald ( $H$  correspond au volume de gaz qu'il est possible de dissoudre dans un certain volume de liquide, divisé par ce même volume de liquide.).

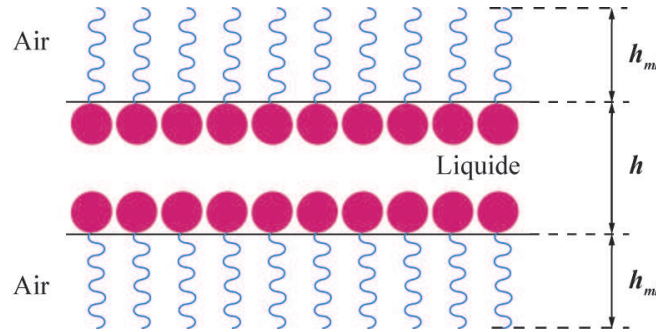
Ce modèle montre l'influence de l'épaisseur  $h$  de la paroi liquide sur  $\kappa$ . On obtient différents régimes selon que le film est fin ou épais :



**FIGURE 5.6** – Figures extraites de la référence [12] (a) Création d'un radeau de bulles monodisperses qui envahit un canal puis s'écoule le long de celui-ci. (b) Visualisation de l'évolution de la mousse au cours du temps (et de l'espace).

$$\kappa \begin{cases} = \frac{DH}{h} & \text{si } 2\frac{D}{\kappa_{ml}} \ll h \\ = \frac{H}{2}\kappa_{ml} & \text{si } 2\frac{D}{\kappa_{ml}} \gg h \end{cases}$$

Bien que ce modèle soit en bon accord avec les données expérimentales de Princen et Mason, les auteurs ne réalisent aucune mesure de l'épaisseur  $h$ . Ce modèle n'explique pas non plus l'influence du diamètre de collision des molécules de gaz sur la perméabilité observée par les auteurs [25] et montre des limites pour expliquer le comportement des films noirs de Newton.



**FIGURE 5.7** – Schéma moléculaire d'un film de savon selon le modèle du sandwich. Une épaisseur  $h$  de liquide est prise en sandwich entre deux monocouches de molécules de tensioactif, d'épaisseur  $h_{ml}$ . Dans les théories de la diffusion simple, de la barrière d'énergie, des fluctuations de densité et de l'aire accessible une seule interface air-liquide est considérée. La théorie de la nucléation de trous considère des films noirs de Newton pour lesquels  $h \ll h_{ml}$ .

### 5.3.2 Théorie de la diffusion simple

La théorie de la diffusion simple est la première approche de la compréhension de la perméabilité d'une monocouche de tensioactifs. Il est ici considéré que les molécules de gaz vont diffuser au travers de la monocouche, uniforme, selon la première loi de Fick (cf. équation 5.18). Dans ce cas, la perméabilité  $\kappa_{ml}$  de la monocouche dépend uniquement d'un coefficient de diffusion  $D_{ml}$  et de l'épaisseur  $h_{ml}$  de la monocouche (cf. figure 5.7) [7, 8] :

$$\kappa_{ml} = \frac{D_{ml}}{h_{ml}} \quad (5.26)$$

L'épaisseur  $h_{ml}$  d'une monocouche de tensioactifs est fonction de la nature de ceux-ci et peut s'exprimer :

$$h_{ml} = a_{ext} + b_{meth}(n_C - 1) \quad (5.27)$$

où  $a_{ext}$  est un coefficient qui rend compte à la fois de la taille de la tête hydrophile du tensioactif et du groupe méthyle de sa chaîne carbonée,  $b_{meth}$  est un coefficient

qui tient compte de la taille d'un groupe méthylène et  $n_C$  est le nombre de carbones de la chaîne carbonée.

Les équations 5.26 et 5.27 montrent que la perméabilité de la monocouche devrait être inversement proportionnelle à la taille de la chaîne carbonée du tensioactif. Cependant, il a été montré que  $\kappa_{ml}$  décroît exponentiellement lorsque  $n_C$  augmente [1], ce qui discrédite le modèle de diffusion simple dans la compréhension de la perméabilité des monocouches de tensioactifs. Enfin, les données expérimentales recueillies par Li *et al.* [20] sur des films smectiques montrent que la diffusion simple, décrite par l'équation 5.26 ne modélise bien que la perméabilité de film épais ( $\gg 10$  nm).

### 5.3.3 Théorie de la barrière d'énergie

La théorie de la barrière d'énergie est exposée pour la première fois par Langmuir et Langmuir en 1927 [19] et revue en 1955 par Archer et La Mer [1]. Elle suppose que la présence d'une monocouche de tensioactifs à la surface du film crée une barrière énergétique qui s'oppose aux passages des molécules de gaz. Pour pénétrer la monocouche, les molécules de gaz la « bombardent », s'ils parviennent à passer la barrière énergétique, un espace vide se forme alors dans la monocouche dans lequel ils vont pouvoir pénétrer. Une certaine fraction de molécules, dont l'énergie ne sera pas suffisante pour passer cette barrière, va être renvoyée dans la phase vapeur. La perméabilité  $\kappa_{ml}$  de la monocouche de tensioactifs s'exprime alors :

$$\kappa_{ml} = \nu \alpha_c \exp\left(\frac{-E}{R_{GPT}}\right) \quad (5.28)$$

où  $\alpha_c$  est le coefficient de condensation du gaz à la surface de l'eau pure, qui détermine la proportion de molécules de gaz qui va être renvoyée dans la phase vapeur, et  $\nu$  est une constante qui dépend de l'aire en coupe transversale des molécules de gaz. Enfin,  $E$  est l'énergie d'activation nécessaire à la création d'un trou dans la monocouche, qui va dépendre à la fois de la nature du tensioactif et de la nature des molécules de gaz. De ce fait, un grand nombre de paramètres doivent être pris en compte dans ce modèle, le rendant peu approprié pour décrire de manière générale la perméabilité des monocouches de tensioactifs [6].

### 5.3.4 Théorie des fluctuations de densité et de l'aire accessible

En 1970, Barnes met en lumière une lacune dans la théorie de la barrière d'énergie, également remarquée par Blank dès 1964 [3, 6]. Ils écrivent que la perméabilité dépend de la probabilité  $p$  des molécules de gaz de rencontrer un trou dont la taille est au moins aussi grande que ces molécules pour leur permettre de s'insérer dans la monocouche :

$$\kappa_{ml} = \alpha_v \sqrt{\left(\frac{2\pi M_g}{R_{GPT}}\right)} \left(\frac{p}{1-p}\right) \quad (5.29)$$

où  $\alpha_v$  est la fraction de molécules de gaz qui parviennent à pénétrer dans la monocouche et  $M_g$  la masse moléculaire du gaz considéré.

De cette observation découlent deux modèles : la théorie des fluctuations de densité et la théorie de l'aire accessible, que nous allons présenter dans cet ordre.

### La théorie des fluctuations de densité

Dans une monocouche de tensioactifs, un trou peut apparaître selon 3 mécanismes [6] : (i) L'assemblage des tensioactifs dans une monocouche laisse des espaces vides. (ii) La collision d'une molécule de gaz contre la monocouche peut générer une expansion de sa surface et donc des fluctuations de densité qui vont laisser apparaître des espaces libres. (iii) Les molécules de gaz qui frappent la monocouche peuvent avoir une énergie suffisante pour séparer les molécules de tensioactifs. Il est alors possible d'exprimer la probabilité  $p$  d'apparition d'un trou :

$$p = p_0 \exp \left( - \left( f A_{ml} - T \frac{d\gamma}{dt} \right) \frac{\Delta A_{ml}}{k_B T} \right) \quad (5.30)$$

où  $A_{ml}$  est l'aire de la monocouche,  $p_0$  est la probabilité qu'aucune molécule de gaz ne pénètre dans la monocouche et enfin  $f$  est une constante reliée à la compressibilité de la monocouche. Il s'avère que ce modèle sous-estime le nombre d'espaces libres suffisamment grands pour le passage des molécules de gaz [6].

### La théorie de l'aire accessible

Cette théorie considère qu'un trou dans la monocouche n'apparaît que lorsque l'empilement des tensioactifs présente des défauts spontanés [3, 2]. Dès lors, la somme de ces espaces vides est appelée l'aire accessible  $A_{ac}$  et la probabilité  $p$  de perméation des molécules de gaz s'écrit :

$$p = \frac{A_{ac}}{A_{ml}} \quad (5.31)$$

Les auteurs proposent également deux modèles de structure de la monocouche dont le premier permet d'obtenir des résultats en bon accord avec les données expérimentales excepté à haute concentration en tensioactif [3]. D'autre part, ce modèle ne tient pas compte ni des interactions entre molécules de tensioactifs ni de l'effet de la longueur de leur chaîne carbonée sur la perméabilité bien que des données expérimentales en montrent l'évidente dépendance [19].

#### 5.3.5 Théorie de la nucléation de trous

La théorie de la nucléation de trous fut d'abord proposé par Kashchiev et Exerowa pour expliquer la rupture de films noir de Newton [16, 15] avant d'être appliquée à l'étude de la perméabilité des films noir de Newton, qui sont considérés comme une bicouche de tensioactifs [22, 18]. Celle-ci n'a plus lieu d'être pour des films plus

épais où une certaine épaisseur de liquide existe entre les deux monocouches de tensioactifs.

Il existe dans la bicouche de tensioactifs des vacances moléculaires susceptibles de s'agréger pour former des trous. La perméabilité  $\kappa$  est alors définie comme la somme de la perméabilité  $\kappa_0$  de la bicouche qui ne contient pas de trou et de la somme des contributions des trous composés de  $\iota$  vacances moléculaires, avec  $\iota$  un nombre entier positif. On écrit donc que :

$$\kappa = \kappa_0 + \sum_{\iota=1}^{\infty} a_{\iota} \left(\frac{1}{c}\right)^{\iota} \quad (5.32)$$

où  $c$  est la concentration en tensioactif dans la solution et on exprime  $a_{\iota}$  comme :

$$a_{\iota} = \left(\frac{A_{\text{eff}}}{A_{\text{mon}} h_{\text{bc}}}\right)^{\iota} D_{\iota} c_{\text{mon}}^{\iota} \exp\left(\frac{-P_{\iota}}{k_{\text{B}} T}\right) \quad (5.33)$$

où  $A_{\text{eff}}$  est l'aire effective d'une vacance moléculaire,  $A_{\text{mon}}$  est l'aire occupée par une molécule de tensioactif dans la monocouche,  $h_{\text{bc}}$  est l'épaisseur du film constitué par la bicouche,  $D_{\iota}$  est le coefficient de diffusion du gaz dans la bicouche contenant  $\iota$  vacances,  $c_{\text{mon}}$  est la concentration en monomère dans la solution et  $P_{\iota}$  est l'énergie libre totale d'un trou contenant  $\iota$  vacances moléculaires.

On remarque que lorsque  $c$  croît, le travail nécessaire à la formation d'un trou dans la bicouche croît également. Le nombre  $\iota$  de vacances va donc diminuer, diminuant ainsi la perméabilité. Ceci jusqu'à une certaine concentration seuil  $c_t$ , à partir de laquelle on aura  $\kappa = \kappa_0$ . De la même manière lorsque  $c > \text{cmc}$ , la densité de surface en tensioactif va rester constante, le nombre de vacances  $\iota$  ne diminuera plus et  $\kappa$  n'évoluera plus avec  $c$ . Enfin si  $c_t < \text{cmc}$  alors pour  $c > \text{cmc}$ ,  $\kappa = \kappa_0$ . En résumé :

$$\kappa \begin{cases} = \kappa_0 + \sum_{\iota=1}^{\infty} a_{\iota} \left(\frac{1}{c}\right)^{\iota} & \text{si } c < c_t \\ = \kappa_0 & \text{si } c \geq c_t \\ = \text{constante} & \text{si } c \geq \text{cmc} \\ = \kappa_0 & \text{si } c \geq \text{cmc et } c_t < \text{cmc} \end{cases}$$

Les valeurs de perméabilité expérimentales obtenues par Nedyalkov *et al.* pour du SDS grâce à l'équation 5.42 sont en parfait accord avec l'équation 5.32 pour  $\iota=3$  [22]. Cependant les auteurs ne concluent rien sur le mécanisme directeur de la perméabilité  $\kappa_0$ .

### 5.3.6 Théorie de la diffusion au travers de films verticaux

Nguyen *et al.* proposent en 2008 une méthode de mesure expérimentale de la perméabilité effective  $\kappa_{\text{eff}}$  d'un « chapelet » de  $n_f$  films de savon verticaux se trouvant dans un cylindre de longueur  $L$  (cf. section 5.4.3) [24]. Ils proposent également un modèle attaché à cette étude expérimentale en s'appuyant sur la première loi de Fick (cf. 5.18) et le modèle du sandwich (cf. section 5.3.1 et figure 5.7) :

$$\kappa_{\text{eff}} = \frac{D\kappa_f}{\kappa_f(L - n_f h) + n_f H D} \quad (5.34)$$

où  $\kappa_f$  est la perméabilité d'un seul film de savon, qui est fonction de la perméabilité  $\kappa_{\text{ml}}$  de la monocouche de tensioactifs et de la perméabilité  $\kappa_l$  du liquide entre les deux monocouches :

$$\kappa_f = \frac{\kappa_{\text{ml}}\kappa_l}{2\kappa_l + \kappa_{\text{ml}}} \quad (5.35)$$

Les auteurs généralisent leur modèle en ne considérant plus qu'une seule des interfaces d'un film unique. Ils définissent alors la perméabilité  $\kappa$  de l'interface en se basant sur la théorie cinétique des gaz :

$$\kappa = \left(1 - \Theta^{\frac{1}{\vartheta-2\Theta}}\right)^2 F e^{\frac{-E_v}{R_{\text{GP}}T}} + \left(\Theta^{\frac{1}{\vartheta-2\Theta}}\right) F e^{\frac{-E_o}{R_{\text{GP}}T}} \quad (5.36)$$

avec

$$F = \frac{H}{\sqrt{2\pi M_g R_{\text{GP}}T}} \quad (5.37)$$

où  $E_v$  et  $E_o$  sont respectivement les énergies d'activation pour la pénétration par une molécule de gaz d'un site vide et d'un site occupé de l'interface.  $\Theta$  correspond à l'aire effective fractionnaire d'un site occupé et  $\vartheta$  est un coefficient qui prend en compte la variation de l'aire effective d'une molécule de tensioactif au cours du transfert de gaz. Les auteurs ont réalisé une étude expérimentale pour vérifier leur modèle, leurs résultats seront présentés dans la section 5.4.3 et sont disponibles sur la figure 5.9b. Ce modèle est capable d'expliquer les effets de la physico-chimie sur la perméabilité.

Les modèles présentés ici ne permettent pas de prédire facilement la perméabilité des films dans une mousse car ils font intervenir un nombre important de paramètres. Disposer de méthodes expérimentales simples pour mesurer la perméabilité de films dans des mousses à physico-chimie variés devient alors nécessaire pour avancer dans la compréhension de l'influence de la physico-chimie sur le mûrissement.

## 5.4 Méthodes de mesure expérimentale de la perméabilité tirées de la littérature

Nous résumerons ici les méthodes expérimentales de mesure de la perméabilité disponibles dans la littérature.

### 5.4.1 Méthode de la bulle diminuante de Princen et Mason

En 1965, Princen et Mason [25] revisitent la méthode de mesure de la perméabilité proposée par Brown *et al.* en 1953 [7, 8]. Une solution de tensioactif, de physico-chimie bien contrôlée, est enfermée dans une enceinte thermostatée. Du gaz

circule dans cette enceinte pendant au moins 40 heures avant l'expérience pour assurer la saturation de la solution. Au début de l'expérience une bulle est formée à la surface du liquide (cf. figure 5.8) et on la laisse drainer de sorte que le film qui constitue la paroi de la bulle atteigne son épaisseur d'équilibre. La bulle, convenablement éclairée, est alors prise en photo transversalement à intervalle régulier alors que son volume décroît. L'évolution des longueurs  $2x_c$  et  $h_{\text{cap}}$  au cours du temps est extraite par analyse d'image.

Ils montrent que l'on peut exprimer la perméabilité  $\kappa$  du film comme :

$$\kappa = -\frac{d\beta_0}{dt} \frac{\bar{P} - P_L}{4\rho g\alpha} \quad (5.38)$$

où  $\rho$  est la densité du liquide,  $P_L$  est la pression de vapeur du liquide,  $\bar{P}$  est la pression à l'intérieur de la bulle. Le facteur sans dimension  $\alpha$  s'exprime en fonction de la hauteur de la bulle  $h_{\text{cap}}$  et du rayon  $r$  qu'aurait une sphère parfaite de même volume que la bulle :

$$\alpha = \frac{h_{\text{cap}}}{r} \quad (5.39)$$

Le paramètre adimensionné  $Bo$ , appelé Nombre de Bond, représente le rapport entre forces gravitationnelles et tension de surface  $\gamma$ . Il permet de caractériser la forme de la bulle, il s'exprime :

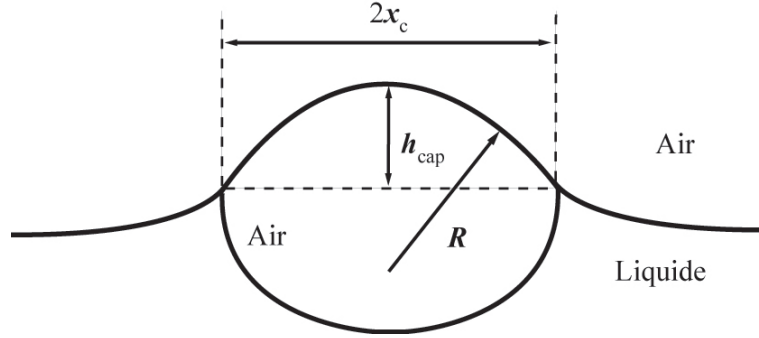
$$Bo = \frac{\rho g r^2}{\gamma} \quad (5.40)$$

Grâce à cette méthode, les auteurs mesurent, entre autre, la perméabilité de films d'héxadécyltriméthyle ammonium bromide (CTAB) pour divers gaz tels que l'argon, l'azote et l'air. Leurs résultats, exposés dans le tableau III de la référence [25], montrent que la perméabilité des films dépend de la nature du gaz utilisé, ils obtiennent des perméabilités proches pour l'air et l'azote et une perméabilité plus élevée des films de CTAB à l'argon.

#### 5.4.2 Méthode de la bulle diminuante

En 1988, Nedyalkov *et al.* développent une nouvelle méthode de mesure de la perméabilité, appelée « diminishing bubble method » ou méthode de la bulle diminuante [22]. De la même manière que dans l'expérience de Princen et Mason, une bulle est formée à la surface d'une solution de tensioactifs se trouvant dans une enceinte thermostatée. Les mêmes précautions de saturation de la solution en gaz et de l'atmosphère en vapeur d'eau sont prises. La solution est contenue dans un récipient en Téflon, à l'exception du fond qui est constitué d'une plaque de verre au travers de laquelle un microscope et une caméra réalisent des clichés, en lumière réfléchie, de la bulle, à intervalle régulier au cours de l'expérience. L'interface air-liquide-air au sommet de la bulle est un film noir qui est également observé, en lumière réfléchie, par un microscope et une caméra se trouvant cette fois au dessus de l'enceinte.





**FIGURE 5.8** – Schéma de l'expérience de Princen et Mason. Une bulle est formée à la surface d'une solution de tensioactif. Le transfert de gaz a lieu de l'intérieur de la bulle vers l'extérieur au travers de la paroi de la bulle. Les longueurs  $2x_c$  et  $h_{cap}$  vont donc décroître à mesure que la bulle va se vider.

Un traitement d'image permet d'extraire l'évolution du rayon  $R_b$  de la bulle et du périmètre  $r$  du film noir au cours du temps, c'est-à-dire pendant la diminution du volume de la bulle causée par le transfert de gaz.

Les auteurs font l'hypothèse que  $r/R_b \simeq \sin(2\theta)$ , où  $\theta$  est l'angle de contact entre le film noir et la surface du liquide, ce qui est vrai lorsque  $50 < \theta < 125 \mu\text{m}$ . Ils introduisent alors le paramètre  $f(\theta)$  qui dépendra uniquement de la physico-chimie de la solution d'intérêt et qui s'exprime :

$$f(\theta) = \left( 1 - \sqrt{1 - \frac{\sin(2\theta)^2}{4 \cos^2(\theta)}} \right) 2 \cos^2(\theta) \quad (5.41)$$

Contrairement à Princen et Mason, les auteurs ne tiennent pas compte de la déformation de la bulle. Ils calculent alors la perméabilité  $\kappa$  comme suit :

$$\kappa = a \frac{P_{\text{atm}}}{2\gamma f(\theta)} \quad (5.42)$$

où,

$$a = \frac{R_{b,t=0}^2 - R_{b,t}^2 - 2b(R_{b,t} - R_{b,t=0})}{2t} \quad (5.43)$$

et,

$$b = \frac{4\gamma P_{\text{atm}}}{3} \quad (5.44)$$

avec  $\gamma$  la tension de surface de la solution de tensioactifs à l'équilibre,  $P_{\text{atm}}$  la pression atmosphérique,  $t$  la durée de l'expérience et  $R_{b,t=0}$  et  $R_{b,t}$  respectivement le rayon de la bulle au début et à la fin de l'expérience.

Les auteurs mesurent grâce à cette méthode la perméabilité de films de SDS à diverses concentrations (les solutions contiennent du NaCl). Leurs résultats indiquent

que la perméabilité est constante quelle que soit la concentration tant que  $c \geq \text{cmc}$ . Les valeurs de perméabilité mesurées peuvent être consultées sur la figure 5.9a.

En 2011, Ramanathan *et al.* [26], mesurent grâce à cette méthode la perméabilité de film de SDS (les solutions contiennent également du NaCl) à différents gaz. Leurs résultats sont du même ordre de grandeur que les résultats de Nedyalkov *et al.* [23] obtenus avec du SDS ainsi que ceux de Princen *et al.* [25] obtenus avec du CTAB. Par ailleurs, ils montrent le même comportement, c'est-à-dire que les perméabilités pour l'air et l'azote sont proches, mais inférieures aux perméabilités obtenues avec l'argon. Les auteurs expliquent cette différence en comparant les valeurs de solubilités dans l'eau de l'argon et de l'azote mais aussi leur coefficient de diffusion ainsi que leur taille. Les valeurs peuvent être consultées sur la figure 5.9c.

Bien que les deux gaz aient des coefficients de diffusion très proches, la solubilité de l'argon dans l'eau est bien supérieure à celle de l'azote ce qui va en faveur d'une meilleure perméabilité dans le cas de l'azote pour des films épais. Par ailleurs, d'après les auteurs c'est la taille de la molécule qui est importante. La molécule d'argon occupe moins d'espace que la molécule d'azote, elle est donc susceptible de pénétrer la couche de tensioactif plus facilement que l'azote, d'où une perméabilité plus grande.

### 5.4.3 Diffusion aux travers de films dans un cylindre.

Nguyen *et al.* proposent en 2008 une méthode de mesure expérimentale de la perméabilité effective  $\kappa_{\text{eff}}$  d'un « chapelet » de  $n_f$  films de savon verticaux se trouvant dans un cylindre de longueur  $L$  (cf. section 5.4.3) [24]. Un film est formé à l'extrémité d'un tube de diamètre interne 2,5 mm. Ce film est déplacé jusqu'à une position déterminée grâce à un léger soufflement. La procédure est répétée pour le nombre désiré de films. L'expérience commence lorsque les films ont atteint leur épaisseur d'équilibre comme montré sur la figure 5.10. Les deux extrémités du tube sont connectées perpendiculairement à deux cylindres identiques dans lesquels s'écoulent de l'argon et de l'azote à débit constant. L'argon entre dans le tube, est diffusé au travers des  $n_f$  films et s'écoule ensuite dans le cylindre où s'écoule déjà de l'azote. Un spectromètre de masse permet de mesurer le flux d'Argon dans le flux total :

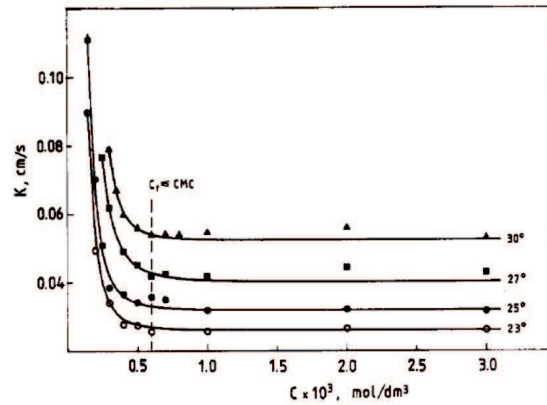
$$N(L, t) = AD_e \left. \frac{\partial C(x, t)}{\partial x} \right)_{x=L} \quad (5.45)$$

où  $A$  est l'aire des films,  $D_e$  est le coefficient de diffusion effectif de l'argon au travers des  $n_f$  films et  $C(x, t)$  la concentration en argon à une position  $x$  au temps  $t$ . Ils définissent alors la perméabilité  $\kappa_{\text{eff}}$  des  $n_f$  films :

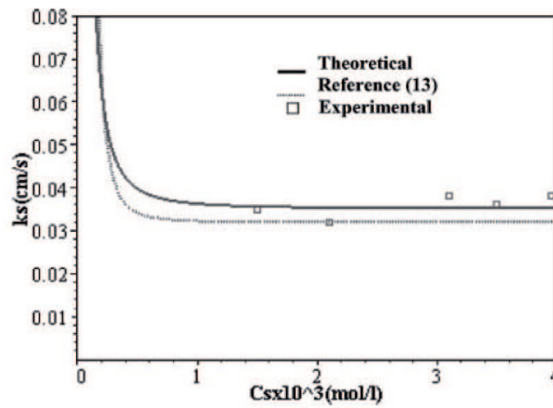
$$\kappa_{\text{eff}} = \frac{D_e}{L} \quad (5.46)$$

Les données expérimentales collectées par cette méthode s'avèrent être en bon accord avec celles obtenues par la méthode de la bulle diminuante.

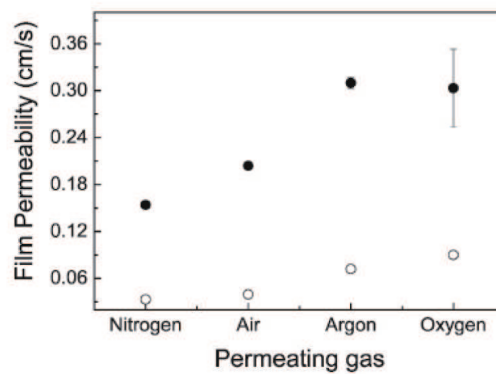
Les auteurs mesurent la perméabilité à l'argon de films de SDS de différentes concentrations, qu'ils comparent aux valeurs obtenues en 1992 par Nedyalkov *et al.*.



(a) Figure extraite de la référence [23].

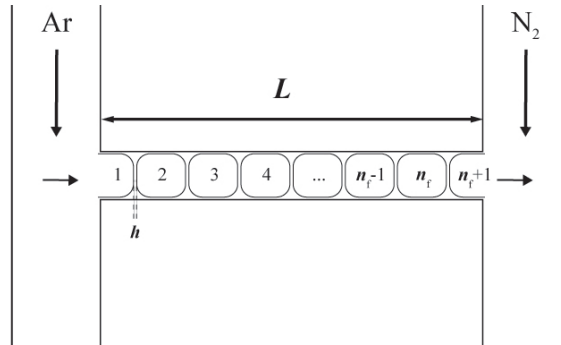


(b) Figure extraite de la référence [24].



(c) Figure extraite de la référence [26].

**FIGURE 5.9** – Données de perméabilités extraites de la littérature. (a) Coefficients de perméabilité de films de SDS et NaCl en fonction de la concentration en tensioactifs à différentes températures. Les lignes sont les courbes théoriques obtenues avec l'équation 5.32. (b) Coefficients de perméabilité de films de SDS à l'argon en fonction de la concentration en tensioactifs. Les lignes en trait plein et pointillés sont respectivement les courbes théoriques obtenues avec les équations 5.36 et 5.32. (c) Coefficient de perméabilité de films noirs communs (disques noirs) et de films noirs de Newton (disques blancs) de SDS à différents gaz.



**FIGURE 5.10** – Schéma du montage expérimental de la diffusion d'Argon au travers de  $n_f$  films verticaux se trouvant dans un tube de longueur  $L$ .

Ils trouvent des résultats très proches et montrent également qu'au dessus de la cmc la perméabilité ne change plus. Leurs résultats qui peuvent être consultés sur la figure 5.9b sont en bon accord avec le modèle proposé par les auteurs et décrit à la section 5.3.6.

#### 5.4.4 Mesure directe dans des mousses 3D.

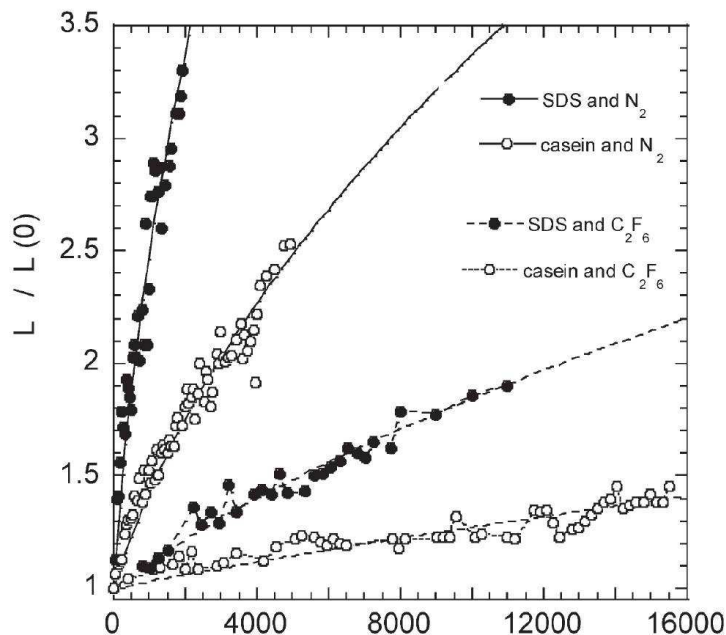
Comme nous l'avons vu à la section 1.2.1, une mousse évolue par drainage ce qui a pour conséquence de générer un gradient vertical de la fraction liquide dans la mousse. En haut la mousse est sèche et en bas elle est humide. Dès lors, il est difficile d'étudier le mûrissement dans des mousses 3D car un paramètre varie dans l'espace et dans le temps : la fraction liquide. En 2005, Saint-Jalmes *et al.* [28] proposent une méthode permettant de garder la fraction liquide homogène et stationnaire dans une mousse 3D afin d'étudier le mûrissement. Le mélange turbulent de la solution de tensioactifs et du gaz permet la génération d'une mousse dont le diamètre moyen des bulles est  $\langle d \rangle \simeq 120 \mu\text{m}$ . Après un temps  $\tau$ , la cellule est retournée de sorte à inverser la direction de drainage. L'objectif est d'obtenir une fraction liquide homogène et stationnaire au centre de la cellule durant un temps assez long pour étudier le mûrissement. Les paramètres ajustables pour se faire sont le temps  $\tau$  entre chaque rotation de la cellule ainsi que la taille de la cellule. Les auteurs utilisent une cellule transparente en plexiglas de largeur 12,5 cm, de longueur 40 cm et d'épaisseur interne 2,5 cm. La valeur du temps  $\tau$  varie de 20 à 200 secondes en fonction de la nature et de la concentration du tensioactif utilisé mais aussi de la nature du gaz.

La vitesse de drainage dans une mousse dépend du diamètre moyen des bulles. La valeur initiale de  $\langle d \rangle$  est donc importante pour contrôler le drainage mais pas seulement car elle va changer au cours du temps à cause du mûrissement. Ainsi la valeur de  $\tau$  est susceptible d'être ajustée au cours de l'expérience pour maintenir la fraction de liquide homogène et stationnaire au centre de la mousse.

Il est possible de suivre l'évolution de  $\langle d \rangle$  au cours du mûrissement par transmission lumineuse. En effet, l'intensité  $I_{tr}$  dépend directement de  $\langle d \rangle$  et

d'une manière plus complexe de la fraction liquide. Ainsi, un côté de la cellule est éclairé de manière homogène par une lumière blanche et un capteur CCD permet de collecter de l'autre côté de la cellule la lumière transmise au travers de la mousse.

Les résultats expérimentaux obtenus par les auteurs sont disponibles sur la figure 5.11. Une expression du type  $\langle d \rangle \simeq \langle d_0 \rangle \sqrt{1 + t/\tau}$  permet de déterminer le coefficient de diffusion effectif  $D_{\text{eff}}$  à partir de l'équation 1.26. Précisons que le  $\text{C}_2\text{F}_6$  est un gaz dont la diffusion dans l'eau est très lente, nous attendons donc que les mousses de  $\text{C}_2\text{F}_6$  mûrissent plus lentement que les mousses d'azote. C'est effectivement ce que l'on voit sur les résultats obtenus par Saint-Jalmes *et al.*. La nature du gaz est donc un paramètre important dans l'étude de la perméabilité des films.



**FIGURE 5.11** – Figure extraite de la référence [27]. Évolution de la taille moyenne relative des bords de Plateau dans des mousses qui mûrissent au cours du temps. Pour chaque système une modélisation des données permet le calcul du temps caractéristique  $\tau$  (cf. équation 1.26.)

En 2011, Tcholakova *et al.* [31] proposent une nouvelle méthode de mesure de la perméabilité *in situ* des films d'une mousse. Ils génèrent une mousse à l'aide d'une seringue de contenance 10 mL équipée d'une aiguille de diamètre interne 2,5 mm. Tout d'abord, 1 mL de la solution de tensioactif suivi de 0,3 mL d'hexafluoroéthane ( $\text{C}_2\text{F}_6$ ) puis de 8,7 mL d'air sont aspirés à l'aide de l'aiguille, produisant une mousse dans la seringue. Le diamètre moyen des bulles est alors réduit à l'aide d'un cycle d'éjections et d'aspirations ( $0,1 \leq \langle d \rangle \leq 0,2$  mm)[11]. La mousse est ensuite déposée dans une boîte de Petri de profondeur 3 mm recouverte d'un prisme optique. Le tout se trouve dans une enceinte thermostatée à  $T = 20$  °C pendant la durée de

l'expérience.

Les auteurs utilisent la méthode de Garrett et al. [21] pour déterminer la distribution de taille des bulles de la mousse au cours du temps. Une caméra équipée d'un objectif grossissant à longue distance de travail est axée sur une certaine partie de la mousse en contact avec le prisme optique et prend des clichés des bulles pendant 1 heure. Ces images sont traitées numériquement pour extraire la distribution des aires en projection  $A_{\text{pr}}$  des bulles en contact avec le prisme. Dès lors, la taille des bulles peut s'écrire :

$$R_B = \sqrt{\frac{A_{\text{pr}}}{\pi}} \quad (5.47)$$

Grâce à cette technique, les auteurs enregistrent l'évolution de la distribution de taille des bulles dans la mousse pendant le mûrissement. Ils s'assurent par ailleurs, en observant les images, que la mousse ne se déstabilise pas par coalescence pendant l'expérience. Ils expriment alors la variation de rayon  $r_i$  d'une bulle  $i$  au cours du mûrissement en fonction de la perméabilité  $\kappa$  de la mousse [31] en se basant sur des modèles théorique du transitoire, la première loi de Fick [31] et le modèle du sandwich (cf. section 5.3.1) :

$$\frac{dr_i}{dt} = -\kappa \frac{S_f}{S_0} \frac{\gamma}{P_{\text{atm}}} \left( \frac{\phi}{1-\phi} \tilde{P}_{\text{OSM}}(\phi) + 2 \frac{S}{S_0} \right) \left( \frac{1}{r_i} - \frac{1}{r_{21}} \right) \quad (5.48)$$

où  $S$ ,  $S_0$  et  $S_f$  sont respectivement l'aire totale des bulles déformées, l'aire totale des bulles non déformées et l'aire totale des films dans la mousse,  $r_{21}$  est le rayon moyen des bulles.  $\tilde{P}_{\text{OSM}}$  correspond à la pression à l'intérieur d'une bulle de rayon  $r_{21}$ , c'est-à-dire que c'est la pression d'une bulle qui ne mûrit pas dans la mousse. Étant donné que  $r_{21}$  varie au cours du temps, un cycle d'itérations permet de prédire l'évolution de la distribution de tailles de bulle au cours du temps et d'en déduire la perméabilité  $\kappa$ .

Les auteurs mesurent des perméabilités à l'air pour divers tensioactifs, qu'ils comparent à des valeurs mesurées par ailleurs grâce à la méthode de la bulle diminuante. Les valeurs des deux méthodes sont en bon accord ce qui valide leur nouvelle méthode de mesure de la perméabilité *in situ* des film d'une mousse.

Les modèles, méthodes et résultats présentés ici ne sont qu'une partie, d'intérêt pour ce chapitre, des données disponibles dans la littérature. Une grande partie de ces données à été synthétisée de manière claire par Farajzadeh *et al.* [13].

## Conclusion

Nous avons vu dans ce chapitre que les mousses 2D semblent être un outil de choix quant à l'étude du mûrissement. En effet, elles ont une structure simple qui permet une observation du phénomène qui est lui même bien décrit par la loi de von Neuman.

Nous avons présenté les modèles disponibles dans la littérature sur la perméabilité des films. Nous avons vu que les mécanismes de perméation du gaz au travers

d'un film liquide stabilisé par des tensioactifs restent en partie incompris. Enfin, les différentes méthodes de mesure de la perméabilité disponibles dans la littérature, excepté la méthode de Tcholakova *et al.*, ne permettent pas de mesurer la perméabilité de mousse, mais d'interfaces uniques. La méthode de Tcholakova *et al.* quand à elle, permet de mesurer uniquement la perméabilité des bulles en surface de la mousse (en contact avec le prisme) et demande un certain temps de calculs (cycle d'itérations). Nous allons présenter dans la suite de cette partie une méthode qui vise à mesurer de manière simple, la perméabilité *in situ* des films de mousses bidimensionnelles. Cette méthode permet de s'affranchir des deux autres modes d'instabilité des mousses, le drainage et la coalescence.

# Étude expérimentale

---

## Sommaire

<b>6.1</b>	<b>Acquisition des données expérimentales</b>	<b>140</b>
6.1.1	Montage expérimental	140
6.1.1.1	Les différentes cellules de Hele-shaw	140
6.1.1.2	Le balancier	142
6.1.1.3	Le système optique	143
6.1.2	Protocole pré-expérimental	143
6.1.2.1	Préparation des solutions	143
6.1.2.2	Préparation des cellules	144
6.1.3	Protocole expérimental	144
6.1.3.1	Génération des mousses	144
6.1.3.2	Acquisition des images	145
<b>6.2</b>	<b>Traitement des données expérimentales</b>	<b>145</b>
6.2.1	Analyse d'images	145
6.2.1.1	« A la main »	145
6.2.1.2	Avec des plugins « maison »	146
<b>6.3</b>	<b>Les mousses numériques</b>	<b>149</b>
6.3.1	Étude du régime transitoire	149
6.3.2	Calcul de $D_{\text{eff}}$	151
6.3.2.1	Méthode des pentes	151
6.3.2.2	Méthode du temps catastrophique	153
<b>6.4</b>	<b>Mûrissement de mousses modèles de Fairy</b>	<b>154</b>
6.4.1	Méthode du temps catastrophique	154
6.4.2	Méthode des pentes	155
6.4.3	Coefficients de diffusion pour différentes fractions liquide.	155
<b>6.5</b>	<b>Mûrissement et perméabilité de mousses de SDS</b>	<b>158</b>
6.5.1	Découpler la coalescence et le mûrissement	158
6.5.2	Influence de la fraction liquide	160
6.5.3	Influence de la concentration	162
6.5.4	Influence du gaz	164
	<b>Bibliographie</b>	<b>168</b>

---

Nous allons dans ce chapitre présenter une étude du mûrissement de mousses 2D. Nous présenterons dans un premier temps le montage expérimental que nous avons mis au point afin de pouvoir d'une part générer des mousses 2D monodisperses et



désordonnées à physico-chimie contrôlées, et d'autre part mesurer leur perméabilité. Nous éprouverons notre proposition de s'appuyer sur le transitoire pour la détermination de la perméabilité, sur des mousses 2D numériques, puis des mousses modèles d'un produit commercial qui ne coalescent pas. Nous étudierons ensuite des mousses de SDS en ayant préalablement défini un diagramme de stabilité afin de déterminer des paramètres adéquats pour décorrélérer la coalescence et le mûrissement.

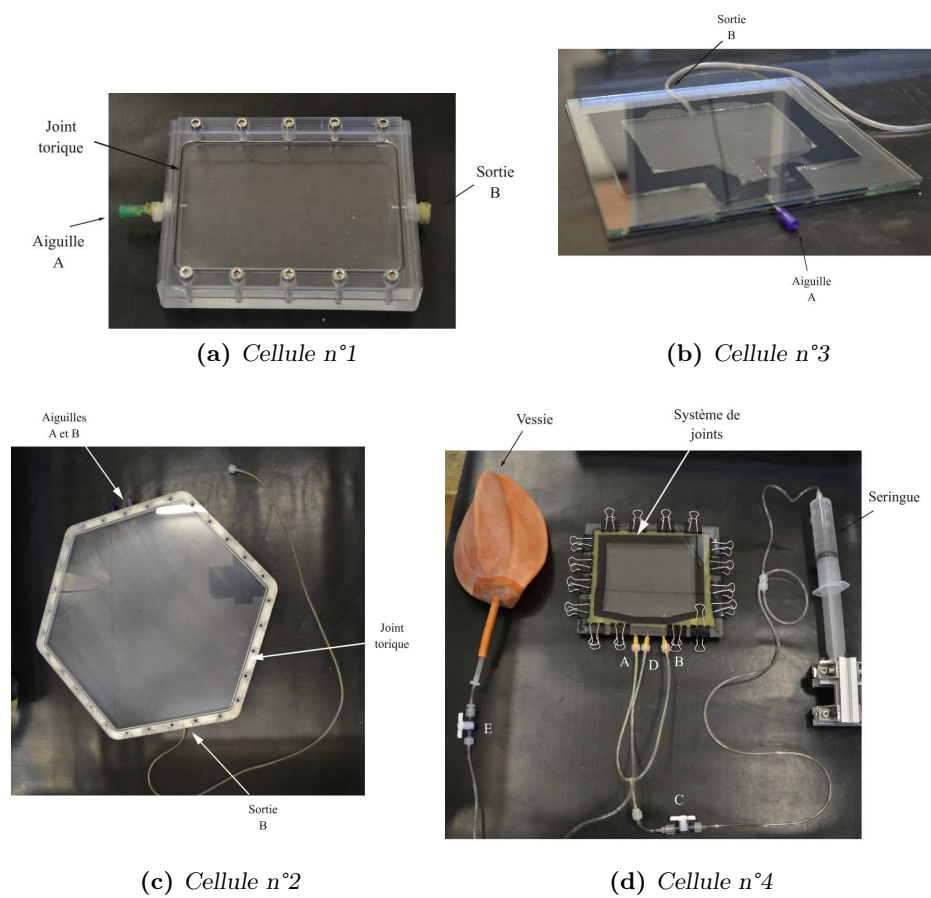
## 6.1 Acquisition des données expérimentales

Nous allons décrire ici les différentes étapes du protocole expérimental nécessaire d'une part à l'obtention de mousses 2D monodisperses, et d'autre part à l'observation de leur mûrissement. La méthode que nous proposons a l'avantage d'être simple, comme nous le verrons, cependant elle n'a pas été simple à mettre en place. Seule la mise en place d'un protocole précis nous a permis de réaliser des expériences reproductibles. En effet, nous avons tout d'abord besoin de générer des mousses 2D monodisperses désordonnées, à physico-chimie et paramètres physiques contrôlés. D'autre part, la géométrie particulière des cellules dans lesquelles ces mousses sont générées (faible espacement entre les plaques) les rend difficile à nettoyer. Par tâtonnement, nous avons mis au point 4 cellules qui remplissaient plus ou moins bien notre cahier des charges. Finalement la cellule n°4 (voir la suite) a permis d'obtenir le meilleur compromis.

### 6.1.1 Montage expérimental

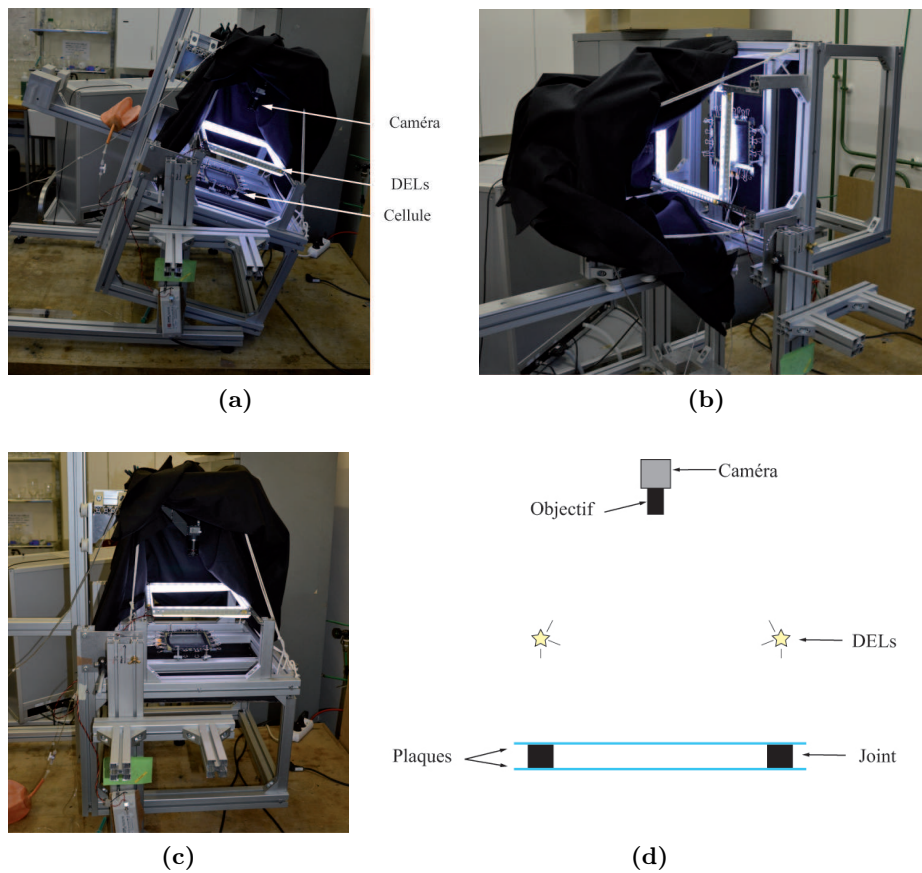
#### 6.1.1.1 Les différentes cellules de Hele-shaw

Plusieurs cellules ont été développées au laboratoire pour générer et observer le mûrissement des mousses 2D. La cellule n°1, visible sur la figure 6.1a, est rectangulaire, en polycarbonate. Un joint torique assure l'étanchéité de l'ensemble. Une aiguille se trouve au niveau de l'entrée A et permet d'une part de remplir la cellule de liquide et d'autre part de permettre le bullage comme nous le verrons dans la section 6.1.3.1. La sortie B permet l'évacuation d'air ou de liquide. La figure 6.1c montre la cellule n°2, de forme hexagonale, en polycarbonate. Ici également un joint torique assure l'étanchéité. Elle comporte cette fois deux aiguilles en A ce qui permet un bullage plus rapide. La cellule n°3, en verre, est de forme rectangulaire et comporte un réservoir où a lieu le bullage (cf. figure 6.1b). Ce réservoir permet d'atteindre des fractions liquides plus basses que dans le cas des cellules précédentes. En effet, on atteint la hauteur de liquide nécessaire pour le bullage avec une plus faible quantité de liquide. Enfin la figure 6.1d nous montre la cellule n°4, que nous avons le plus utilisée pour ses performances. Elle comporte un système de 2 joints en caoutchouc, l'un en contact avec la mousse, l'autre en contact avec l'air extérieur. Entre ces deux joints se trouve un joint en silicone, qui n'entre jamais en contact avec la mousse et dont le rôle est d'étanchéifier le tout. D'autre part, cette cellule comporte deux aiguilles A et B reliées à une même seringue, destinées à l'entrée et à la sortie du



**FIGURE 6.1** – Photographies des cellules. (a) Cellule n°1 de forme rectangulaire, en polycarbonate. (b) Cellule n°2 de forme hexagonale, en polycarbonate. (c) Cellule n°3 de forme rectangulaire avec un réservoir, en verre. (d) Cellule n°4 de forme rectangulaire, en verre.

liquide, ainsi qu'une aiguille D connectée à une vessie qui contient le gaz d'intérêt. L'utilisation de ces cellules sera décrite dans la section 6.1.3.1.



**FIGURE 6.2** – Photographies et schéma du montage expérimental. (a) Le balancier est en mode « remplissage », la cellule est inclinée aiguilles vers le haut. (b) Le balancier est en position « bullage », la cellule est à la verticale. (c) Le balancier est en mode « observation », la cellule est parfaitement horizontale. (d) Schéma en coupe transversale de la cellule et du montage optique. On observe les joints entre les deux plaques qui constituent la cellule. Le système de DELs éclaire de manière homogène la cellule. Un objectif monté sur une caméra permet l'observation de l'évolution de la mousse dans la cellule.

### 6.1.1.2 Le balancier

Le montage expérimental (cf. figure 6.2) est constitué principalement d'un balancier, développé au laboratoire par Clément Honorez. Il supporte à la fois, la cellule et le système optique et permet leur rotation. Le balancier comporte trois positions d'intérêt. La position « remplissage », permet d'incliner la cellule d'environ 30 degrés par rapport à l'horizontale (cf. figure 6.2a). La position « bullage » amène la cellule à la verticale (cf. figure 6.2b). Les bulles sont créées au niveau des seringues en bas et monte par différence de densité avec la phase liquide vers le haut de la

cellule. Enfin la position « observation », permet de maintenir la cellule à l'horizontale pour éviter tout drainage et observer le mûrissement (cf. figure 6.2c). Précisons que pendant l'observation le cache noir visible sur la photo, entoure totalement la cellule et le système optique.

### 6.1.1.3 Le système optique

Le système optique est tout d'abord composé de diodes électroluminescentes ou DELs, qui permettent l'illumination de la cellule de manière homogène et suffisante à l'acquisition d'images de qualité (cf. figures 6.2d). Une caméra de marque uEye, modèle UI-1490SE-C dotée d'un capteur CMOS de résolution 3840x2748 pixels, est montée de manière parfaitement orthogonale à la cellule, avec le côté le plus grand du capteur parallèle au côté le plus grand de la cellule afin d'optimiser la résolution. Un objectif de focale 12 mm est monté sur la caméra. Comme nous l'avons vu dans le chapitre précédent, l'image de la mousse que l'on a en regardant la cellule du dessus est en fait le réseau des pseudo bords de Plateau qui sont en contact avec la plaque supérieure de la cellule. Leur épaisseur peut se trouver modifiée en fonction de la distance entre l'éclairage et la cellule qui va changer la déviation des rayons lumineux. Nous avons, par tâtonnement, trouvé la source lumineuse et la position adéquates pour avoir obtenu une image du réseau de bords de Plateau la plus fidèle possible à la réalité.

## 6.1.2 Protocole pré-expérimental

### 6.1.2.1 Préparation des solutions

**Solution de Fairy** Le Fairy utilisé est un détergent liquide produit par Procter & Gamble au Royaume-Uni. La composition exacte est inconnue, seules les indications inscrites au dos de la bouteille sont disponibles : 15-30 % d'agents de surfaces anioniques, 5-15 % d'agents de surfaces non-ioniques, méthylisothiazolinone, phénoxyethanol et parfums.

La solution de Fairy a été préparée dans une bouteille en verre, lavée à l'aide d'un produit vaisselle d'utilisation courante, et rincée plusieurs fois à l'eau du robinet puis avec de l'eau distillée au laboratoire. Le Fairy est mélangé par agitation manuelle avec de l'eau distillée.

**Solutions à physico-chimie contrôlée** Les solutions à physico-chimie contrôlée sont préparées dans des fioles jaugées en verre. Les fioles sont nettoyées par immersion durant 10 heures consécutives au moins, dans une solution de Deconex 22 LIQ-x, produite par Borer Chemie AG, diluée environ 30 fois avec de l'eau du robinet. Ensuite, ces fioles sont rincées 10 fois à l'eau du robinet, puis 10 fois à l'eau distillée puis 5 fois à l'eau ultra-pure. L'eau ultra-pure utilisée est obtenue grâce au système Millipore Simplicity185 qui produit une eau de résistivité= 18,2 M $\Omega$ .cm. Les fioles propres sont placées dans une étuve à  $T = 100$  °C jusqu'à séchage complet.

Les quantités souhaitées de tensioactifs sont pesées à l'aide d'une spatule et sur une balance analytique de marque Ohaus Pioneer, modèle PA214. Cette balance permet une précision maximale de 0,0001 g. La fiole est ensuite remplie jusqu'au trait de jauge avec de l'eau millipore.

La solution est homogénéisée par immersion dans un bain à ultrasons Branson 3510, pendant 5 minutes.

Tous les tensioactifs proviennent de chez Sigma-Aldrich et ont été utilisés tels quels.

### 6.1.2.2 Préparation des cellules

**Cellules en polycarbonate** Les plaques et les joints des cellules en polycarbonate sont nettoyés par rinçage, 10 fois à l'eau du robinet, puis 10 fois à l'eau distillée puis 10 fois à l'eau millipore. On les laisse ensuite sécher à l'air libre.

L'intérieur des tuyaux et aiguilles est rincé par injection de la même manière à l'eau du robinet, puis à l'eau distillée et enfin à l'eau millipore. Les seringues utilisées sont neuves.

**Cellules en verre** Les plaques des cellules en verre sont nettoyées par immersion dans une solution de Deconex 22LIQ-x, diluée environ 30 fois à l'eau du robinet, pendant 10 heures consécutives au moins. Elles sont ensuite rincées 10 fois à l'eau du robinet, 10 fois à l'eau distillée puis 5 fois à l'eau millipore. On les laisse sécher à l'air libre puis on les rince 1 fois avec la solution de tensioactif d'intérêt.

Le système de joint de la cellule est rincé 10 fois à l'eau du robinet, 10 fois à l'eau distillée puis 5 fois à l'eau millipore. Il reste ensuite immergé dans de l'eau millipore pendant un minimum de 10 heures puis on le laisse sécher à l'air libre.

L'intérieur des tuyaux et aiguilles est rincé par injection de la même manière à l'eau du robinet, puis à l'eau distillée et enfin à l'eau millipore. Les seringues utilisées sont neuves.

## 6.1.3 Protocole expérimental

### 6.1.3.1 Génération des mousses

**Par injection de gaz** La génération des mousses par injection de gaz concerne les cellules n°1, 2 et 3. Il s'agit de buller à débit constant, à l'aide d'une seringue dans une cellule remplie de liquide. La cellule est fixée sur le balancier en position « observation » (cf. figure 6.2c). On remplit alors la cellule de solution de tensioactifs à l'aide d'un pousse seringue et on note le volume  $V_{inj}$ . On place ensuite le balancier sur sa position « bullage », et on injecte un volume  $V_g$  de gaz à débit contrôlé pour former des bulles qui remplissent la cellule à mesure que le liquide s'échappe par le tuyau en haut de la cellule. Le volume de gaz à injecté est défini en fonction de la fraction liquide  $\phi$  désirée :

$$V_g = V_{inj}(1 - \phi) \quad (6.1)$$

Une fois le bullage terminé, on ferme toutes les entrées et sorties de la cellule et on replace immédiatement le balancier sur la position « remplissage » pendant environ 5 secondes pour assurer une fraction liquide homogène partout dans la mousse, puis sur la position « observation » pour commencer l'expérience.

**Par aspiration du liquide** La génération des mousses par aspiration du liquide est utilisée principalement dans le cas de la cellule n°4. La cellule est fixée sur le balancier, qui est placé en position « remplissage », la vessie a été préalablement remplie avec le gaz d'intérêt puis fermée sur l'extérieur. On injecte la solution dans la cellule jusqu'à ce qu'elle soit remplie. Le volume injecté  $V_{inj}$  est noté. On place ensuite le balancier sur sa position « bullage ». On aspire ensuite une quantité de liquide  $V_g$ . Le gaz en provenance de la vessie va former des bulles qui vont remplir la cellule. Une fois le bullage terminé, on replace immédiatement le balancier sur la position « remplissage » pendant environ 5 secondes pour assurer une fraction liquide homogène partout dans la mousse, puis sur la position « observation » pour commencer l'expérience. Les robinets sont tous refermés. L'utilisation de la vessie permet d'éviter une surpression à l'intérieur de la cellule.

### 6.1.3.2 Acquisition des images

Avant même l'étape de la génération des mousses, l'ensemble de DELs est allumé. Pour chaque cellule, on génère une mousse « test » qui va servir au réglage du système optique. Les paramètres ajustés sont l'ouverture du diaphragme de l'objectif et sa mise au point sur les bulles. Un fichier de paramètres est également créé grâce au logiciel fourni avec la caméra. Ensuite, avant chaque expérience, le système optique est réglé avec les paramètres optimaux. À l'aide du logiciel uEye trigger, on règle l'intervalle d'acquisition des images sur 1 minute et on indique au logiciel quel fichier de paramètres utiliser. Dès la fin de la génération des mousses, lorsque le balancier est en position « observation », on entoure la cellule et la caméra avec le cache prévu à cet effet et visible sur la figure 6.2 et on démarre l'acquisition des images.

## 6.2 Traitement des données expérimentales

Nous allons dans cette section exposer le traitement des données expérimentales brutes en nous basant sur l'exemple d'une mousse de SDS et d'azote de fraction liquide  $\phi = 6\%$ .

### 6.2.1 Analyse d'images

#### 6.2.1.1 « A la main »

Les images sont importées dans le logiciel libre Image J. Tout d'abord, elles sont converties en niveau de gris 8 bits par pixel. Ensuite, le contraste va être amélioré par seuillage d'histogramme. Nous souhaitons obtenir une image au contraste maximal,

pour lequel la phase gaz apparaît en noir et la phase liquide en blanc, sans sous-estimer ou surestimer la fraction liquide comme illustré sur la figure 6.3 (diminution ou augmentation de l'épaisseur apparente de la phase liquide). D'autre part la phase liquide doit rester une phase continue.

Il est possible également de délimiter une zone d'intérêt sur les images pour éliminer les défauts et les bords de la cellule. La sélection est enregistrée dans un fichier « .roi » qui est l'acronyme de « region of interest ». Les images peuvent ensuite être rognées selon ce fichier « .roi ».

Il est possible de connaître, pour chaque image, le nombre de bulles et leur aire grâce à l'outil « analyze particles » comme illustré sur la figure 6.4. Cet outil va repérer les bulles, apparaissant en noir, et il est possible d'indiquer une gamme d'aire en pixels<sup>2</sup>, ainsi les pseudos bords de Plateau, qui apparaissent eux aussi en noir sur la photo, peuvent être éliminés pendant le comptage. De même, si la frontière entre deux bulles est mal délimitée, il est possible de s'affranchir du comptage de deux bulles en tant qu'une seule en fixant une gamme de facteurs de circularité admissibles. Enfin, l'option « exclude on edges » permet de ne pas prendre en compte les bulles aux bords de l'image. Les résultats apparaissent dans une fenêtre où toutes les bulles sont numérotées et dont l'aire est précisée. De plus, une fenêtre « summary » indique le nombre de bulles total ainsi que l'aire moyenne des bulles.

Ce traitement, répété sur chaque image au cours du mûrissement de la mousse, permet de suivre l'évolution du nombre de bulles ainsi que leur aire moyenne au cours du temps.

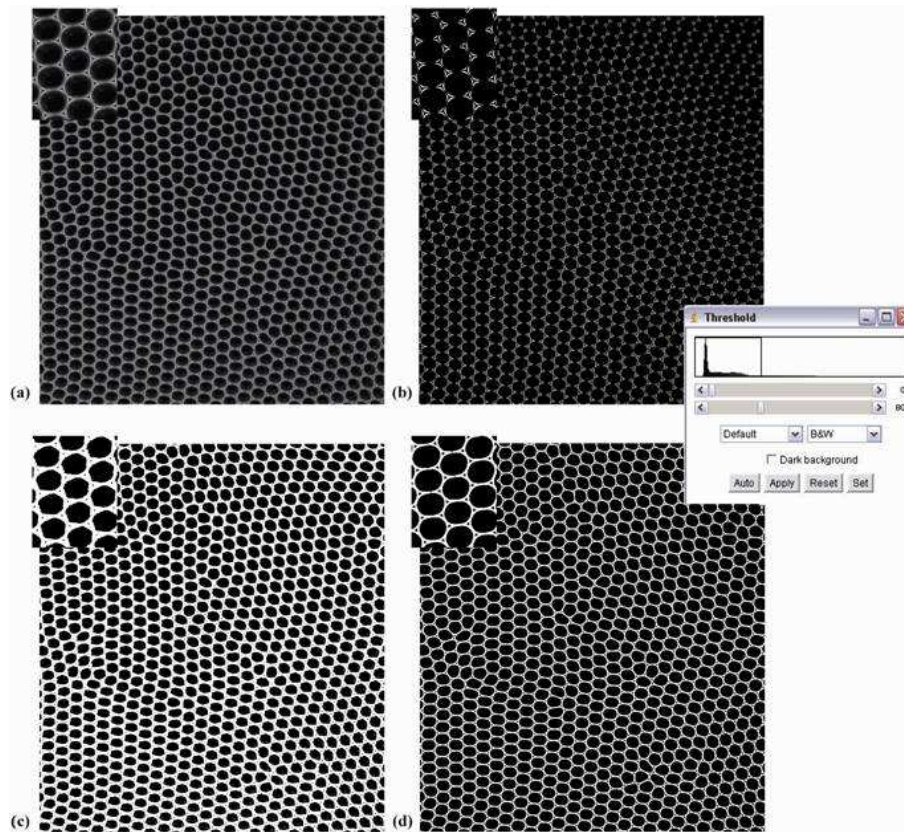
### 6.2.1.2 Avec des plugins « maison »

Les images ont également été traitées grâce à deux plugins développés par Eric Janiaud qui permettent d'obtenir directement l'évolution d'un grand nombre de paramètres au cours du temps.

« **Binarizer batch** » Le plugin « Binarizer batch » permet de réaliser les pré-traitements décrits précédemment, en une seule fois. La photographie est rognée, le contraste est ajusté par seuillage d'histogramme et les pseudos bords de Plateau, qui apparaissent en noir, sont inclus dans la phase liquide qui apparaît en blanc. De plus, ce traitement est réalisé sur toute la séquence de photographies. Ici les valeurs de seuillage sont un peu différentes car le contraste est ajusté localement (cf. figure 6.5).

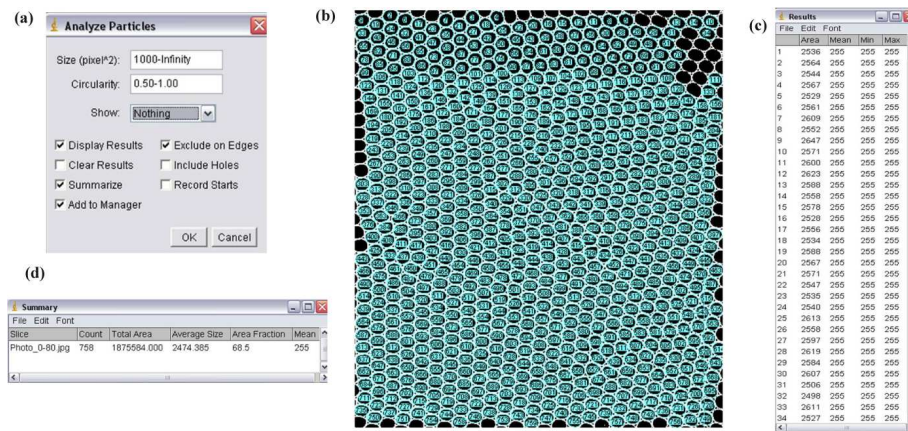
« **FoamJ4Koala** » Une fois les photos « binarisées », elles sont traitées avec le plugin « FoamJ4Koala ». Ce plugin va repérer les bulles grâce au contraste entre la phase liquide et la phase gaz. Il va tracer le « squelette » de la mousse comme illustré sur la figure 6.6. Ainsi, pour chaque image, les bulles vont être numérotées. Ensuite, pour chaque bulle les informations suivantes seront mesurées automatiquement : position, aire, périmètre et nombre de bulles voisines. Pour chaque image, un fichier texte regroupant les informations précitées, pour chaque bulle, sera généré. Ainsi, il



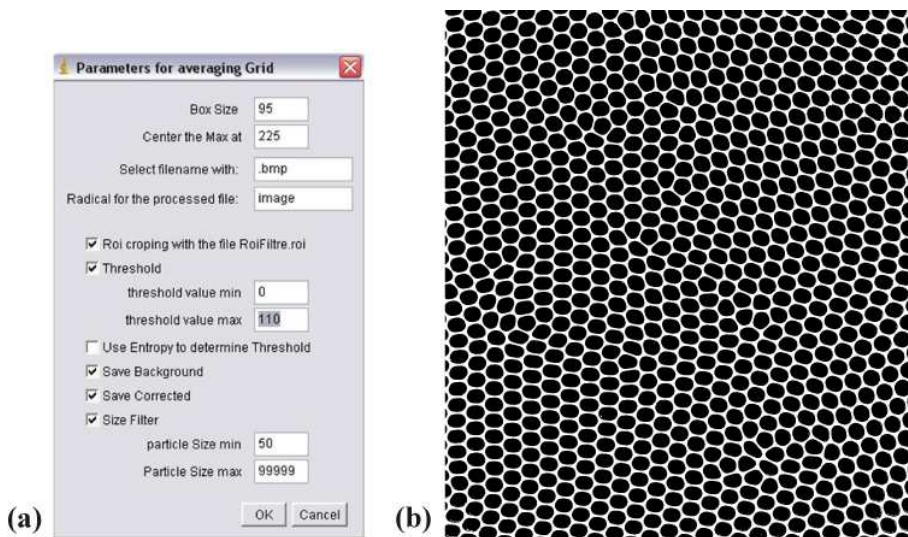


**FIGURE 6.3** – Photographies d’une mousse 2D ayant subi plusieurs traitements numériques et l’histogramme correspondant. (a) Photographie originale convertie en niveau de gris 8 bits par pixel. (b) Photographie avec un seuillage  $min = 0$ ,  $max = 128$ . La phase liquide n’est plus continue. (c) Photographie avec un seuillage  $min = 0$ ,  $max = 45$ . La phase liquide est surestimée. (d) Photographie avec un seuillage  $min = 0$ ,  $max = 80$ . La phase liquide est continue et équivalente à la photographie originale.





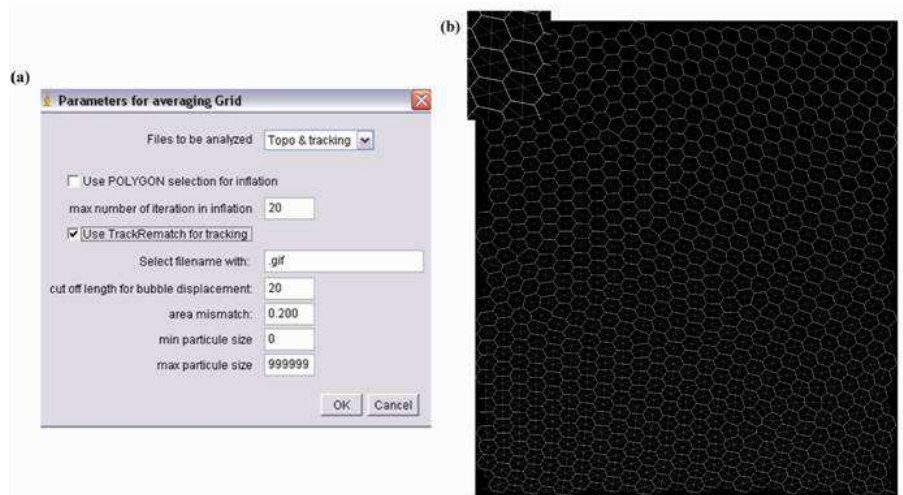
**FIGURE 6.4** – Outil « analyze particles » du logiciel ImageJ. (a) Fenêtre de réglage des paramètres. (b) Image du résultat sur laquelle les bulles comptées sont cerclées en vert. Cette image permet de vérifier que le résultat est correct. (c) Fenêtre de résultats où les bulles sont numérotées et leur aire affichée. (d) Résumé du comptage indiquant le nombre de bulles total et l'aire moyenne des bulles.



**FIGURE 6.5** – Plugin « Binarizer batch ». (a) Fenêtre de réglage des paramètres. (b) Image du résultat obtenu à partir de la photo de la figure 6.3.

est possible de suivre l'évolution de l'aire de chaque bulle au cours du temps grâce aux photos prises de la mousse à intervalle régulier pendant le mûrissement.

Il est également possible de réaliser le filtrage des pseudos bords de Plateau avec ce plugin s'il n'a pas été fait avant.



**FIGURE 6.6** – Plugin « FoamJ4Koala ». (a) Fenêtre de réglage des paramètres. (b) Image du squelette obtenu à partir de la photo de la figure 6.3.

## 6.3 Les mousses numériques

### 6.3.1 Étude du régime transitoire

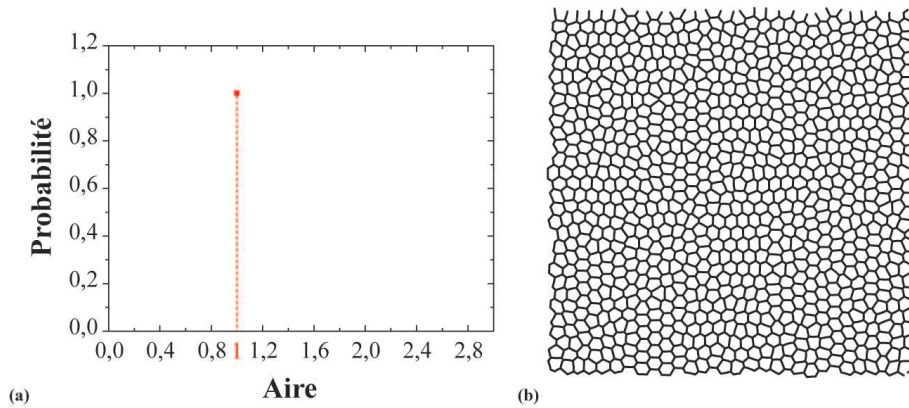
Nous avons voulu vérifier qu'il était possible de calculer la perméabilité des mousses 2D monodisperses à partir de l'étude du régime transitoire pendant leur mûrissement à l'aide d'outils numériques. Pour cela, Wiebke Drenckhan a réalisé pour nous des simulations numériques grâce au logiciel Surface Evolver, de la manière suivante. La structure initiale de la mousse est générée numériquement et équilibrée pour respecter les lois de Laplace et de Plateau. Une fois équilibrée, Surface Evolver donne la pression de chaque bulle, qui est utilisée pour re-définir l'aire ciblée en utilisant l'égalité  $A_{i+1} = A_i + \kappa(P_i - P_j)$  qui est appliquée à chaque ligne séparant deux bulles dans la mousse. Ce processus est réitéré jusqu'au régime de croissance auto-similaire. La mousse numérique typique qui a été simulée est une mousse de 900 bulles, parfaitement sèche, c'est-à-dire dont la fraction liquide  $\phi$  est nulle, initialement monodisperse et désordonnée. Le logiciel a ensuite calculé l'évolution de la structure de la mousse pour une perméabilité  $\kappa = 0,05$ . Dans les simulations numériques, la tension de ligne  $\gamma_1$  est égale à 1 et les interfaces sont simples. La loi de Laplace devient donc :

$$P_i - P_j = \frac{1}{R_{ij}} \quad (6.2)$$

Et on peut exprimer la perméabilité grâce à l'équation de von Neumann :

$$\kappa = \frac{3D_{\text{eff}}}{\pi} \quad (6.3)$$

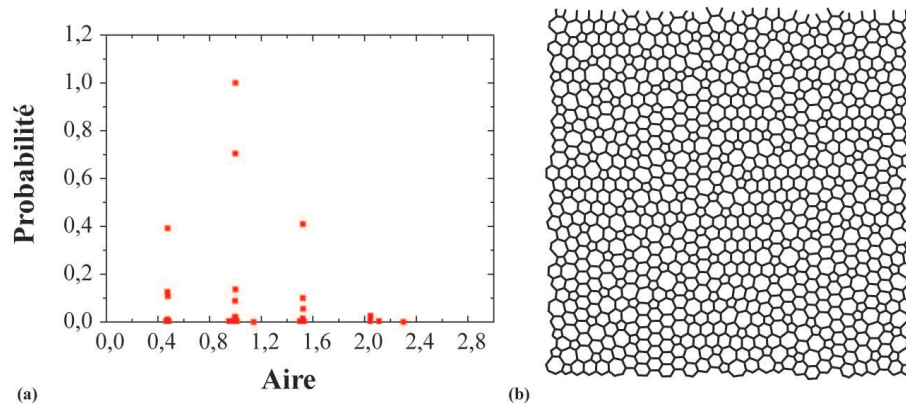
Lors de la première itération, la mousse est monodisperse et  $\langle n \rangle = 6$  comme on peut le voir sur la figure 6.7. En effet toutes les bulles ont leur aire égale à 1 ainsi,  $\langle A \rangle = 1$  et la probabilité d'avoir des bulles d'aire 1 est égale à 1. On voit également sur l'image de la mousse, qu'elle est désordonnée et qu'elle comporte des bulles à 5, 6 et 7 côtés.



**FIGURE 6.7** – (a) Distribution de probabilité de l'aire des bulles pour la 1<sup>ère</sup> itération. Toutes les bulles ont une aire égale à 1. (b) Structure de la mousse après la 1<sup>ère</sup> itération. Elle est effectivement monodisperse.

Selon la loi de von Neumann (cf. équation 5.23), les bulles à 5 côtés vont voir leur aire diminuer au profit de l'aire des bulles à 7 côtés. Si l'on observe la structure de la mousse après la dixième itération sur la figure 6.8 (b), on remarque que la taille de certaines bulles a diminué alors que la taille d'autres a augmenté. Si l'on y regarde de plus près, on voit que ce sont les bulles à 5 voisines dont l'aire a diminué au profit des bulles à 7 voisines. La distribution de probabilité des aires de la figure 6.8 (a) montre l'apparition de bulles d'aire inférieure à 1 et de bulles d'aire supérieure à 1, ayant la même probabilité : les bulles à 5 voisines se sont bien vidées dans les bulles à 7 voisines.

Observons maintenant l'évolution du nombre de bulles avec le nombre d'itérations, qui est l'analogie numérique du temps, sur la figure 6.9 (a). On remarque que le nombre de bulles reste le même jusqu'à l'itération 18, zone (1) sur la figure, après laquelle il diminue de manière non négligeable. La structure de la mousse après la dix-huitième itération (cf. figure 6.9 (b)) montre que les bulles à 5 voisines sont en train de disparaître, elles se sont totalement vidées. D'autre part, on remarque que l'aire moyenne des bulles, constante jusqu'à la 18<sup>ième</sup> itération, augmente ensuite, (début de la zone (2) sur la figure). En effet, puisque la quantité de gaz « numérique » se conserve dans la mousse, si le nombre de bulles diminue alors l'aire moyenne des



**FIGURE 6.8** – (a) Distribution de probabilité des aires des bulles pour la 10<sup>ième</sup> itération. L’aire de certaines bulles a diminué au profit de l’aire d’autres bulles. (b) Structure de la mousse après la 10<sup>ième</sup> itération. La taille des bulles à 5 voisines a diminué au profit des bulles à 7 voisines.

bulles doit augmenter. Ce processus se reproduit plusieurs fois jusqu’à atteindre le régime de croissance autosimilaire. Nous rappelons que seul le transitoire nous intéresse et plus encore seul le passage de la zone (1) à la zone (2) nous sera nécessaire. En effet, il existe un temps bien déterminé numériquement, auquel toutes les bulles à cinq côtés disparaissent simultanément. A ce temps : (i) une brusque diminution du nombre total de bulles, (ii) une brusque augmentation de l’aire moyenne des bulles. Nous avons appelé ce temps le temps catastrophique car, lors de l’observation d’une mousse qui mûrit, ce temps est clairement repérable à cause d’un grand nombre de changements topologiques simultanés. Précisons que visuellement, les structures des mousses numériques sont un peu différentes des mousses réelles. En effet ce sont des mousses très sèches dont la fraction liquide se situe autour de 0,1%. La fraction liquide dans une mousse numérique est définie indirectement par la longueur caractéristique des T1.

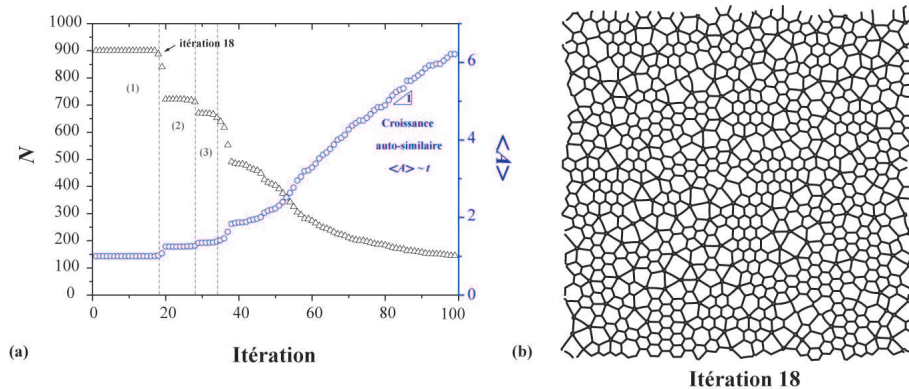
Suite à la disparition des bulles à 5 voisines, des réarrangements topologiques ont lieu dans la mousse et la distribution de probabilité des aires des bulles s’élargit. La mousse est polydisperse (cf. figure 6.10).

### 6.3.2 Calcul de $D_{\text{eff}}$

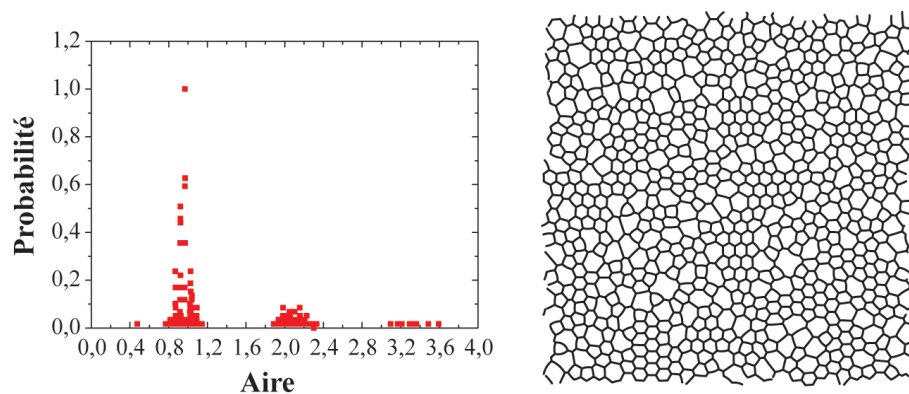
#### 6.3.2.1 Méthode des pentes

Nous avons tracé l’évolution de l’écart à sa valeur initiale de l’aire moyenne des bulles à 5, 6 et 7 voisines (normalisée par la valeur initiale),  $(\langle A_{n,t} \rangle - \langle A_{n,0} \rangle) / \langle A_{n,0} \rangle$ , en fonction du nombre des itérations sur la figure 6.11. On y observe plusieurs régimes (comme précisé brièvement précédemment). Tout d’abord une augmentation linéaire de l’aire des bulles à 5 côtés et une diminution, également linéaire, des bulles à 7 côtés. Puis à lieu l’évènement catastrophique juste après





**FIGURE 6.9** – (a) Évolution du nombre de bulle  $N$  et de l'aire moyenne  $\langle A \rangle$  avec le nombre d'itérations. Ils restent constants jusqu'à la 18<sup>ième</sup> itération, ensuite le nombre de bulles diminue et l'aire moyenne augmente. (b) Structure de la mousse après la 18<sup>ième</sup> itération. Les bulles à 5 voisines vont disparaître.



**FIGURE 6.10** – (a) Distribution de probabilité des aires des bulles pour la 20<sup>ième</sup> itération. La distribution s'est élargie, des réarrangements topologiques ont eu lieu suite à la disparition des bulles à 5 voisines. (b) Structure de la mousse après la 20<sup>ième</sup> itération, elle est polydisperse.

lequel apparaît une discontinuité dans le nombre de bulles, qui va se remettre à varier linéairement avec le temps. Au bout d'un temps numérique égal à deux fois le temps catastrophique, on observe une augmentation de plus en plus irrégulière de la taille moyenne des bulles jusqu'à rejoindre le régime de croissance autosimilaire. Sur cette figure on visualise bien trois morceaux du régime transitoire. Seul le premier morceau, jusqu'au temps catastrophique, va nous être utile pour le calcul de la perméabilité de la mousse. Comme on l'a dit plus haut, l'aire des bulles à 5 voisines décroît linéairement alors que l'aire des bulles à 7 voisines croît linéairement avec le nombre d'itérations. L'aire moyenne des bulles à 6 voisines reste en revanche constante. Tout ceci est en accord avec la loi de von Neumann, qu'on peut réécrire sous la forme :

$$\frac{\langle A_{n,t} \rangle - \langle A_{n,0} \rangle}{\langle A_{n,0} \rangle} \frac{1}{t} = D_{\text{eff}}(n-6) \langle A_{n,0} \rangle \quad (6.4)$$

Le membre de gauche de l'équation 6.4 nous est donné par la pente sur le graph 6.11, et on sait que  $\langle A_{n,0} \rangle = 1$  d'où :

$$D_{\text{eff}} = \frac{\text{pente}}{(n-6)} \quad (6.5)$$

Et d'après la figure 6.11, on a :

$$D_{\text{eff}} \begin{cases} = 0,05230 & \text{pour } n = 7 \\ = 0,05241 & \text{pour } n = 5 \end{cases}$$

### 6.3.2.2 Méthode du temps catastrophique

Comme nous l'avons dit précédemment, comme prédit par la loi de von Neumann (cf. équation 5.23), lorsque l'on observe le mûrissement d'une mousse monodisperse, à un certain temps, toutes les bulles à  $n = 5$  voisines vont disparaître en même temps. Nous avons appelé ceci l'événement catastrophique et le temps associé, le temps catastrophique  $t_{\text{cat}}$ . Toujours selon la loi de von Neumann (cf. équation 5.23), à  $t = t_{\text{cat}}$  on a :

$$D_{\text{eff}} = \frac{\langle A_{5,t=0} \rangle}{t_{\text{cat}}} \quad (6.6)$$

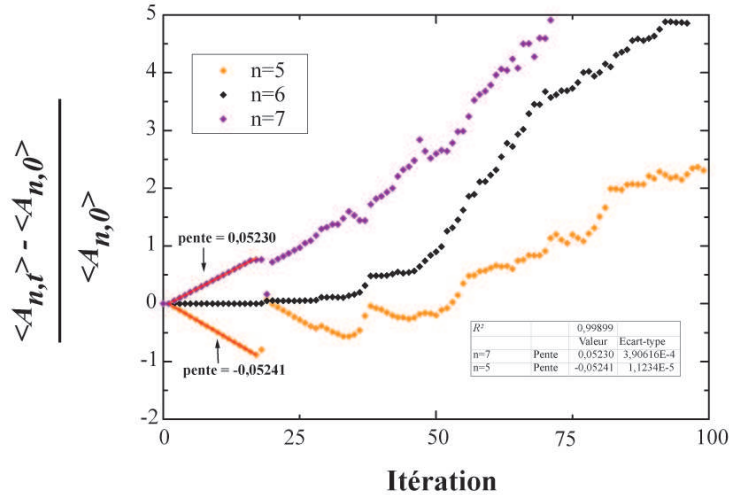
car  $\langle A_{5,t=t_{\text{cat}}} \rangle = 0$ .

Ainsi, comme l'on sait que  $\langle A_{5,t=0} \rangle = 1$  et que  $t_{\text{cat}} = 18$  itérations d'après la figure 6.9, on peut calculer  $D_{\text{eff}}$ . On obtient donc  $D_{\text{eff}} = 1/18 = 0,05555$ , valeur en accord avec celles trouvées par la méthode des pentes.

Grâce aux deux méthodes présentées ici, on retrouve une perméabilité  $\kappa \simeq 0,05$  d'après l'équation 6.3, en accord avec la valeur initiale de  $\kappa$  utilisée pour cette simulation numérique.

L'étude de cette mousse numérique nous montre qu'il est théoriquement possible de calculer la perméabilité de mousses 2D à partir de l'étude du régime transitoire

et grâce à deux méthodes issues de la loi de von Neumann. Nous allons maintenant éprouver ces méthodes sur des mousses expérimentales.



**FIGURE 6.11** – Évolution du quotient  $\langle A_{n,t} \rangle - \langle A_{n,0} \rangle / \langle A_{n,0} \rangle$  en fonction du nombre d'itérations pour  $n=5, 6$  et  $7$  pour une mousse numérique.

## 6.4 Mûrissement de mousses modèles de Fairy

Nous avons dans un premier temps testé notre méthode de mesure de la perméabilité sur des mousses modèles de Fairy. L'intérêt du Fairy est qu'il a une très bonne moussabilité et que les mousses de Fairy ne se déstabilisent pas par coalescence. Ainsi, il est simple de fabriquer des mousses 2D de Fairy (nous verrons dans la section 2.4.2 que ce n'est pas le cas pour tous les tensioactifs) et d'étudier leur mûrissement. Les mousses ont été fabriquées par injection de gaz (cf. section 6.1.3.1) dans la cellule n°1. Nous allons tout d'abord regarder l'évolution d'une mousse de Fairy de fraction liquide  $\phi = 6,25\%$  pour éprouver nos méthodes de mesure, puis nous tracerons les coefficients de diffusion effectif  $D_{\text{eff}}$  obtenus pour différentes fractions liquide.

### 6.4.1 Méthode du temps catastrophique

Observons tout d'abord sur la figure 6.12 (a), l'évolution du nombre de bulles au cours du temps, comme nous l'avons fait pour les mousses numériques. On remarque que le nombre de bulles reste constant jusqu'à  $t = 45800$  s. On peut observer sur la figure 6.12b la structure initiale de la mousse. À  $t = 30000$  s on voit sur la figure 6.12c qu'aucune bulle n'a disparu, seules les bulles à 5 voisines ont diminué de taille au profit des bulles à 7 voisines. Ceci explique que le nombre de

bulles reste constant pour l'instant. À  $t = 45800$  s on voit sur la figure 6.12a que le nombre de bulles diminue brusquement. En effet, les bulles à 5 voisines sont en train de disparaître (cf. figure 6.12d). On peut de même observé sur le deuxième morceaux du transitoire une nouvelle diminution autour de 90000 s, illustrée par la figure 6.12e. Les mousses expérimentales se comportent donc comme les mousses numériques, en suivant la loi de von Neumann. On sait que  $\langle A_{5,0} \rangle \simeq 8,7 \cdot 10^{-6} \text{ m}^2$  et l'équation 6.6 nous donne  $D_{\text{eff}} = 1,90 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ .

### 6.4.2 Méthode des pentes

Nous avons également tracé l'évolution du quotient  $\langle A_{n,t} \rangle - \langle A_{n,0} \rangle / \langle A_{n,0} \rangle$  en fonction du temps pour les bulles à 5, 6 et 7 voisines sur la figure 6.13. Comme attendu, l'aire moyenne des bulles à 6 voisines ne varie pas, en revanche les bulles à 7 voisines voient leur aire augmenter à mesure que l'aire des bulles à 5 voisines décroît. On peut réécrire l'équation 6.4 :

$$D_{\text{eff}} = \frac{\text{pente}}{(n-6)} \langle A_{n,0} \rangle \quad (6.7)$$

D'après la figure 6.13, on obtient donc en  $\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  :

$$D_{\text{eff}} \begin{cases} = 1,29 \cdot 10^{-10} & \text{pour } n = 7 \\ = 1,34 \cdot 10^{-10} & \text{pour } n = 5 \end{cases}$$

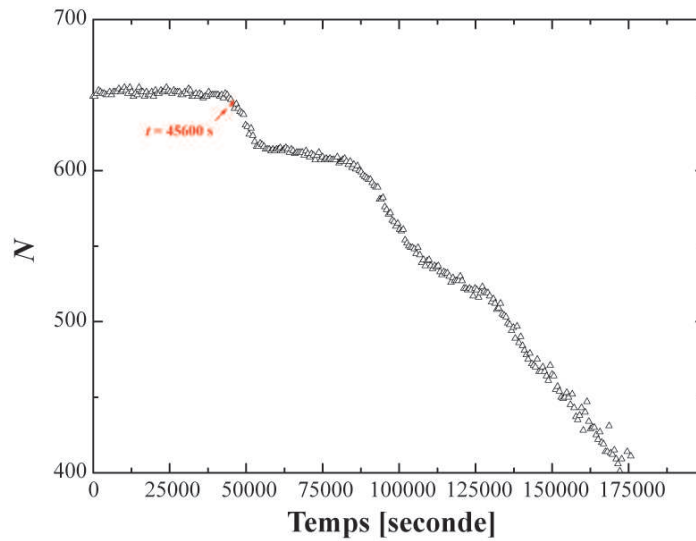
Ces valeurs sont relativement proches de la valeur obtenue par la méthode du temps catastrophique et en tout cas du même ordre de grandeur.

### 6.4.3 Coefficients de diffusion pour différentes fractions liquide.

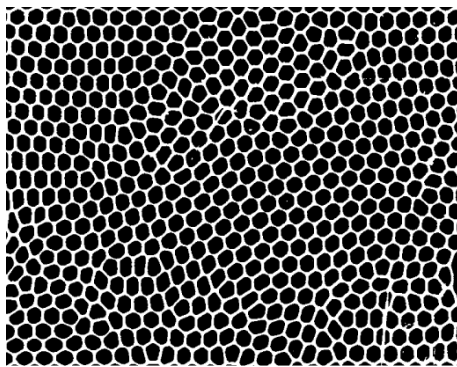
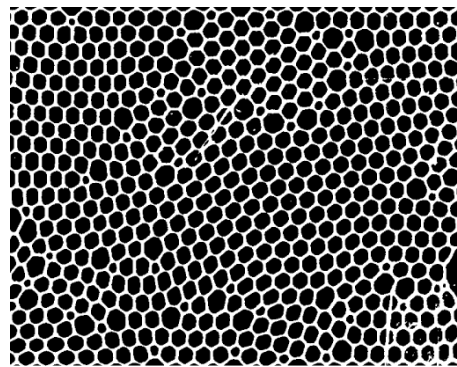
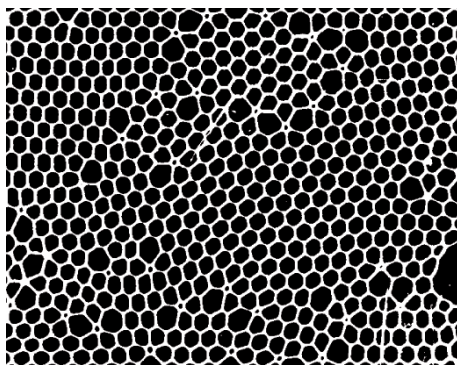
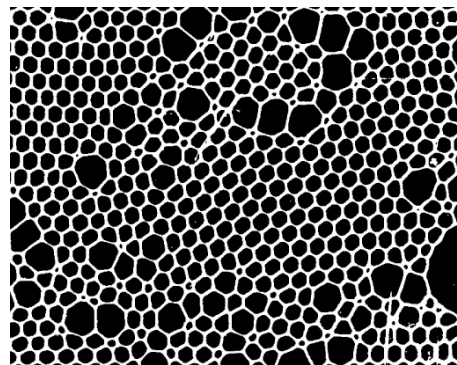
Nous avons appliqué les méthodes de calcul présentées précédemment sur différentes mousses de Fairy, pour lesquelles nous avons fait varier la fraction liquide. Les coefficients de diffusion effectifs calculés sont représentés sur la figure 6.14. Les méthodes du temps catastrophique et des pentes donnent des résultats en bon accord et on note une décroissance du coefficient de diffusion lorsque la fraction liquide augmente. Ce résultat sera discuté par la suite.

L'étude de ces mousses modèles de Fairy montre que le régime transitoire du mûrissement de mousses 2D expérimentales offre un moyen simple de détermination *in situ* de la perméabilité des films d'une mousse. Nous allons maintenant éprouver notre méthode de quantification du mûrissement sur des mousses dont la physico-chimie est contrôlée.





(a)

(b)  $t = 0 \text{ s}$ (c)  $t = 30000 \text{ s}$ (d)  $t_{\text{cat}} = 45600 \text{ s}$ (e)  $t = 90000 \text{ s}$ 

**FIGURE 6.12** – (a) Évolution du nombre de bulles  $N$  avec le temps. Il reste constant jusqu'à  $t = 45600 \text{ s}$ , ensuite il diminue. (b) Structure initiale de la mousse. (c) Structure de la mousse à  $t = 30000 \text{ s}$ . L'aire des bulles à 7 voisines a augmenté et les bulles à 5 voisines sont sur le point de disparaître. (d) Structure de la mousse à  $t = 45600 \text{ s}$ . Les bulles à 5 voisines disparaissent. (e) Structure de la mousse à  $t = 90000 \text{ s}$ , après l'évènement catastrophique. Les nouvelles bulles à 5 voisines sont sur le point de disparaître au profit des bulles à 7 et 8 voisines.

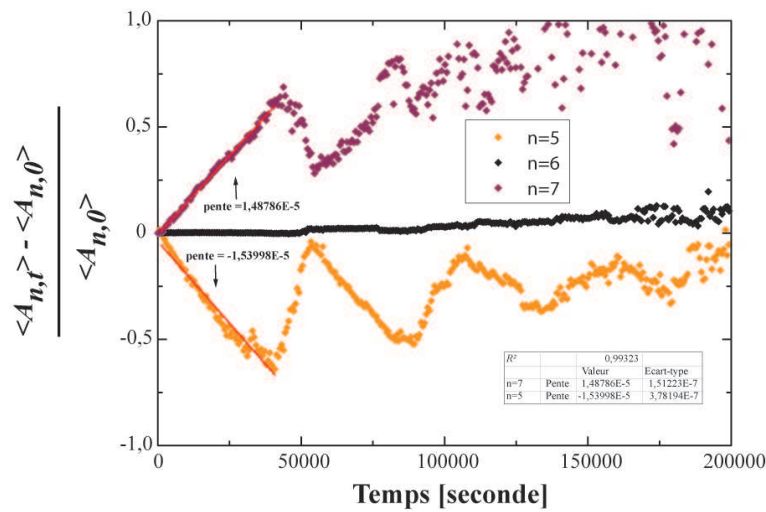


FIGURE 6.13 – Évolution du quotient  $\langle A_{n,t} \rangle - \langle A_{n,0} \rangle / \langle A_{n,0} \rangle$  en fonction du temps pour  $n=5, 6$  et  $7$  pour une mousse expérimentale.

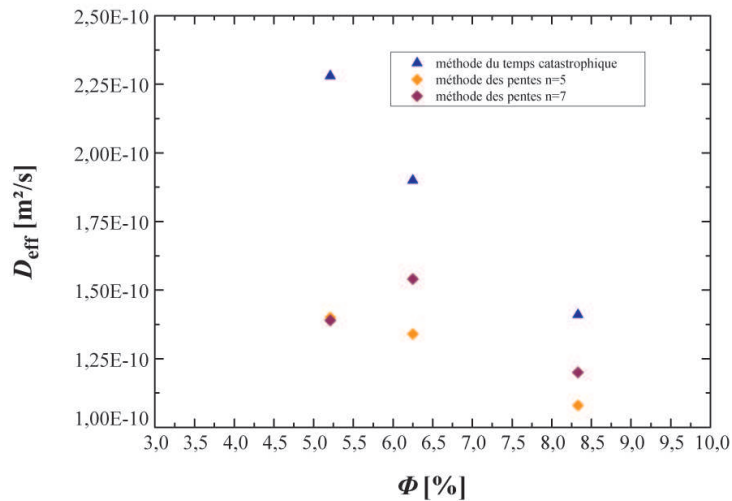


FIGURE 6.14 – Coefficients de diffusion effectifs mesurés avec les méthodes du temps catastrophiques et des pentes pour des mousses de Fairy de différentes fractions liquide.

## 6.5 Mûrissement et perméabilité de mousses de SDS

### 6.5.1 Découpler la coalescence et le mûrissement

Comme nous l'avons vu au chapitre I, les mousses peuvent se déstabiliser selon deux processus distincts, le mûrissement mais aussi la coalescence et le drainage. Nous souhaitons quantifier le mûrissement dans les mousses par la détermination de la perméabilité. Pour ce faire, nous allons nous intéresser au régime transitoire et nous avons besoin de mousses qui ne coalescent ni ne drainent pendant ce régime. Les mousses 2D comme nous l'avons dit permettent d'éviter le drainage. Par ailleurs nous avons établi un diagramme de phase  $(\phi, c)$ , des mousses 2D de SDS qui permet d'identifier les paramètres pour lesquels la mousse ne coalescent pas.

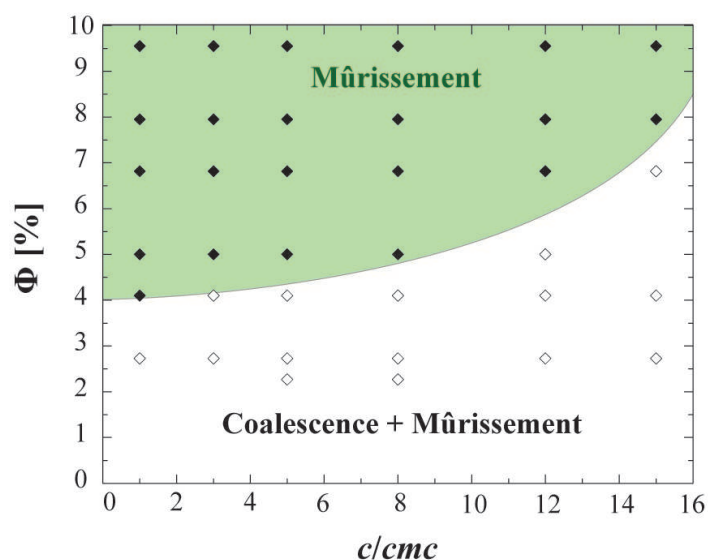
Nous avons tout d'abord généré des mousses ayant des fractions liquides  $\phi$  et des concentrations  $c$  en SDS différentes selon le protocole décrit à la section 6.1.3.1. Pour toutes les mousses, l'aire moyenne des bulles est  $\langle A \rangle = 1 \text{ mm}^2$ . Des clichés de ces mousses ont été pris toutes les minutes jusqu'à la fin du régime transitoire. Ces clichés ont été minutieusement observés, pour chaque mousse, afin de déterminer la présence ou non de coalescence. Si une bulle disparaît alors que son aire est non nulle, on considère que la mousse coalesce. Il est important de préciser que les mousses qui coalescent mûrissent également.

La figure 6.15 montre les résultats de cette étude. Les mousses pour lesquelles la coalescence est observée sont représentées par un losange vide. Les mousses qui n'évoluent que par mûrissement sont représentées par un losange plein. On remarque que la coalescence n'apparaît qu'en dessous d'une fraction liquide critique  $\phi_{\text{crit}}(c)$  dont la valeur croît avec la concentration en SDS.

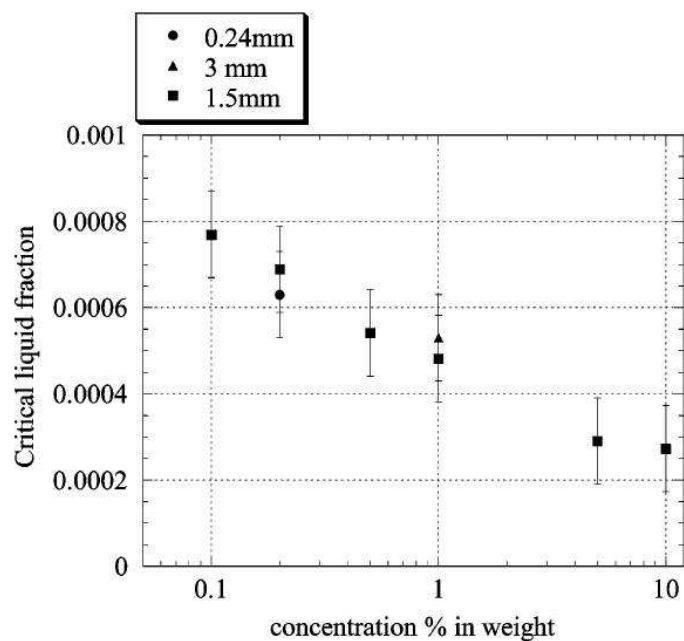
Une telle fraction liquide critique a déjà été mise en évidence expérimentalement par Carrier et Colin en 2003 lors de l'étude de la déstabilisation dynamique de mousses 3D sous drainage [10] comme illustré sur la figure 6.16. Les auteurs montrent que la valeur de cette fraction liquide critique (en dessous de laquelle la coalescence n'est plus négligeable), décroît avec la concentration en tensioactif puis reste constante après  $c/\text{cmc} = 40$ . Par ailleurs, cette fraction liquide critique ne dépend pas de la taille des bulles. Les auteurs suggèrent que la coalescence est influencée par des processus T1.

En 2011, Biance *et al.* [4] réalisent une étude de la coalescence lors de processus T1 induit sur des clusters de bulles. Ils montrent que la coalescence a lieu lors d'un T1 en dessous d'une certaine fraction liquide critique, qui ne montre aucune dépendance avec le rayon des bulles. Lors d'un T1, si le film a drainé, il n'y a plus assez de liquide disponible pour créer un nouveau film et il y a coalescence.

La déplétion est une piste envisageable pour expliquer la dépendance de cette fraction liquide critique avec la concentration. En 1990, Bibette *et al.* [5] observent pour des émulsions huile dans eau la séparation entre les gouttes les plus grosses, qui crèment, et les gouttes plus petites. Ils expliquent ce phénomène par une transition fluide-solide due à une attraction induite par la déplétion des micelles de tensioactifs. En effet lorsque deux gouttes d'huile s'approchent, le volume entre ces gouttes



**FIGURE 6.15** – Diagramme de stabilité de mousses 2D de SDS pour différents couples  $(\phi, c)$ . Les losanges vides représentent les mousses qui mûrissent, les losanges pleins représentent les mousses qui coalescent et mûrissent.



**FIGURE 6.16** – Graphique extrait de la référence [10]. Évolution de la fraction liquide critique en fonction de la concentration en TTAB ( $c_{mc} = 0,12\%$  en masse) pour des mousses 3D. Les différents symboles correspondent à différentes tailles de bords de Plateau.

devient un volume exclu pour les micelles. Cette interaction dépend de la taille des gouttes et de la fraction de phase continue (aqueuse dans ce cas) dans l'émulsion. La transition fluide-solide a en effet lieu sous une valeur critique de la fraction de phase continue qui est d'autant plus grande que la concentration est élevée. Dans notre cas également, la coalescence est observée à des fractions liquides d'autant plus grandes que la concentration est élevée.

Des expériences supplémentaires devront être faites pour comprendre le lien entre coalescence, fraction liquide et physico-chimie. Dans la suite des expériences, nous avons uniquement étudié des mousses dont les couples  $(\phi, c)$  se trouvent dans la zone de mûrissement seul.

### 6.5.2 Influence de la fraction liquide

À l'aide des méthodes décrites dans les sections 6.3.2 et 6.4, nous avons calculé le coefficient de diffusion effectif  $D_{\text{eff}}$  pour les mousses du diagramme 6.15 qui mûrissaient uniquement. Nous pouvons voir sur les figures 6.17a à 6.17f que  $D_{\text{eff}}$  semble décroître lorsque  $\phi$  augmente. Lorsque  $c = 1$  cmc (cf. figure 6.17a), le coefficient de diffusion semble, en moyenne, décroître lorsque la fraction liquide augmente. À  $c = 3$  cmc, en revanche, cette décroissance est moins marquée (cf. figure 6.17b). On observe, sur les figures 6.17c et 6.17d, une diminution non négligeable du coefficient de diffusion effectif lorsque la fraction liquide augmente pour les concentrations 5 cmc et 8 cmc. À  $c = 12$  cmc, on note une légère diminution de  $D_{\text{eff}}$  lorsque  $\phi$  augmente. Enfin, tout comme à 3 cmc, les mousses de SDS à  $c = 15$  cmc gardent un coefficient de diffusion effectif constant lorsque  $\phi$  augmente.

Nous avons vu dans la section 5.1.2 que lorsque l'on augmente la fraction liquide dans une mousse 2D entre deux plaques, la taille des pseudos bords de Plateau croît, diminuant la hauteur  $\varepsilon$  des films. La diffusion du gaz d'une bulle à une autre va dépendre de la taille de la surface à travers laquelle il passe. Ainsi, on s'attend à ce que le coefficient de diffusion effectif décroisse lorsque la fraction liquide augmente.

Nous avons donc évalué la hauteur  $\varepsilon$  des films de savon dans ces mousses grâce à la méthode décrite dans la section 5.1.2. La figure 6.18 montre d'une part que  $\varepsilon < e$  pour toutes les mousses, d'autre part que  $\varepsilon$  décroît lorsque  $\phi$  augmente comme attendu et enfin qu'il ne semble pas y avoir d'effet de la concentration  $c$  sur  $\varepsilon$ . L'approximation  $\varepsilon \simeq e$  faite dans la section 5.2.1 pour l'expression de la perméabilité  $\kappa$  en fonction de  $D_{\text{eff}}$  ne semble pas appropriée ici et nous proposons de réécrire l'équation 5.24 :

$$D_{\text{eff}} = \kappa \frac{2\pi}{3} \frac{\varepsilon \gamma_1}{e^2 P_n} \quad (6.8)$$

On remarquera cependant que la diminution de  $D_{\text{eff}}$  avec  $\phi$  est du même ordre de grandeur que l'écart entre les différentes méthodes de mesures.

Nous avons donc calculé la perméabilité des mousses étudiées grâce à l'équation 6.8 qui tient compte de la hauteur des films de savon. Les figures 6.19a à 6.19c montrent respectivement les valeurs obtenues grâce aux méthodes du temps catas-

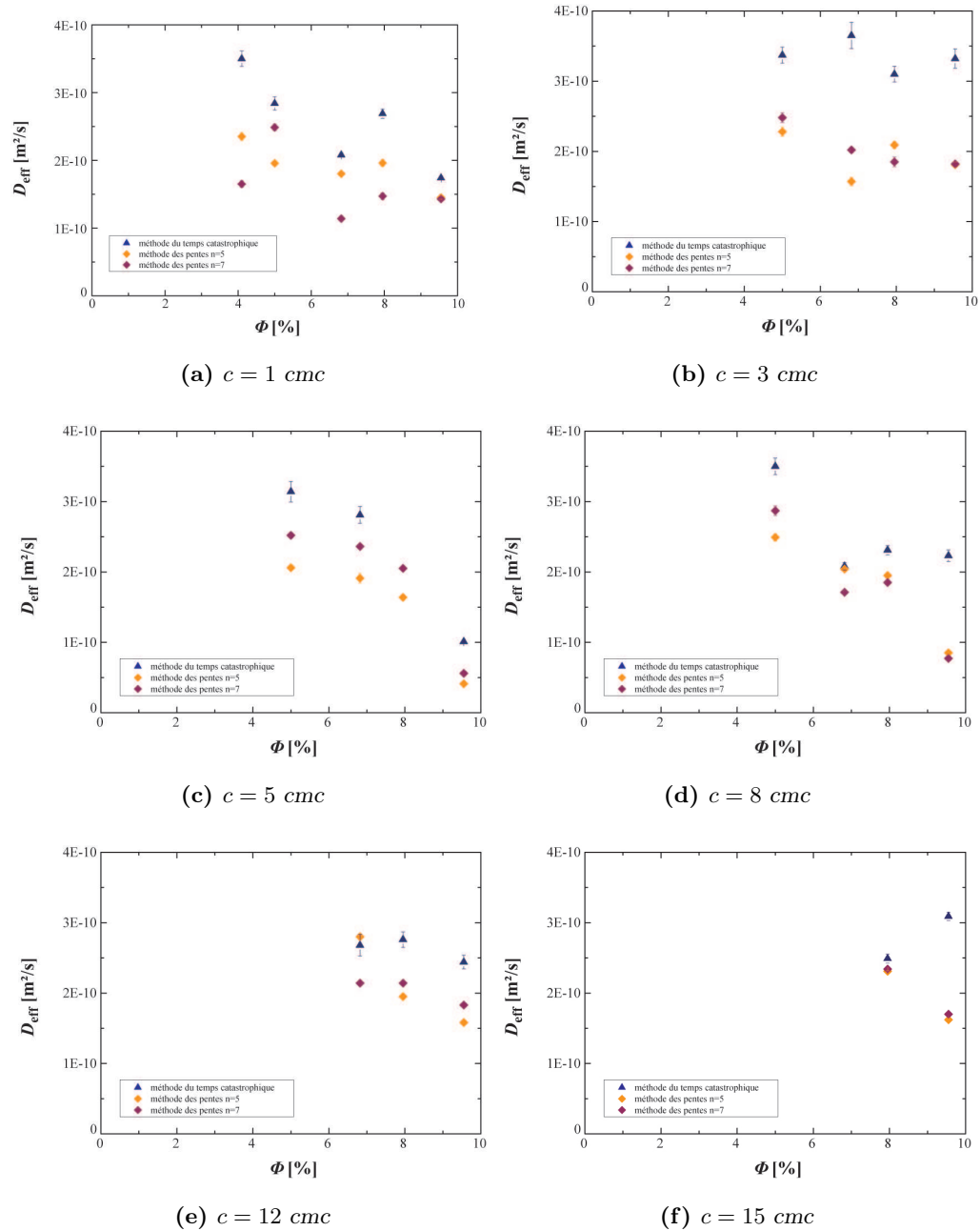
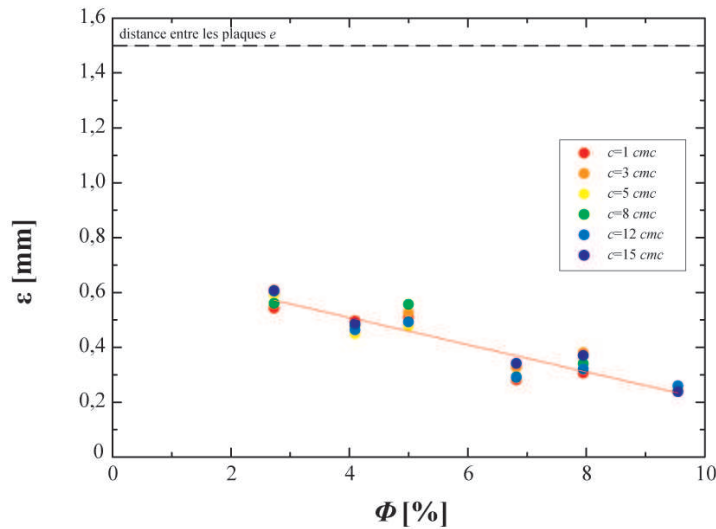


FIGURE 6.17 – Évolution du coefficient de diffusion effectif avec la fraction liquide pour des mousses 2D de SDS à diverses concentrations.



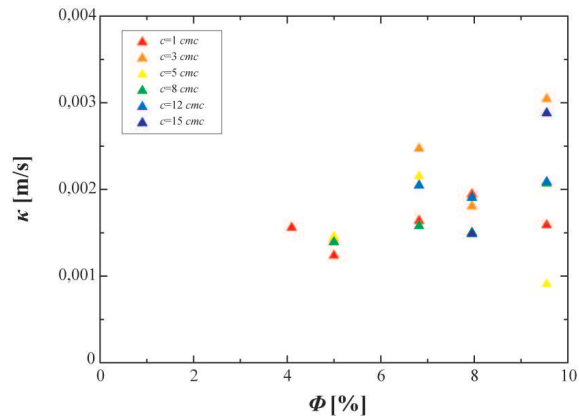
**FIGURE 6.18** – Évolution de la hauteur  $\varepsilon$  des films dans la mousse en fonction de la fraction liquide  $\phi$  et de la concentration  $c$  normalisée par la cmc. La ligne en pointillés noirs indique la distance  $e$  entre les plaques qui contiennent la mousse. La ligne rouge constitue un guide pour les yeux qui montre que  $\varepsilon$  décroît lorsque  $\phi$  augmente et qu'il n'y a pas d'influence de  $c$ . Les barres d'erreur pour  $\varepsilon$  sont de la taille des symboles.

trophique et des pentes pour  $n = 5$  et  $n = 7$ . Notre équation permet de supprimer la dépendance en fraction liquide. Les résultats obtenus sont du même ordre de grandeur que les valeurs disponibles dans la littérature (cf. figure 5.9), ce qui semble valider notre méthode [22, 23, 17, 24]. On remarque que le coefficient de diffusion est systématiquement surestimé avec la méthode du temps catastrophique. En effet, cette méthode prend comme temps catastrophique le moment où le nombre de bulles commence à diminuer. Cependant, nos mousses n'étant pas parfaitement monodisperse, la disparition des bulles à 5 voisines est un peu étalée dans le temps. Cette méthode, pratique, donne tout de même une très bonne approximation du coefficient de diffusion.

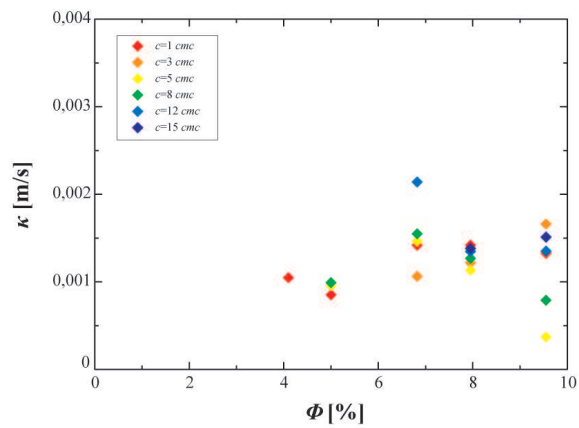
Nous avons observé ici que la fraction liquide semble jouer un rôle sur la diffusion du gaz dans les mousses bidimensionnelles par diminution de la taille des films entre les bulles. Ainsi, une mousse humide mûrit moins vite qu'une mousse sèche. Nous avons montré qu'il est possible de tenir compte de  $\phi$  pour le calcul de la perméabilité grâce à l'équation 6.8. Nous allons maintenant nous intéresser à l'influence de la concentration sur la perméabilité.

### 6.5.3 Influence de la concentration

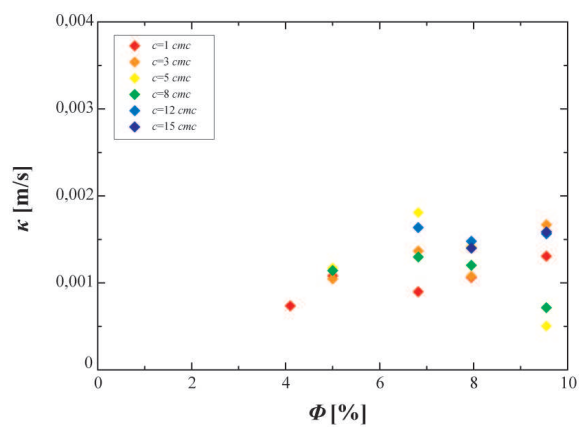
Nous avons ici représenté les perméabilités calculées précédemment, à l'aide des trois méthodes, en fonction de la concentration, dans le but d'en évaluer



(a)



(b)

(c)  $c = 15 \text{ cmc}$ 

**FIGURE 6.19** – Perméabilités calculées à l'aide de différentes méthodes. (a) Méthode du temps catastrophique. (b) Méthode des pentes pour  $n = 5$ . (c) Méthode des pentes pour  $n = 7$ .



l'influence. Les figures 6.20a, 6.20b, 6.20c et 6.20d montrent respectivement ces perméabilités pour des fractions liquides  $\phi$  de 5%, 6,82%, 7,95% et 9,55%. Lorsque  $\phi = 5\%$ ,  $\kappa$  n'évolue pas avec la concentration (cf. figure 6.20a). À  $\phi = 6,82\%$ , les résultats sont dispersés mais en moyenne  $\kappa$  reste constant lorsque  $c$  croît (cf. figure 6.20b). Tout comme à  $\phi = 5\%$ , les mousses ayant une fraction liquide de 7,95% ne voit pas leur perméabilité changer lorsque la concentration augmente (cf. figure 6.20c). Enfin les résultats obtenus à  $\phi = 9,55\%$  sont dispersés mais  $\kappa$  ne semble pas évoluer avec la concentration (cf. figure 6.20d). On ne remarque pas d'influence claire de la concentration sur les valeurs de perméabilités. Nous avons à chaque fois travaillé au dessus de la cmc, ce qui veut dire que les films sont saturés en tensioactifs. Dès lors, nous n'attendions aucune variation de la perméabilité avec la concentration en tensioactifs au dessus de la cmc. Ces résultats sont en accords avec ceux de Princen et Mason [25] ainsi que Nedyalkov *et al.* [22, 23].

Il est important de noter l'importante dispersion des valeurs de perméabilités pour  $\phi = 9,55\%$  sur la figure 6.20d. À cette fraction liquide, nous nous trouvons à la limite entre mousse sèche et humide, ce qui peut expliquer la dispersion des données.

#### 6.5.4 Influence du gaz

Dans les mousses de SDS étudiées précédemment, la phase gazeuse était constituée d'air, qui est un mélange de différents gaz. Nous avons voulu connaître l'influence de la nature du gaz sur la perméabilité des mousses. Pour cela, nous avons choisi de créer des mousses de concentration en SDS et de fraction liquide données et de changer la nature du gaz utilisé lors du moussage. Diverses mousses ont été générées par aspiration du liquide avec de l'azote, de l'argon et de l'air. Toutes ces mousses ont une aire de bulle moyenne  $\langle A \rangle \simeq 3 \text{ mm}^2$  mais aussi une fraction liquide  $\phi = 6 \%$  et une concentration en SDS  $c = 3 \text{ cmc}$ , couple  $(\phi, c)$  qui d'après la figure 6.15 se trouve dans la zone de mûrissement seul. Ces mousses ont été analysées selon les méthodes décrites précédemment et les perméabilités calculées à l'aide de l'équation 6.8.

Les coefficients de diffusion effectifs sont représentés sur la figure 6.21a et les perméabilités calculées à partir de ces coefficients de diffusion sont représentées sur la figure 6.21b. On remarque tout d'abord que les valeurs obtenues sont en accord avec les valeurs présentées précédemment pour des mousses de SDS ayant une concentration égale à 3 cmc, une fraction liquide proche de 6 % ainsi qu'une phase gaz composée d'air. D'autre part, les valeurs de coefficients de diffusion effectifs et de perméabilités sont les mêmes pour les mousses composées d'air et pour les mousses générées à partir d'azote. Ce résultat est encourageant étant donné que l'air, bien qu'étant un mélange de divers gaz, est composé à environ 78 % d'azote.

Enfin il est important de remarquer que les coefficients de diffusion et les perméabilités correspondantes, mesurés pour les mousses d'argon, sont légèrement supérieurs aux valeurs obtenues avec l'air et l'azote. Ces résultats sont en accord avec

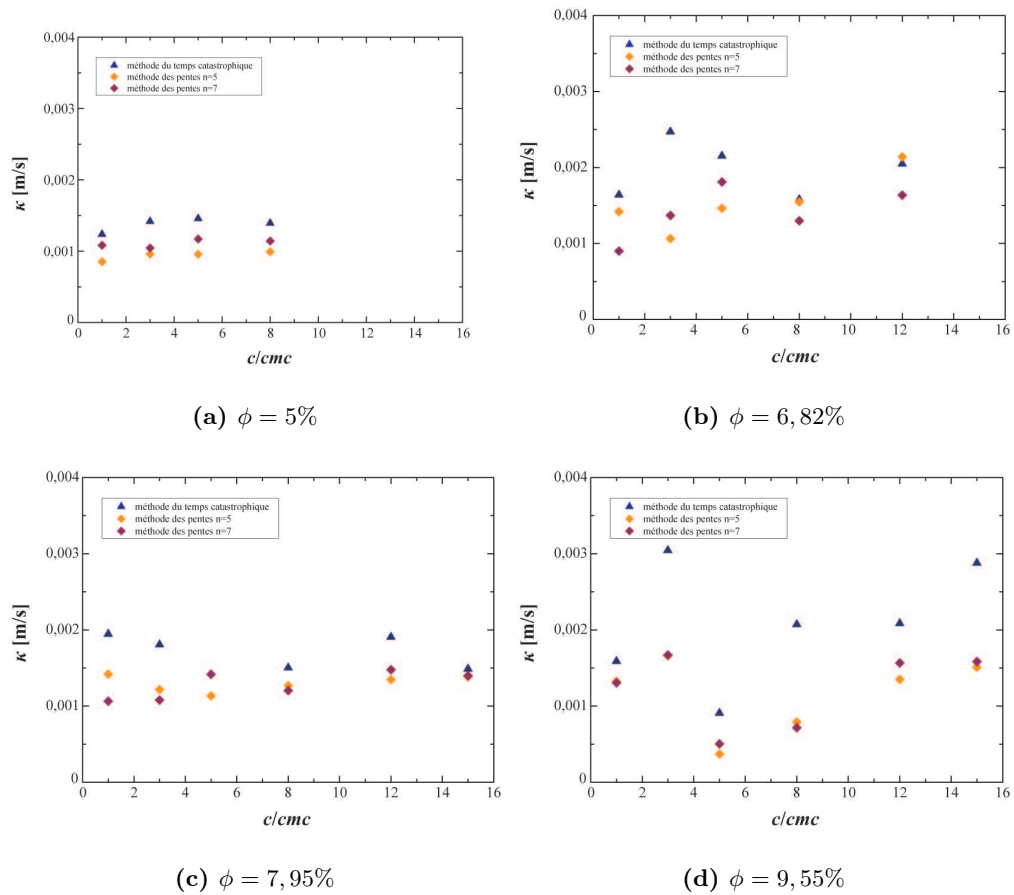
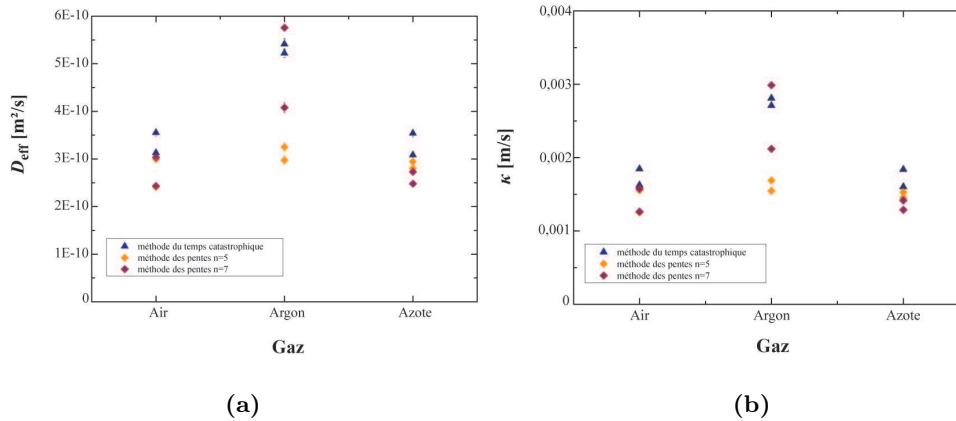


FIGURE 6.20 – Évolution de la perméabilité avec la concentration pour différentes fractions liquides.

ceux mesurés par Ramanathan *et al.*, ce qui crédite davantage la méthode de mesure proposée ici. Nous avons vu que la méthode du temps catastrophique avait tendance à surestimer la perméabilité. Cependant elle est pour moi la meilleure méthode à appliquer pour les raisons suivantes : (i) elle ne demande que le suivi de l'évolution du nombre de bulle total, qui peut être visuel, (ii) elle prend comme référence le début de l'évènement catastrophique, qui bien qu'étant une approximation permet d'avoir la même référence pour toutes les mousses étudiées et de faire la même erreur relative pendant toute l'étude ce qui n'est pas le cas de la méthode des pentes.



**FIGURE 6.21** – Coefficients de diffusion effectif (a) et perméabilités (b) mesurés pour différents gaz, de l'air, de l'argon et de l'azote, dans des mousses de SDS à  $c = 3 \text{ cmc}$  et  $\phi = 6 \%$ .

## Conclusion

Nous avons vu dans cette partie que le mûrissement des mousses 2D est bien décrit par la loi de von Neumann. La simplicité géométrique des mousses 2D, relativement aux mousses 3D, permet d'étudier le mûrissement avec des outils simples tels qu'une caméra et un objectif. L'étude du régime transitoire, qui dure quelques heures seulement, permet une mesure de la perméabilité de ces mousses. Nous avons en effet montré que le suivi du nombre de bulles au cours du temps, ou l'évolution de l'aire des bulles à 5 et 7 côtés, est suffisante au calcul de la perméabilité.

Nous avons étudié l'influence de la fraction liquide sur la taille des films et sur le transfert de gaz dans les mousses. Nous avons montré que l'augmentation de la fraction liquide dans les mousses rend la diffusion du gaz plus lente, par diminution de la taille de la surface d'échange c'est-à-dire des films. Nous avons proposé une équation qui relie perméabilité et coefficient de diffusion effectif qui prend en compte cette influence de la fraction liquide et permet de supprimer la dépendance en fraction liquide observée initialement.

Les résultats de perméabilité obtenus grâce à cette équation ont été comparés aux valeurs de la littérature, obtenues soit sur des interfaces uniques, soit dans des mousses 3D, et se sont révélés être du même ordre de grandeur. Mieux encore, des comportements similaires à ceux reportés dans la littérature ont été observés. En effet, lorsque nous changeons le gaz, nous observons des perméabilités de l'air et de l'azote très proches, et une perméabilité à l'argon plus élevée, comme reporté lors d'études antérieures. Nous n'observons aucune influence de la concentration en tensioactifs sur la perméabilité au dessus de la cmc, ce qui est en accord avec les modèles théoriques. Ceci porte crédit à notre méthode de mesure de la perméabilité dans des mousses 2D par l'étude de leur régime transitoire. Cette méthode est une mesure globale et *in situ*. Elle évite de passer par l'étude de mousses 3D et la mise en œuvre de méthodes lourdes. Nous pensons qu'elle peut être facilement mise en place avec relativement peu de moyens. Il suffit en effet de compter le nombre de bulles d'une mousse 2D lors de son mûrissement, ce qui nécessite un traitement d'image relativement limité. Si la mousse de départ est presque parfaitement monodisperse, il est même possible d'observer le début de l'évènement catastrophique à l'œil nu grâce à une vidéo de la mousse en train de mûrir.

Cette étude laisse également de nombreuses questions ouvertes. En effet nous avons réalisé un diagramme de stabilité de mousses de SDS. Le suivi simple, grâce à une caméra, de mousses 2D de différentes concentrations en SDS et de diverses fractions liquide, a permis de qualifier les modes de déstabilisation de ces mousses. Nous avons mis en évidence une fraction liquide critique en dessous de laquelle les mousses se déstabilisent par coalescence. Une étude plus approfondie devra être menée pour comprendre cette fraction liquide critique.

## Bibliographie

- [1] R. ARCHER et V. LA MER – « The rate of evaporation of water through fatty acid monolayers », *The Journal of Physical Chemistry* **59** (1955), p. 200–208. (Cit  en page 127.)
- [2] G. BARNES et T. QUICKENDEN – « The theoretical evaporation resistance of an hexagonal array of monolayer molecules », *Journal of Colloid and Interface Science* **37** (1971), p. 581 – 584. (Cit  en page 128.)
- [3] G. BARNES, T. QUICKENDEN et J. SAYLOR – « A statistical calculation of monolayer permeation by water », *Journal of Colloid and Interface Science* **33** (1970), p. 236 – 243. (Cit  en pages 127 et 128.)
- [4] A.-L. BIANCE, A. DELBOS et O. PITOIS – « How topological rearrangements and liquid fraction control liquid foam stability », *Phys. Rev. Lett.* **106** (2011), p. 068301. (Cit  en pages 22, 45 et 158.)
- [5] J. BIBETTE, D. ROUX et N. F. – « Depletion interactions and fluid-solid equilibrium in emulsions », *Physical Review Letters* **65** (1990), p. 2470–2473 (English). (Cit  en page 158.)
- [6] M. BLANK – « An approach to a theory of monolayer permeation by gases », *The Journal of Physical Chemistry* **68** (1964), p. 2793–2800. (Cit  en pages 127 et 128.)
- [7] A. BROWN, W. THUMAN et J. MCBAIN – « The surface viscosity of detergent solutions as a factor in foam stability », *Journal of Colloid Science* **8** (1953), p. 491 – 507. (Cit  en pages 126 et 130.)
- [8] A. BROWN, W. THUMAN et J. MCBAIN – « Transfer of air through adsorbed surface films as a factor in foam stability », *Journal of Colloid Science* **8** (1953), p. 508 – 519. (Cit  en pages 126 et 130.)
- [9] I. CANTAT, S. COHEN-ADDAD, F. ELIAS et F. GRANER – *Les mousses : Structure et dynamique*,  chelles (Paris), Belin, 2010. (Cit  en pages 6, 7, 10, 14, 15, 17, 20, 22, 24, 67, 113, 121, 122 et 124.)
- [10] V. CARRIER et A. COLIN – « Coalescence in draining foams », *Langmuir* **19** (2003), p. 4535–4538. (Cit  en pages 20, 22, 45, 158 et 159.)
- [11] N. DENKOV, V. SUBRAMANIAN, D. GUROVICH et A. LIPS – « Wall slip and viscous dissipation in sheared foams : Effect of surface mobility », *Colloids and Surfaces A : Physicochemical and Engineering Aspects* **263** (2005), p. 129 – 145. (Cit  en page 136.)
- [12] J. DUPLAT, B. BOSSA et E. VILLERMAUX – « On two-dimensional foam ageing », *Journal of Fluid Mechanics* **673** (2011), p. 147–179 (English). (Cit  en pages 124 et 125.)
- [13] R. FARAJZADEH, R. KRASDEV et P. L. J. ZITHA – « Foam film permeability : Theory and experiment », *Advances In Colloid And Interface Science* **137** (2008), p. 27–44 (English), 6th Eurofoam Conference, Potsdam, GERMANY, JUL 02-06, 2006. (Cit  en page 137.)

- [14] C. GAY, P. ROGNON, D. REINELT et F. MOLINO – « Rapid Plateau border size variations expected in three simple experiments on 2D liquid foams », *European Physical Journal E* **34** (2011). (Cit  en pages 120 et 121.)
- [15] D. KASHCHIEV – « On the stability of membrane, foam and emulsion bilayers with respect to rupture by hole nucleation », *Colloid & Polymer Science* **265** (1987), p. 436–441. (Cit  en page 128.)
- [16] D. KASHCHIEV et D. EXEROWA – « Nucleation mechanism of rupture of newtonian black films. i. theory », *Journal of Colloid and Interface Science* **77** (1980), p. 501 – 511. (Cit  en page 128.)
- [17] R. KRUSTEV, D. PLATIKANOV et M. NEDYALKOV – « Permeability of common black foam films to gas. part 2 », *Colloids and Surfaces A : Physicochemical and Engineering Aspects* **123 - 124** (1997), p. 383 – 390. (Cit  en page 162.)
- [18] R. KRUSTEV, D. PLATINAKOV et M. NEDYALKOV – « Permeability of common black foam films to gas. part 1 », *Colloids and Surfaces A : Physicochemical and Engineering Aspects* **79** (1993), p. 129 – 136. (Cit  en page 128.)
- [19] I. LANGMUIR et D. B. LANGMUIR – « The effect of monomolecular films on the evaporation of ether solutions. », *The Journal of Physical Chemistry* **31** (1926), p. 1719–1731. (Cit  en pages 127 et 128.)
- [20] J. LI, H. SCHÜRING et R. STANNARIUS – « Gas permeation through ultrathin liquid films », *Langmuir* **18** (2002), p. 112–119. (Cit  en page 127.)
- [21] S. MUKHERJEE et H. WIEDERSICH – « Morphological and viscoelastic properties of dense foams generated from skin cleansing bars », *Colloids and Surfaces A : Physicochemical and Engineering Aspects* **95** (1995), p. 159 – 172. (Cit  en page 137.)
- [22] M. NEDYALKOV, R. KRUSTEV, D. KASHCHIEV, D. PLATIKANOV et D. EXEROWA – « Permeability of newtonian black foam films to gas », *Colloid & Polymer Science* **266** (1988), p. 291–296. (Cit  en pages 128, 129, 131, 162 et 164.)
- [23] M. NEDYALKOV, R. KRUSTEV, A. STANKOVA et D. PLATIKANOV – « Mechanism of permeation of gas through newton black films at different temperatures », *Langmuir* **8** (1992), p. 3142–3144. (Cit  en pages 133, 134, 162 et 164.)
- [24] P. NGUYEN QUOC, P. ZITHA et P. CURRIE – « Effect of foam films on gas diffusion », *Journal of Colloid and Interface Science* **248** (2002), p. 467 – 476. (Cit  en pages 129, 133, 134 et 162.)
- [25] H. PRINCEN et S. MASON – « The permeability of soap films to gases », *Journal of Colloid Science* **20** (1965), p. 353 – 375. (Cit  en pages 124, 126, 130, 131, 133 et 164.)
- [26] M. RAMANATHAN, H.-J. MÜLLER, H. MÖHWALD et R. KRUSTEV – « Foam films as thin liquid gas separation membranes », *ACS Applied Materials & Interfaces* **3** (2011), p. 633–637. (Cit  en pages 133 et 134.)
- [27] A. SAINT-JALMES – « Physical chemistry in foam drainage and coarsening », *Soft Matter* **2** (2006), p. 836–849 (English). (Cit  en pages 23 et 136.)

- 
- [28] A. SAINT-JALMES, M.-L. PEUGEOT, H. FERRAZ et D. LANGEVIN – « Differences between protein and surfactant foams : Microscopic properties, stability and coarsening », *Colloids and Surfaces A : Physicochemical and Engineering Aspects* **263** (2005), p. 219 – 225. (Cité en pages 23 et 135.)
- [29] G. SCHLIECKER – « Structure and dynamics of cellular systems », *Advances In Physics* **51** (2002), p. 1319–1378. (Cité en pages 122 et 124.)
- [30] J. STAVANS – « The evolution of cellular structures », *Reports On Progress In Physics* **56** (1993), p. 733–789. (Cité en pages 122 et 124.)
- [31] S. TCHOLAKOVA, Z. MITRINOVA, K. GOLEMANOV, N. DENKOV, M. VETHAMUTHU et K. P. ANANTHAPADMANABHAN – « Control of ostwald ripening by using surfactants with high surface modulus », *Langmuir* **27** (2011), p. 14807–14819. (Cité en pages 136 et 137.)
- [32] D. WEAIRE et S. HUTZLER – *The Physics Of Foams*, Oxford University Press, 2000. (Cité en pages 6, 7, 15, 17, 24, 122, 124 et 173.)

Quatrième partie

Mousses en microgravité





---

Nous savons que les mousses subissent l'attraction gravitationnelle en se déstabilisant par l'écoulement du liquide entre les parois des bulles. Nous avons présenté dans les chapitres précédents des moyens de s'affranchir du drainage, afin d'étudier d'autres processus de déstabilisation dont les temps caractéristiques sont plus courts. Il reste cependant un domaine de fraction liquide très peu étudié et dont la compréhension est donc limitée. En effet, lorsque la fraction liquide dans une mousse devient supérieure à 20 % la rapidité du drainage gravitaire ainsi que l'apparition d'instabilités hydrodynamiques rendent impossible l'obtention d'une mousse stable assez longtemps pour être étudiée [7]. Il existe cependant une transition importante autour de 36 % de liquide que l'on appelle la transition de « jamming ». Si  $\phi > 36\%$ , les bulles deviennent sphériques et évoluent de façon autonome au sein de ce que l'on qualifie de liquide bulleux. Cette transition marque également la disparition des propriétés viscoélastiques de la mousse.

Le projet européen FOAM, démarré en 2000 et financé par l'Agence Spatiale Européenne (ESA) et par les agences spatiales des pays participant (CNES en France), est né de la volonté des scientifiques de vaincre cette limite expérimentale. En effet les agences spatiales offrent la possibilité aux scientifiques de mener des études en conditions de microgravité dans un laboratoire de la Station Spatiale Internationale (ISS). L'accès à l'apesanteur ouvre ainsi l'opportunité de faire un pas supplémentaire dans la compréhension d'un domaine des mousses dont l'étude était jusqu'alors inenvisageable. Cependant, réaliser des expériences dans l'espace n'est pas aussi simple que sur Terre et cela constitue un véritable challenge. Le développement d'un module expérimental demande le concours à la fois d'équipes scientifiques et d'experts en ingénierie spatiale. Les enjeux de telles études requièrent également des phases de tests préliminaires, qui sont rendues possible grâce aux vols paraboliques. En France, la société Novespace, filiale du Centre Nationale des Etudes Spatiales (CNES), organise des campagnes de vols paraboliques à bord de l'A300 Zéro-G. Ainsi, étudier des mousses en microgravité demande de la patience car les projets s'étalent parfois sur plusieurs dizaines d'années. Je présenterai dans cette quatrième et dernière partie, le petit pas accompli dans cette « aventure spatiale ».

Nous articulerons cette partie en deux chapitres selon les deux axes majeurs du projet FOAM : Foam-Coarsening (Foam-C) et Foam-Stability (Foam-S). D'abord, nous testerons un module expérimental dédié à l'étude du mûrissement de mousses humides, en vols paraboliques et sur terre dans le cadre du projet Foam-C. Enfin, nous verrons comment un dispositif expérimental simple a permis l'étude de la stabilité de mousses humides sur l'ISS grâce au projet Foam-S.



**Sommaire**

---

<b>7.1 Principe</b>	<b>176</b>
<b>7.2 Module expérimental</b>	<b>176</b>
7.2.1 Les cellules	177
7.2.2 Les blocs de cellules	178
7.2.3 Génération de la mousse	178
<b>7.3 Caractérisation</b>	<b>179</b>
7.3.1 Suivi vidéo	179
7.3.2 Diffusion multiple de la lumière	179
7.3.2.1 Transmission diffuse de la lumière ou DTS	179
7.3.2.2 Diffusion dynamique de la lumière ou DWS	180
<b>7.4 Tests préliminaires</b>	<b>180</b>
7.4.1 Les Plurionics	180
7.4.2 TTAB	181
7.4.3 TTAB + Dodécanol	181
7.4.3.1 TTAB + Dodécanol + Glycérol	181
7.4.3.2 TTAB + Particules	181
7.4.3.3 Bilan	182
<b>7.5 Campagne de vols paraboliques</b>	<b>182</b>
7.5.1 Principe des vols paraboliques	182
7.5.1.1 A300 Zéro-G	182
7.5.1.2 Technique des vols paraboliques	190
7.5.2 Objectifs	190
7.5.3 Résultats	191

---

Nous allons présenter dans ce chapitre une partie du projet européen Foam-C qui utilise la microgravité pour rendre possible l'étude du mûrissement de mousses humides. Ce projet a débuté en 2000 et se poursuivra à l'horizon 2014 par le lancement d'un module expérimental sur la Station Spatiale Internationale. Nous présenterons donc ici notre contribution à ce long projet.

Nous rappellerons tout d'abord l'intérêt de la microgravité pour l'étude des mousses humides et les objectifs du projet. Ensuite, nous présenterons le module expérimental dédié à cette étude, dont le développement a été possible grâce à une longue collaboration entre l'équipe scientifique du projet et une équipe d'ingénieur

d'EADS-ASTRIUM. Enfin, nous présenterons les résultats des tests qui ont été réalisés sur Terre et en vols paraboliques afin de tester le système de génération de ce module.

## 7.1 Principe

Le projet Foam-C vise l'étude du mûrissement dans les mousses en fonction de leur fraction liquide (cf. 1.1.3.2). Le mûrissement dans les mousses est l'évolution de la structure des mousses par diffusion du gaz des bulles de forte pression vers les bulles de faible pression (c.f. 1.2.3). Ce phénomène conduit à la diminution du nombre de bulles jusqu'à disparition totale de la mousse. Les fractions liquides étudiées ici seront majoritairement dans la gamme des mousses humides, c'est-à-dire  $\phi \gtrsim 5\%$  (c.f. section 1.1.3.2), puisque leur étude est presque impossible sur Terre à cause du drainage. De plus, lors du développement du module par EADS-ASTRIUM il s'est avéré difficile de générer des mousses ayant des fractions liquides inférieures à 10%.

Les questions auxquelles nous essayerons de répondre durant ce projet sont :

- Est-ce que le régime de croissance auto-similaire, régime stationnaire obtenu aux temps longs pour des mousses sèches et pour lequel on a  $\langle R \rangle \sim \sqrt{t}$ , avec  $\langle R \rangle$  le rayon moyen des bulles et  $t$  le temps, est également observé pour des mousses humides? Quel est l'influence de la fraction liquide sur ce régime?
- Comment évoluent les réarrangements topologiques (c.f. 1.2.4) au moment de la transition mousse sèche-mousse humide?

## 7.2 Module expérimental

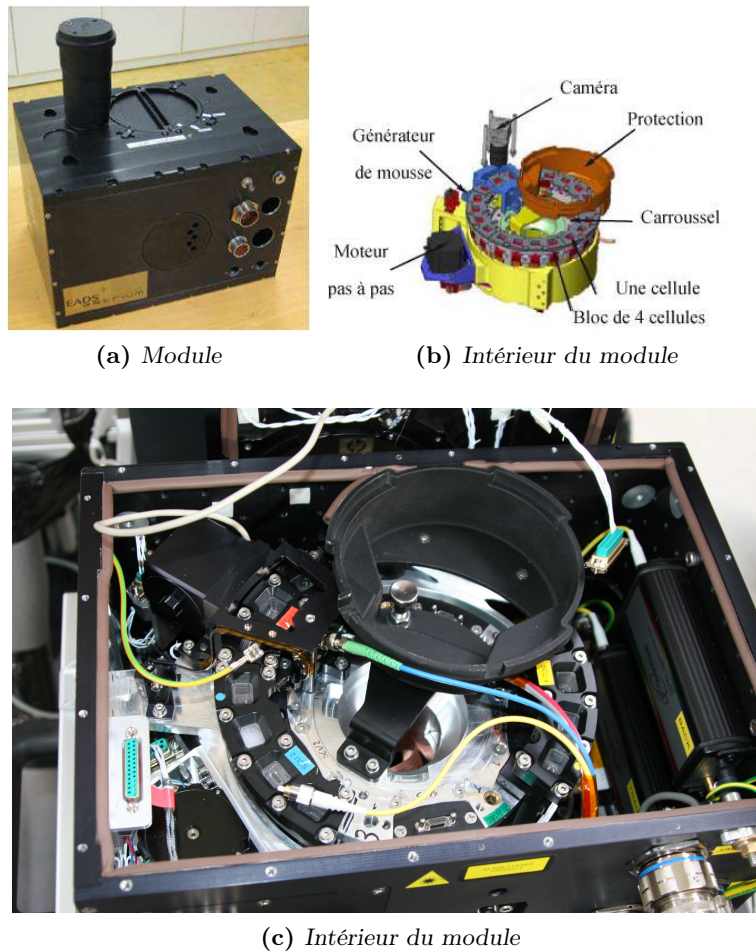
Pour mener à bien le projet, le développement d'un module expérimental a été sous-traité chez EADS-ASTRIUM. Le développement d'un module expérimental destiné à être envoyé sur l'ISS est un travail laborieux. En effet, il doit répondre au cahier des charges imposé par les agences spatiales, mais aussi au cahier des charges défini par l'équipe scientifique. La marge de manœuvre du premier étant extrêmement restreinte, c'est souvent le second qui doit être remanié. Cependant, une longue et efficace collaboration entre l'équipe de scientifiques du projet et les ingénieurs d'EADS-ASTRIUM a permis le développement d'un module répondant aux exigences scientifiques et aérospatiales.

Ce module devait être capable d'une part de générer les mousses et d'autre part d'assurer leur caractérisation. Dans le but de pouvoir réaliser un nombre maximal d'expériences, c'est-à-dire de tester un nombre maximal de systèmes moussants, les cellules sont interchangeables en orbite.

Les caractéristiques principales du module sont l'étanchéité de la boîte lorsque fermée et le possible remplacement des cellules sur l'ISS ou en vols paraboliques afin d'optimiser le nombre d'échantillons étudiés. Les dimensions externes de la boîte

doivent être au maximum de  $400 \times 270 \times 280 \text{ mm}^3$ . La boîte doit contenir à la fois le système de génération de la mousse et les outils de caractérisation. La figure 7.1a montre la dernière version du module.

On voit sur les figures 7.1b et 7.1c qu'un carrousel permet d'amener par rotation la cellule contenant la solution désirée à la position où sont activés le moussage et la caractérisation. Notons que cette configuration n'est pas définitive, en effet comme nous le verrons plus loin, l'emplacement de la caméra est uniquement dédié aux tests préliminaires de moussage.

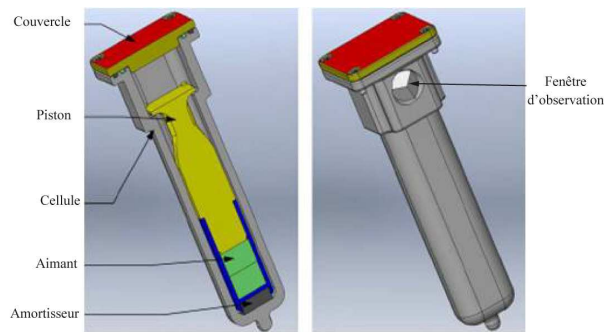


**FIGURE 7.1** – Module expérimental. (a) Photographie du module. (b) Schéma de l'intérieur du module. (c) Photographie de l'intérieur du module.

### 7.2.1 Les cellules

Les cellules, visibles sur les figures 7.2 et 7.13b ont une contenance de 2,97 ml de liquide lorsqu'elles contiennent le piston. Le piston est mis en mouvement grâce à un champ magnétique, il est donc équipé d'aimants permanents. Les cellules sont faites de polycarbonate. L'étanchéité est assurée par deux joints toriques. Le poly-

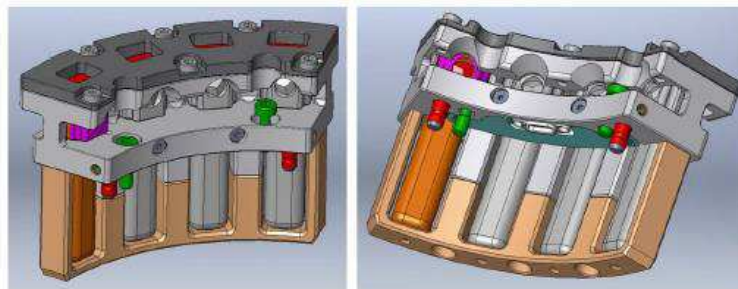
carbonate, transparent, rend possible l'observation de la mousse dans les cellules.



**FIGURE 7.2** – Schéma d'une cellule, en coupe à gauche et de l'extérieur à droite. La cellule contient un piston comprenant un aimant permanent. Un amortisseur permet d'absorber les chocs lors des oscillations du piston. Un couvercle, 4 vis et 2 joints toriques (non visibles) assurent l'étanchéité de la cellule.

## 7.2.2 Les blocs de cellules

Chaque bloc contient 4 cellules (cf. figure 7.3). Le carrousel peut contenir jusqu'à 5 blocs, soit un maximum de 20 cellules. Cependant les blocs de cellules sont interchangeables.



**FIGURE 7.3** – Schéma d'un bloc contenant 4 cellules. Les vis qui permettent l'extraction et le remplacement d'un bloc sont repérables en vert.

## 7.2.3 Génération de la mousse

Les dimensions restreintes ont rendu difficile le développement d'un système de moussage efficace. Il s'agit d'un système de piston se trouvant à l'intérieur de la cellule, entraîné par un champ magnétique externe. La mousse est générée grâce aux oscillations du piston dans la cellule, déclenchées grâce à un champ magnétique. Les mouvements de va et vient cisaille le liquide afin d'y incorporer de l'air pour générer une mousse. Les bobines sont alimentées en courant électrique grâce au moteur pas à

pas. Chaque cellule contient un gaz choisi et une solution à physico-chimie contrôlée, dont le volume est fixé afin de contrôler la fraction liquide. Des oscillations du piston dans la cellule vont permettre le mélange du liquide et du gaz pour créer la mousse. Le piston est entraîné grâce à un aimant permanent lui-même entraîné par un champ électromagnétique. Un courant alternatif permet un mouvement de va et vient du piston.

## 7.3 Caractérisation

### 7.3.1 Suivi vidéo

Une caméra va permettre de réaliser un suivi visuel de l'évolution de la mousse. La caméra va permettre d'inspecter l'homogénéité de la mousse générée, de déterminer la distribution de taille des bulles et de suivre l'évolution de ces paramètres pendant le vieillissement de la mousse. Précisons que seules les bulles en contact avec la fenêtre d'observation seront caractérisées. La caméra utilisée sera une caméra IDS UI-1490SE de résolution 3480.2748 pixels<sup>2</sup>.

### 7.3.2 Diffusion multiple de la lumière

Les mousses sont des systèmes qui sont opaques du fait de la réflexion et de la réfraction de la lumière sur la multitude d'interfaces qui les composent. Ceci constitue un problème majeur pour l'observation de l'évolution de ces mousses. Pourtant il est possible d'en tirer parti. En effet, si l'on connaît la fraction liquide dans une mousse, on peut connaître la taille moyenne des bulles par la mesure d'intensité lumineuse transmise par cette mousse. D'autre part, l'utilisation d'une lumière cohérente permet de corrélérer l'intensité transmise par différentes régions de la mousse et ainsi d'accéder à la dynamique des réarrangements de bulle.

Un laser est utilisé comme source lumineuse. Il illumine une zone réduite sur le côté de la cellule et la lumière réfléchie et transmise est mesurée par : (i) des photodiodes à avalanche qui la convertissent en signaux électriques. Ces signaux permettent de calculer une fonction de corrélation ainsi que l'intensité moyenne de la lumière. (ii) une caméra rapide équipée d'un capteur linéaire pour la SVS qui donne une liste de 1024 valeurs de niveau de gris qui représentent le mouchetage.

Nous n'allons que décrire brièvement ces outils dont le développement est suivi par Reinhard Hoehler de l'Institut des nanosciences à Paris. On peut cependant voir sur la figure 7.4 comment seront positionnés les différents outils de caractérisation optique.

#### 7.3.2.1 Transmission diffuse de la lumière ou DTS

La DTS va permettre d'acquérir des informations sur l'évolution de la taille moyenne des bulles au cours du temps. Ceci va permettre de palier les lacunes de la caméra, qui ne permettra que la détermination de la distribution de taille des bulles se trouvant en contact avec la fenêtre d'observation.



### 7.3.2.2 Diffusion dynamique de la lumière ou DWS

La DWS permet la caractérisation de la nature et du taux moyen de réarrangement des bulles. Une version simplifiée sera utilisée dans l'ISS [2].

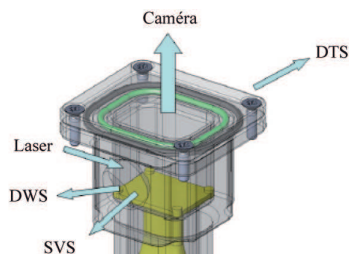


FIGURE 7.4 – Schéma de la cellule et de la disposition des appareils de caractérisation.

## 7.4 Tests préliminaires

Une campagne de tests préliminaires a eu lieu en novembre 2011 dans les laboratoires d'EADS-ASTRIUM en Allemagne. Cette campagne avait pour objectif de vérifier la capacité du système de piston à générer des mousses. Différents systèmes physico-chimiques ont été testés, avec 3 valeurs de fractions liquides différentes, afin d'identifier les limites de l'appareillage.

### 7.4.1 Les Plurionics

La figure 7.5 montre les tests réalisées avec des Plurionics à 20 g/L. La 1ère colonne montre l'état de la solution dans la cellule avant le début du moussage. La seconde colonne indique les paramètres utilisés pour le moussage, c'est-à-dire la fréquence  $F$  et la durée  $t$  des oscillations du piston dans la cellule. La troisième colonne montre le résultat du cycle d'oscillations. La photographie est prise immédiatement après l'arrêt des oscillations. Dans certains cas, un second cycle d'oscillations est immédiatement effectué après le premier, dont les paramètres se trouvent dans la colonne 4. Enfin, le résultat obtenu après le second cycle de moussage se trouve dans la quatrième colonne.

La première observation est que dans le cas  $\phi = 15\%$  lors d'une fréquence d'oscillation du piston de  $F = 10$  Hz, celui-ci n'oscille que sur 50% de la longueur totale de la cellule. Ceci a été observé visuellement car le piston ne venait pas au contact de la fenêtre d'observation, mais également acoustiquement. Abaisser la fréquence à 5 Hz et le temps d'oscillation à 45 s permet d'obtenir un mouvement du piston sur toute la longueur de la cellule et l'obtention d'une mousse homogène. Cette difficulté d'oscillation du piston a également été observée lorsque  $\phi = 40\%$  et lorsque la fréquence et la durée d'oscillation sont maximales.

Aucun problème de moussage n'a été observé à  $\phi = 30\%$ . Notons également que les cycles de moussage d'une durée de 10 s sont réalisés dans le but d'avoir des informations de références qui seront comparées aux informations collectées lors des vols paraboliques. Ces tests ne seront pas discutés ici. En effet nous verrons par la suite que la durée de la micropesanteur en vols paraboliques est courte et que le temps des cycles de moussages doit être réduit. Enfin, lorsque de la mousse est présente avant moussage dans la cellule, c'est qu'il n'a pas été possible d'attendre que la mousse se déstabilise entre plusieurs tests par manque de temps. Nous rappelons que les systèmes sélectionnés sont des systèmes stables vis à vis de la coalescence dans le but de pouvoir en étudier le mûrissement sur l'ISS.

#### 7.4.2 TTAB

La figure 7.6 montre les tests effectués et les résultats de moussage obtenus avec une solution de TTAB à 5 g/L. Ici il n'a pas été possible de générer de mousse à basse fraction liquide (5%) même en réduisant la fréquence et la durée des oscillations. Des tests préliminaires effectués par les ingénieurs d'ASTRIUM avaient montré qu'il serait difficile d'atteindre une fraction liquide aussi basse.

#### 7.4.3 TTAB + Dodécanol

La figure 7.7 montre les tests effectués et les résultats de moussage obtenus avec une solution de TTAB à 5 g/L à laquelle nous avons ajouté du dodécanol. De la même manière que pour les Pluronic, le piston ne se déplace pas dans toute la cellule lorsque  $F = 10$  Hz et  $\phi = 15\%$ . Aucun problème de moussage n'est à relever pour les fractions liquides plus élevées.

##### 7.4.3.1 TTAB + Dodécanol + Glycérol

Les figures 7.8 et 7.9 montrent les tests effectués et les résultats de moussage obtenus avec une solution de TTAB à 5 g/L à laquelle nous avons ajouté du dodécanol et du glycérol. Le moussage de cette solution, plus visqueuse que les précédentes, s'est avéré difficile. Nous avons eu l'idée de tester le système de moussage tête vers le bas, afin que la gravité aide le déplacement du piston au lieu de le rendre difficile. Lorsque  $\phi = 15\%$  aucun des paramètres testés n'a permis d'obtenir une mousse homogène. A  $\phi = 30\%$  les résultats obtenus avec le système tête en bas se sont avérés proches de ceux obtenus précédemment.

##### 7.4.3.2 TTAB + Particules

La figure 7.10 montre les tests effectués et les résultats de moussage obtenus avec une solution de TTAB à 5 g/L à laquelle nous avons ajouté une certaine concentration de particules. À basse concentration en TTAB et en particules, il est impossible quels que soient les paramètres d'obtenir une mousse homogène. Lorsque la concentration en particule augmente, les mousses obtenues sont homogènes à

basse et haute fréquence, ce qui est également le cas pour une concentration en particule de 5% et une fraction liquide de 50%. Retourner le système tête vers le bas améliore le déplacement du piston, cependant les particules tombent par gravité sur la fenêtre d'observation, rendant l'observation de la taille des bulles impossible.

### 7.4.3.3 Bilan

Le bilan de ces tests préliminaires est que, comme attendu, il est difficile d'obtenir des mousses à basse fraction liquide, surtout pour des systèmes visqueux car le déplacement du piston dans la cellule est difficile. Nous avons identifié qu'une basse fréquence et un court temps d'oscillation étaient préférables dans la majorité des cas. Nous avons souhaité tester le système tête vers le bas afin de savoir si la gravité a une influence. Cette configuration améliore le déplacement du piston, nous pouvons nous attendre à des résultats intermédiaires en conditions de microgravité. Enfin, nous avons rencontré des problèmes relatifs au système optique permettant l'observation de la couche de bulle en contact avec la fenêtre d'observation. En effet, l'objectif utilisé ne permettait pas d'obtenir une image nette de la première couche de bulles sur l'ensemble de la fenêtre d'observation, rendant impossible une automatisation du traitement d'image permettant de déterminer la distribution de taille de bulle. Les résultats présentés ici sont donc des résultats qualitatifs. L'objectif utilisé n'est cependant pas l'objectif final qui devrait entrer prochainement en fabrication et sera disponible avant l'envoi du module sur l'ISS.

## 7.5 Campagne de vols paraboliques

### 7.5.1 Principe des vols paraboliques

#### 7.5.1.1 A300 Zéro-G

L'Airbus A300 Zéro-G (c.f. figure 7.11) est un ancien avion commercial racheté par la société Novespace, filiale du Centre Nationale des Etudes Spatiales (CNES). Il est maintenant exploité dans le cadre de campagne de vols paraboliques ayant pour objet une activité de recherche en conditions de microgravité et organisées pour le compte d'agences spatiales (ESA, CNES, DLR, JAXA). La figure 7.14a montre un aperçu de l'intérieur de l'avion. La partie centrale est totalement vide et recouverte du sol au plafond par un revêtement spécial. Ainsi la zone dédiée aux activités de recherche s'étend sur 100 m<sup>2</sup> et peut accueillir au maximum 15 postes d'expérimentation. L'avant et l'arrière de l'avion comportent toujours des sièges destinés aux phases de décollage et d'atterrissage, un vol peut accueillir au maximum 40 passagers. Cet avion a une envergure de 44 mètres et une longueur de 54 mètres [5].






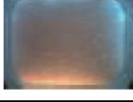











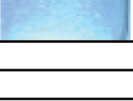
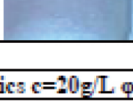
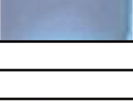






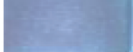
Pluronics $c=20\text{g/L}$ $\phi=15\%$				
Etat initial	Cycle 1	Résultat	Cycle 2	Résultat
Liquide	F=10Hz t=90s	 Piston 50%		
	F=5Hz t=90s		F=10Hz t=90s	
	F=5Hz t=45s		F=10Hz t=45s	 Piston 50%
	F=8Hz t=90s	Piston 75%		
	F=10Hz t=90s			
Liquide	F=10Hz t=45s		F=5Hz t=45s	
Liquide	F=10Hz t=10s			
Pluronics $c=20\text{g/L}$ $\phi=30\%$				
Etat initial	Cycle 1	Résultat	Cycle 2	Résultat
Liquide	F=10Hz t=90s			
Liquide	F=10Hz t=10s			
	F=10Hz t=45s		F=5Hz t=45s	
	F=5Hz t=45s		F=10Hz t=45s	
Pluronics $c=20\text{g/L}$ $\phi=40\%$				
Etat initial	Cycle 1	Résultat	Cycle 2	Résultat
Liquide	F=10Hz t=90s	 Piston 30%		
Liquide	F=10Hz t=10s			
	F=10Hz t=45s		F=5Hz t=45s	
	F=5Hz t=45s		F=10Hz t=45s	

FIGURE 7.5 – Tableau récapitulatif des tests de moussage effectués avec les Pluronics.

TTAB $c=5\text{g/L}$ $\phi=5\%$				
Etat initial	Cycle 1	Résultat	Cycle 2	Résultat
Liquidee	F=10Hz t=90s	 Piston 50%		
	F=5Hz t=90s			
	F=10Hz t=45s		F=5Hz t=45s	
Liquide	F=10Hz t=10s	Pas de mousse		
TTAB $c=5\text{g/L}$ $\phi=30\%$				
Etat initial	Cycle 1	Résultat	Cycle 2	Résultat
Liquide	F=10Hz t=90s			
	F=5Hz t=90s			
Liquide	F=10Hz t=10s			
	F=10Hz t=45s		F=5Hz t=45s	
	F=5Hz t=45s		F=10Hz t=45s	
TTAB $c=5\text{g/L}$ $\phi=50\%$				
Etat initial	Cycle 1	Résultat	Cycle 2	Résultat
Liquide	F=10Hz t=90s			
Liquide	F=10Hz t=90s			
	F=5Hz t=90s		F=10Hz t=90s	
Liquide	F=10Hz t=10s			

FIGURE 7.6 – Tableau récapitulatif des tests de moussage effectués avec du TTAB.

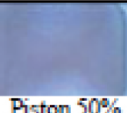

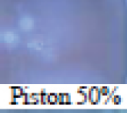



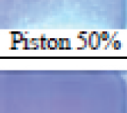


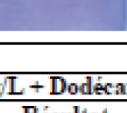







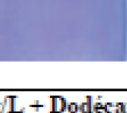

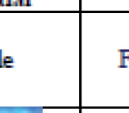
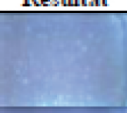


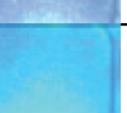
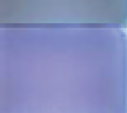


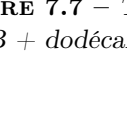
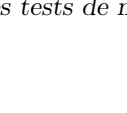


TTAB $c=5g/L$ + Dodécanol $\varphi=15\%$				
Etat initial	Cycle 1	Résultat	Cycle 2	Résultat
Liquide	F=5Hz t=10s	 Piston 50%		
	F=10Hz t=10s	 Piston 50%		
	F=10Hz t=90s			
	F=10Hz t=45s	 Piston 50%	F=5Hz t=45s	
	F=5Hz t=45s		F=10Hz t=45s	 Piston 50%
TTAB $c=5g/L$ + Dodécanol $\varphi=30\%$				
Etat initial	Cycle 1	Résultat	Cycle 2	Résultat
Liquide	F=5Hz t=10s			
	F=10Hz t=10s			
	F=10Hz t=90s			
	F=10Hz t=45s		F=5Hz t=45s	
	F=5Hz t=45s		F=10Hz t=45s	
TTAB $c=5g/L$ + Dodécanol $\varphi=40\%$				
Etat initial	Cycle 1	Résultat	Cycle 2	Résultat
Liquide	F=5Hz t=10s			
	F=10Hz t=10s			
	F=10Hz t=90s			
	F=10Hz t=45s		F=5Hz t=45s	
	F=5Hz t=45s		F=10Hz t=45s	

FIGURE 7.7 – Tableau récapitulatif des tests de moussage effectués avec des solutions de TTAB + dodécanol.














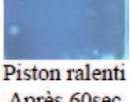
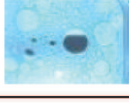

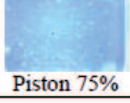

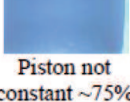

TTAB c=5g/L + Dodécanol + Glycérol $\phi=15\%$				
Etat initial	Cycle 1	Résultat	Cycle 2	Résultat
Liquide	F=10Hz t=10s	Pas de mousse		
	F=10Hz t=90s	 Piston 30%		
	F=10Hz t=45s	 Piston 30%	F=5Hz t=45s	 Piston 50%
	F=10Hz t=90s Puissance max	 Piston 30%		
	F=5Hz t=90s Puissance max	 Après 20 s Piston 50%		
	F=5Hz t=45s		F=10Hz t=45s	
Liquide	F=5Hz t=90s Tête en bas	 Piston ralenti Après 60sec		
	F=5Hz t=45s Tête en bas		F=10Hz t=45s Tête en bas	 Piston 75%
	F=10Hz t=45s Tête en bas	 Piston not constant ~75%	F=5Hz t=45s Tête en bas	

FIGURE 7.8 – Tableau récapitulatif des tests de moussage effectués avec des solutions de TTAB + dodécanol + glycérol (1<sup>ière</sup> partie).




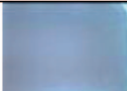










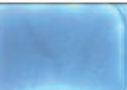





TTAB c=5g/L + Dodécanol + Glycérol $\phi=30\%$				
Etat initial	Cycle 1	Résultat	Cycle 2	Résultat
Liquide	F=10Hz t=10s			
	F=5Hz t=45s		F=10Hz t=45s	 Piston 50%
	F=5Hz t=60s Tête en bas			
	F=5Hz t=45s Tête en bas	 Après 20sec piston 75%	F=10Hz t=45s Tête en bas	 Piston 75%
	F=10Hz t=45s Tête en bas	 Piston quasiment 100%	F=5Hz t=45s Tête en bas	
TTAB c=5g/L + Dodécanol + Glycérol $\phi=40\%$				
Etat initial	Cycle 1	Résultat	Cycle 2	Résultat
Liquide	F=10Hz t=10s			
	F=5Hz t=90s Tête en bas	 Piston ralenti après 20sec		
	F=5Hz t=45s Tête en bas		F=10Hz t=45s Tête en bas	 Piston 75%
	F=10Hz t=45s Tête en bas	 Piston 75%	F=5Hz t=45s Tête en bas	

FIGURE 7.9 – Tableau récapitulatif des tests de moussage effectués avec des solutions de TTAB + glycérol (2<sup>ème</sup> partie).















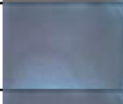


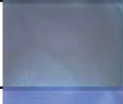







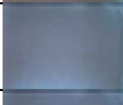


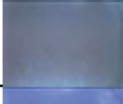





TTAB $c=5g/L$ + Particules $c=5\%$ $\phi=5\%$				
Etat initial	Cycle 1	Résultat	Cycle 2	Résultat
Liquide	F=5Hz t=10s	 Piston 50%		
Liquide	F=10Hz t=10s	 Piston 50%		
	F=10Hz t=45s	 Piston 30%	F=5Hz t=45s	 Piston 30%
Liquide	F=5Hz t=45s	 Piston 50%	F=10Hz t=45s	 Piston 50%
Liquide	F=5Hz t=10s Tête en bas			
TTAB $c=5g/L$ + Particules $c=30\%$ $\phi=5\%$				
Etat initial	Cycle 1	Résultat	Cycle 2	Résultat
	F=5Hz t=10s			
Liquide	F=10Hz t=90s			
	F=10Hz t=45s		F=5Hz t=45s	
	F=5Hz t=45s		F=10Hz t=45s	
	F=5Hz t=15s Tête en bas			
TTAB $c=5g/L$ + Particules $c=5\%$ $\phi=50\%$				
Etat initial	Cycle 1	Résultat	Cycle 2	Résultat
	F=5Hz t=10s			
Liquide	F=10Hz t=90s			
	F=10Hz t=45s		F=5Hz t=45s	
	F=5Hz t=45s		F=10Hz t=45s	
	F=5Hz t=10s Tête en bas			
	F=10Hz t=10s Tête en bas			

FIGURE 7.10 – Tableau récapitulatif des tests de moussage effectués avec des solutions de TTAB + particules.



(a) Avant le vol



(b) Atterrissage

**FIGURE 7.11** – Photographies de l'Airbus A300 Zéro-G exploité par Novespace pour des campagnes de vols paraboliques.

### 7.5.1.2 Technique des vols paraboliques

Durant un vol parabolique, l'A300 Zéro-G effectue des manœuvres de montées et de descentes appelées paraboles, espacées d'un certain laps de temps. Ces paraboles permettent d'atteindre des conditions de micropesanteur pendant une durée maximale de 22 secondes. Pour ce faire, deux pilotes d'essais en vol ainsi que deux ingénieurs sont présents dans la cabine de pilotage. Ils ont des rôles bien précis, le premier pilote est responsable du pilotage de l'assiette tandis que le second maîtrise l'inclinaison de l'avion, les deux ingénieurs s'occupent du régime du moteur pour l'un et de la surveillance des paramètres sur les instruments du tableau de bord pour l'autre. Les étapes de cette parabole sont représentées sur la figure 7.12 :

- **Entrée en parabole** Environ une demi-heure après le décollage, l'A300 Zéro-G entre dans une situation de vol classique à une altitude de 20 000 pieds. Le pilote cabre alors le nez de l'avion pendant 20 s afin d'atteindre une assiette positive de  $45^\circ$  et une altitude de 24 000 pieds. Durant cette phase, le pilote indique aux passagers de l'avion l'évolution de l'assiette de l'avion «  $30^\circ$ ,  $40^\circ$  ». Durant cette phase les personnes présentes dans l'avion ressentent un facteur de charge d'environ 1,8 fois l'accélération  $g$  de la pesanteur de la Terre.
- **Injection en parabole** Le pilote annonce alors le début de la manœuvre d'injection « Injection ! ». Il pousse le manche jusqu'à annuler la portance exercée sur les ailes (incidence de portance nulle), pendant que l'ingénieur naviguant réduit la poussée des moteurs afin d'équilibrer la traînée exercée sur l'avion. Cette phase dure environ 5 secondes.
- **Phase d'apesanteur** L'avion n'est maintenant plus soumis qu'à la seule force de gravitation terrestre et l'ensemble de ses occupants se retrouve en situation de chute libre pendant environ 22 secondes. La trajectoire ainsi suivie est un arc de parabole, au sommet duquel l'avion atteint une altitude de 28 000 pieds. Lorsque l'assiette de l'avion est de  $-20^\circ$ , le pilote indique aux passagers l'évolution de l'assiette «  $20^\circ$ ,  $30^\circ$ ,  $40^\circ$  ».
- **Sortie de parabole** L'avion arrive enfin à une altitude de 24 000 pieds et une assiette négative de  $45^\circ$ . Le pilote annonce la sortie de la parabole « Pull out ! » et redresse l'avion. Pendant environ 20 secondes, les occupants ressentent un facteur de charge de  $1,8g$ . L'avion retrouve sa situation de vol initial en palier stabilisé.

Pendant un vol, l'avion va ainsi réaliser 32 paraboles consécutives, avec quelques phases de repos d'environ 5 minutes toutes les 5 paraboles, pendant lesquels l'avion reste en vol stabilisé et les expérimentateurs peuvent réaliser d'éventuels réglages sur leurs dispositifs expérimentaux [5, 4, 3].

### 7.5.2 Objectifs

L'objectif de la campagne de vols paraboliques est d'évaluer la capacité du système de piston du module expérimental à générer des mousses à partir des solutions moussantes en condition de microgravité. Les données expérimentales acquises pen-

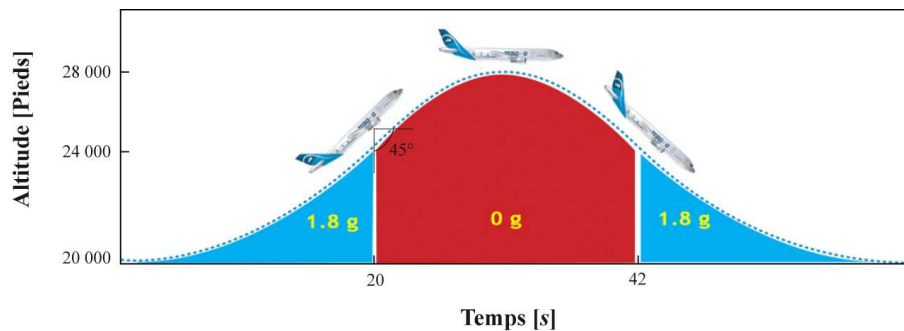


FIGURE 7.12 – Schéma représentant une parabole.

Les vols seront comparés aux données recueillies pendant la phase de tests au sol réalisés dans les laboratoires d'EADS-ASTRIUM.

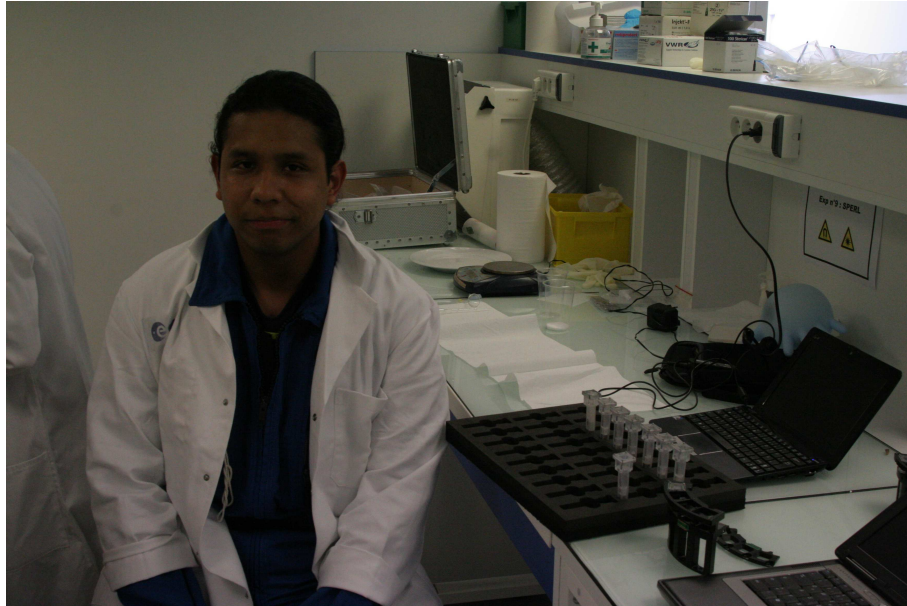
L'évaluation se fait par un suivi vidéo pendant et après la génération de la mousse. Les paramètres suivants seront évalués pour chaque échantillon :

- Quantité de mousse obtenue en fonction de la durée et de la fréquence des oscillations du piston.
- Diamètre moyen des bulles.

### 7.5.3 Résultats

La campagne de vols paraboliques a été réalisée en mai 2012. Un bâti spécial a été développé par l'équipe d'ingénieurs d'EADS-ASTRIUM. On voit sur la figure 7.14 que celui-ci est constitué de deux parties et nécessite donc deux opérateurs pendant les tests en vols. La première partie se compose du module et de l'ordinateur relié aux outils de caractérisation. Le second bâti supporte lui l'ordinateur qui contrôle le système de moussage du module. On peut également observer sur la figure 7.13 le laboratoire de Novespace où ont été remplis les cellules qui ont été testées.

Les données recueillies n'ont pas encore été analysées et synthétisées par l'équipe de scientifiques qui se réunira bientôt. Toutefois nous pouvons déjà dire que le système de moussage fonctionne au moins aussi bien en conditions de microgravité que sur Terre.

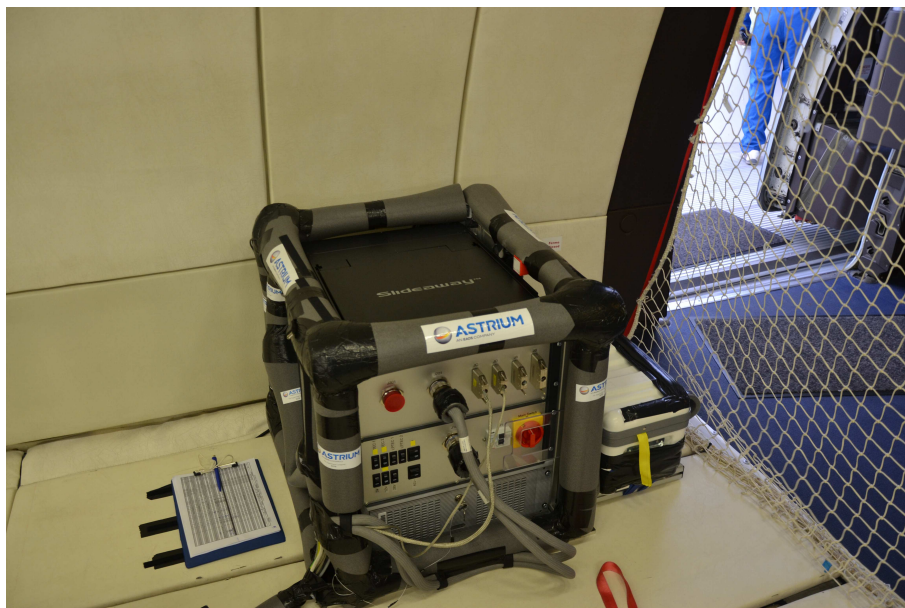
(a) *Laboratoire*(b) *Les cellules*

**FIGURE 7.13** – (a) Photographie du laboratoire et de Paolo Aguilar Valiente (EADS-ASTRIUM) devant notre paillasse (b) Les cellules prêtes à être placées dans les blocs.





(a) Partie 1 : Module et PC pour la caractérisation



(b) Partie 2 : PC de contrôle du système de moussage

**FIGURE 7.14** – Photographies du bâti conçu par l'équipe EADS-ASTRIUM pour la campagne de vols paraboliques. (a) Partie 1 du bâti comprenant le module et le PC permettant l'observation de la mousse. De gauche à droite Hervé Caps (GRASP ULG), Marco Stelzer (EADS-ASTRIUM), Laurie Saulnier (LPS UPSUD) (b) Partie 2 comprenant le PC qui contrôle le système de génération de la mousse.



## Sommaire

---

<b>8.1 Objectifs</b> . . . . .	<b>195</b>
<b>8.2 Dispositif expérimental</b> . . . . .	<b>195</b>
<b>8.3 Résultats expérimentaux</b> . . . . .	<b>196</b>
<b>Bibliographie</b> . . . . .	<b>205</b>

---

Ce chapitre fait l'objet de notre participation au projet européen Foam-S qui tire partie de la microgravité pour étudier la stabilité des mousses humides. Les objectifs du projet seront d'abord exposés puis nous présenterons le dispositif expérimental qui a été développé pour une étude sur l'ISS. Nous confronterons ensuite les résultats obtenus grâce à ce dispositif sur Terre et sur l'ISS.

### 8.1 Objectifs

Comme nous l'avons vu précédemment dans ce manuscrit, la gravité joue un rôle important quant à la génération et la stabilité des mousses. En particulier, il est impossible d'étudier sur Terre des mousses ayant une fraction liquide supérieure à 20% car celles-ci se déstabilisent presque immédiatement sous l'action du drainage gravitaire. Etudier ces mousses en microgravité permet de lever cette limite. Le but du projet Foam-S est d'étudier d'une part la stabilité des mousses humides et d'autre part la capacité de certains systèmes à mousser en microgravité afin de prédire le comportement des fluides envoyés sur l'ISS.

En 2009, le projet Foam-S a bénéficié d'une opportunité d'expériences à bord de l'ISS, celles-ci ont été réalisées par l'astronaute Frank De Winne. Nous allons ici présenter les tests qui ont été réalisés et les conclusions associées.

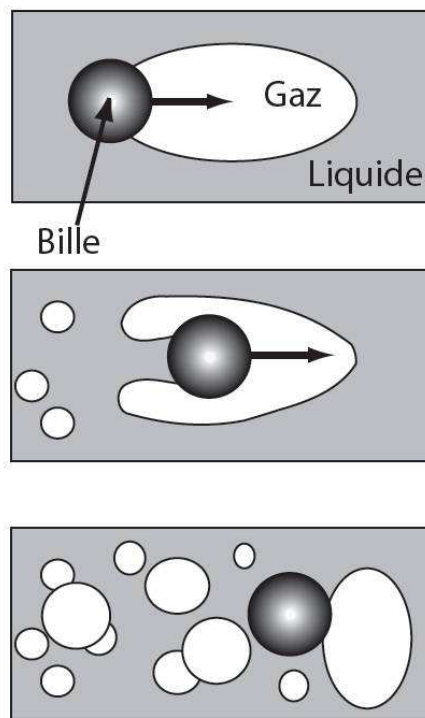
### 8.2 Dispositif expérimental

Un dispositif expérimental simple a été spécialement développé au GRASP par Hervé Caps, Giles Delon et Nicolas Vandewalle. Il est constitué de 12 cellules cylindriques en polycarbonate, de diamètre interne 12 mm et de longueur 40 mm. Chaque cellule contient une bille céramique de diamètre 11 mm. Cette bille va permettre, par agitation manuelle du dispositif pendant 10 s, de générer une mousse par cisaillement du liquide et du gaz contenus dans la cellule comme illustré sur la figure



8.1. Les tests ont été réalisés sur l'ISS par Franck De Winne (cf. figure 8.2) et sur Terre par Hervé Caps, Giles Delon et moi-même. La question de la reproductibilité du moussage peut alors être soulevée. Nous avons retenu comme critères d'agitation une faible amplitude et une fréquence élevée. Nous disposons de vidéos de Franck DeWinne réalisant les tests sur l'ISS afin d'apprécier visuellement ces paramètres avant les tests au sol qui ont eu lieu à l'automne 2010.

Une fois la phase d'agitation terminée, les tubes sont placés devant une source lumineuse et un suivi vidéo est assuré durant 30 minutes. Précisons que la source lumineuse utilisée est un écran d'ordinateur en mode puissance maximale comme illustré par la figure 8.2.



**FIGURE 8.1** – Schéma représentant le principe de moussage. La bille cisaille le liquide et l'air pendant l'agitation de la cellule et forme la mousse. Crédit : Reine-Marie Guillermic.

### 8.3 Résultats expérimentaux

Un total de 60 échantillons ont été envoyés sur l'ISS, certains d'entre eux sont visibles sur la figure 8.3. Toutes les cellules sont remplies à 30% avec les solutions d'intérêt. Nous allons ici présenter les données les plus pertinentes qui ont également fait l'objet d'une publication en 2011 [6].

Les uniques données collectées lors des tests sont des images juste après moussage et durant les 30 minutes suivantes. Nous avons confronté sur la figure 8.4, des

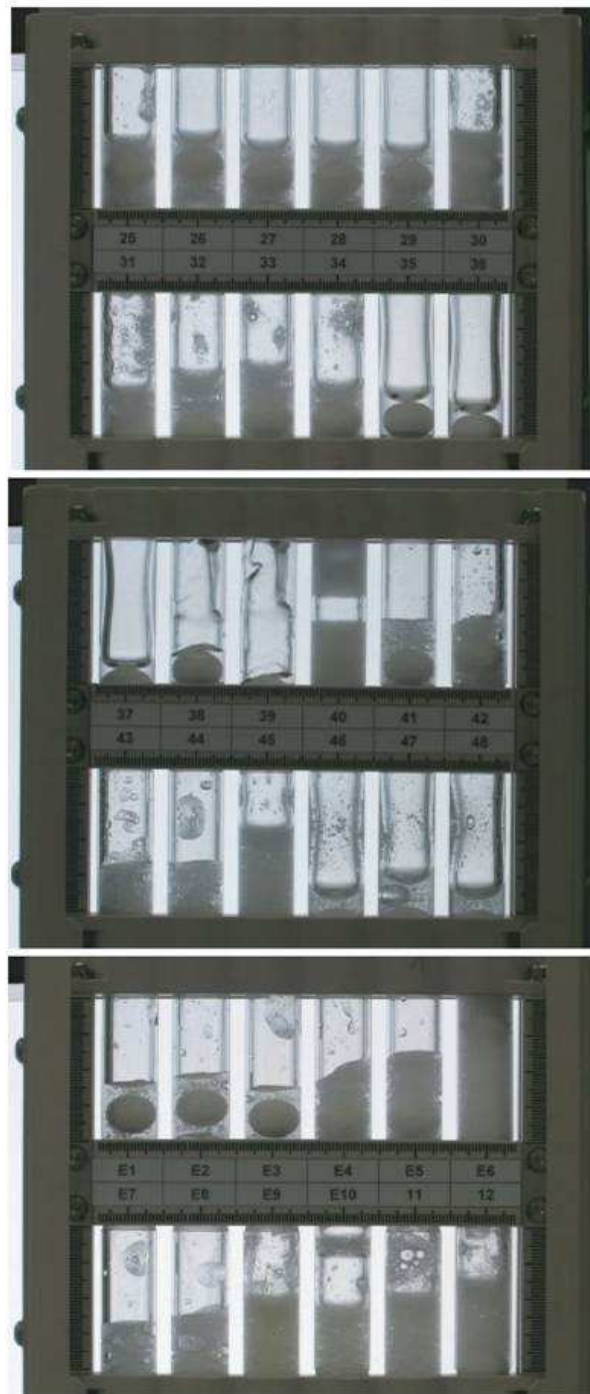


**FIGURE 8.2** – Photographie de l’astronaute Franck De Winne à bord de l’ISS posant à côté du dispositif expérimental Foam-S. Crédit : NASA/ESA.

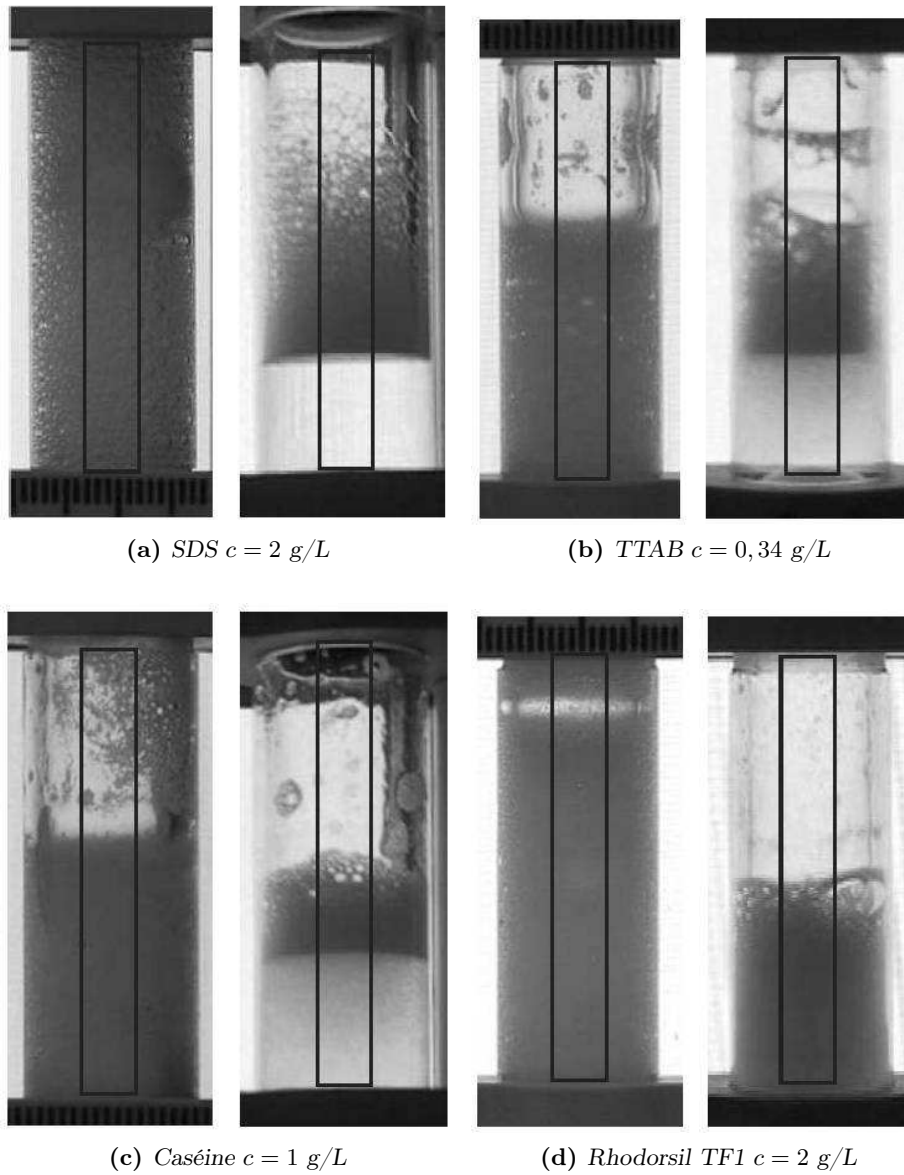
photographies prises juste après moussage sur l’ISS et sur Terre respectivement. Tout d’abord, il est évident sur ces photographies que la quantité de mousse obtenue sous  $0g$  (ISS) est plus importante qu’en  $1g$  (Terre). Soulignons le cas très particulier du Rhodorsil TF1 (figure 8.4d) qui est un agent anti-mousse, c’est-à-dire qu’il déstabilise rapidement la mousse après génération. Il semblerait que le pouvoir anti-mousse du Rhodorsil TF1 soit inefficace en l’absence de gravité. En effet, lors du moussage sur l’ISS, la solution de Rhodorsil TF1 a permis de remplir totalement la cellule de mousse.

Nous avons procédé à un traitement d’image permettant d’extraire l’évolution de la fraction volumique de mousse dans chaque cellule au cours du temps. Pour cela, les images sont binarisées et la fraction de mousse est extraite grâce à la différence de contraste entre la mousse et le liquide et/ou l’air. Pour ceci, seul le centre de la cellule est analysé afin d’éviter les effets de courbures sur les bords de la cellule. Un rectangle noir est représenté sur la figure 8.4 pour illustrer la zone considérée. La fraction volumique de la mousse  $\Phi$  est définie comme le volume occupé par la mousse normalisé par le volume de la cellule vide (auquel on soustrait le volume occupé par la bille). Les fractions volumiques calculées juste après moussage sont disponibles sur la figure 8.5. Notons que la quantité de mousse obtenue sous  $0g$  est toujours supérieure à celle obtenue sous  $1g$  à l’exception de la dispersion aqueuse de billes de verre. Les échantillons de la figure 8.4 sont repérables dans le tableau par la présence d’un astérisque.

La figure 8.6 montre l’évolution de cette fraction volumique de mousse au cours du temps sous  $1g$  (symboles pleins) et  $0g$  (symboles vides) pour certains échantillons. Les mousses de SDS sous  $1g$  se déstabilisent au bout d’une dizaine de secondes. On le note car la fraction volumique décroît drastiquement sur la figure 8.6a. En revanche



**FIGURE 8.3** – Photographie d'une partie des échantillons testés sur l'ISS. Crédit : NASA/ESA.



**FIGURE 8.4** – Photographies de quelques échantillons prisent juste après moussage sur l'ISS (à gauche) et sur Terre (à droite).

solution	$\Phi(0g)$	$\Phi(1g)$
SDS 0.05g/L	0.569	0.295
SDS 2 g/L *	0.889	0.873
TF1 + SDS *	0.938	0.465
H2O/gly (30/70) +SDS	0.258	0.234
TTAB 0.024 g/L	0.71	0.026
TTAB 0.34 g/L *	0.697	0.351
Carboxymethylcellulose + TTAB	0.621	0.093
Tween 20 0.012 g/L	0.653	0.04
Tween 20 0.12 g/L	0.41	0.06
glass beads	0.42	0.435
Lysozyme	0.227	0.051
Lactoglobuline	0.4951	0.238
Casein 0.01g/L	0.511	0.247
Casein 1g/L *	0.803	0.267
Egg	0.519	0.327
Chocolate foam ingredients	0.627	0.055

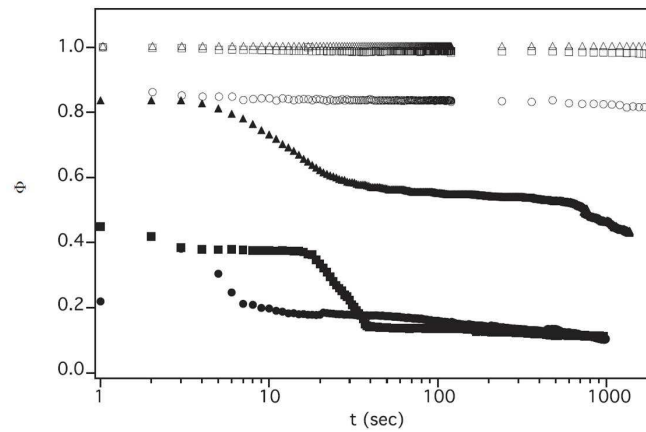
**FIGURE 8.5** – Figure extraite de la référence [6]. Liste des échantillons testés et les fractions volumiques de mousse obtenues juste après moussage sur l’ISS (seconde colonne) et sur Terre (dernière colonne).

sous 0g ces mousses restent stables durant toute la période d’observation (30 min). Les mêmes observations peuvent être faites dans le cas du TTAB et de la Caséine respectivement sur les figure 8.6b et 8.6c.

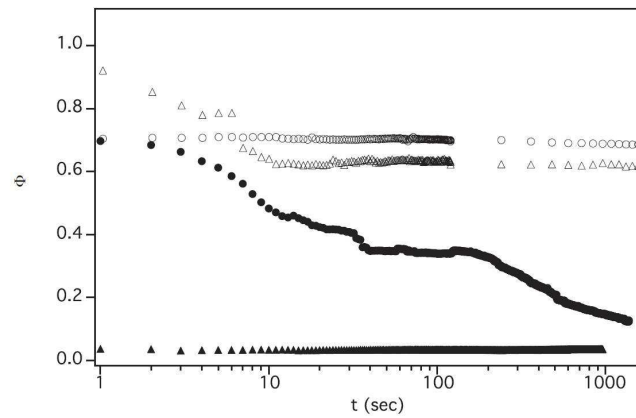
Le cas le plus intéressant est sans doute celui du Rhodorsil TF1 sur la figure 8.6a. Lorsque l’on fait mousser une solution de Rhodorsil + SDS à 2g/L sur Terre, celle-ci se déstabilise très vite, en revanche en l’absence de gravité elle se comporte comme une solution ne contenant que du SDS. Ceci nous laisse à penser que le mécanisme de destruction des mousses du Rhodorsil TF1 nécessite le drainage gravitaire. Cet effet de l’apesanteur avait été prévu il y a quelques années : la gravité aiderait les particules d’antimousse à pénétrer dans les films de savon pour les rompre, alors qu’en apesanteur, elles resteraient dans les bords de Plateau [1]. Ce résultat intéressant devra être étudié plus en détails.

Précisons que des mousses d’eau avec une fraction liquide de 30 % ont pu être générées lors de cette étude sur l’ISS et qu’elles se sont avérées stables pendant les 30 minutes d’observation. Ceci réouvre la question du rôle des tensioactifs dans la stabilité des mousses et de l’importance de la rhéologie de surface. Enfin, une deuxième expérience FOAM-S a été effectuée en janvier 2012. Il s’agissait de reproduire l’expérience réalisée par Franck De Winne en 2009, avec d’autres solutions qui sont répertoriées sur la figure 8.7. Il s’agit principalement de mousses d’émulsions qui ne sont pas stables sur Terre, de mousses de squalane qui est un lubrifiant, d’eau

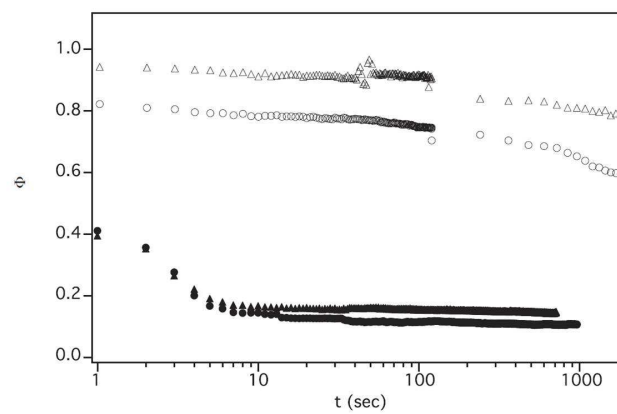
pure et d'antimousses. Le dépouillement des données est encore en cours, ce qui ne nous permet pas de les décrire ici.



(a) SDS  $c = 0,05$  g/L (cercles) et  $c = 2$  g/L (triangles) et Rhodorsil TF1 + SDS  $c = 2$  g/L (carrés)



(b) TTAB  $c = 0,34$  g/L (cercles) et  $c = 0,024$  g/L (triangles)



(c) Caséine  $c = 0,1$  g/L (cercles) et  $c = 0,1$  g/L (triangles)

**FIGURE 8.6** – Figures extraites de la référence [6]. Evolution de la fraction volumique de mousse au cours du temps. Les symboles pleins correspondent à  $1g$  et les symboles vides à  $0g$ .

#	Name	CAS No.	Concentration maximum	Maximum Liquid fraction (%) +/- 0.5%
1	Water	7732-18-5	Pure	70
2	ETHANOL in water	64-17-5	25% (vol)	30
3	Water/ Rhodorsil (anti-foaming agent) + Sodium dodecyl Sulfonate (4g/l)	63148-62-9 151-21-3	2 drops	40
4	squalane	50863-92-8	pure	40
5	Silicon Oil (1cSt,10cSt,100cSt,1000cSt)	107-51-7	30% (vol)	100
6	Rapeseed Oil + Water	120962-03-0	50% (vol)	40
7	Sodium dodecyl sulfate in water	151-21-3	4g/l	40
8	C10E4 in Water	5703-94-6	80 g/l	70
9	Dodecane in C10E4 in Water(80g/l)	112-40-3	30% (vol)	100
10	Casein	900-71-9	1g/l	20

FIGURE 8.7 – Listes des solutions envoyées sur l'ISS en janvier 2012.



## Conclusion

Nous avons exposé dans la dernière partie de ce manuscrit, les avancées réalisées ces trois dernières années dans le cadre du projet européen FOAM supporté par l'ESA et le CNES. Ce travail a été possible grâce à la participation de chercheurs de l'Institut des Nanosciences de Paris, du GRASP à Liège, du Foams and Complex Systems Research Group mais aussi d'ingénieurs d'EADS-ASTRIUM et de Novespace. Les projets Foam-C et Foam-S nous ont permis de présenter les différentes phases d'un projet d'investigation scientifique en microgravité.

Dans le cadre du projet Foam-C, un module de caractérisation du mûrissement de mousses humides a été développé. Ce module a fait l'objet d'une campagne de vols paraboliques afin de tester la capacité du système de moussage à générer des mousses en apesanteur. Les résultats préliminaires, qualitatifs, sont très encourageant. Ce module sera envoyé sur l'ISS à l'horizon 2014.

Dans le cadre du projet Foam-S nous avons analysé des données sur la stabilité de mousses liquides en conditions de microgravité, recueillies sur l'ISS en 2009. Nous constatons que les tensioactifs étudiés moussent mieux et que les mousses sont plus stables lorsqu'elles ne sont pas soumises au drainage gravitaire. Des découvertes surprenantes ont été faites, telles que la possibilité d'obtenir une mousse d'eau pure stable, ce qui n'est pas possible sur Terre, mais également une inhibition des propriétés anti-mousses du Rhodorsil TF1 en l'absence de gravité. Des études additionnelles devront être menées pour expliquer ces résultats étonnants.

Ces résultats ne sont qu'une petite partie du vaste projet FOAM qui continuera bien après cette thèse et permettra d'aller au-delà des limites expérimentales amenées par la gravité.

## Bibliographie

- [1] V. BERGERON, P. COOPER, C. FISCHER, J. GIEMANSKAKAHN, D. LANGEVIN et A. POUCHELON – « Polydimethylsiloxane (pdms)-based antifoams », *Colloids and Surfaces A-Physicochemical and Engineering Aspects* **122** (1997), p. 103–120 (English). (Cité en pages 20, 67 et 200.)
- [2] A. S. GITTINGS et D. J. DURIAN – « Statistics of bubble rearrangement dynamics in a coarsening foam », *Physical Review E* **78** (2008) (English). (Cité en page 180.)
- [3] R.-M. GUILLERMIC – « Propriétés physico-chimiques des mousses : études approfondies sur des mousses modèles et études exploratoires sur de nouvelles mousses », Thèse, Université de Rennes 1, Institut de Physique de Rennes, Janvier 2011. (Cité en page 190.)
- [4] S. MARZE – « Couplages expérimentaux des propriétés interfaciales et volumiques des mousses aqueuses : le cas de l'imbibition en micropesanteur et de la rhéologie », Thèse, Université Paris-Sud 11, Laboratoire de Physique des Solides, Novembre 2006. (Cité en page 190.)
- [5] NOVESPACE – « Site internet », <http://www.novespace.fr/>. (Cité en pages 182 et 190.)
- [6] N. VANDEWALLE, H. CAPS, G. DELON, A. SAINT-JALMES, E. RIO, L. SAULNIER, M. ADLER, A. L. BIANCE, O. PITOIS, S. C. ADDAD, R. HOHLER, D. WEAIRE, S. HUTZLER et D. LANGEVIN – « Foam stability in microgravity », *International Symposium On Physical Sciences In Space*, Journal of Physics Conference Series, vol. 327, 2011, International Symposium on Physical Sciences in Space (ISPS-4), Bonn, GERMANY, JUL 11-15, 2011 (English). (Cité en pages 196, 200 et 202.)
- [7] D. WEAIRE et S. HUTZLER – *The physics of foams*, Oxford University Press, 2000. (Cité en pages 6, 7, 15, 17, 24, 122, 124 et 173.)



# Conclusion générale

Ce travail de thèse propose des expériences à différentes échelles pour répondre à quelques questions sur l'étude de la coalescence et du mûrissement de mousses liquides. Pour cela, nous avons développé des dispositifs expérimentaux simples permettant l'étude : (i) de films minces entraînés sur un cadre, (ii) de l'évolution de mousses bidimensionnelles, (iii) de mousses en conditions de microgravité. Nous avons choisi de travailler avec des solutions dont la physico-chimie était contrôlée dans le but de faire le lien entre la nature des tensioactifs, leurs propriétés en solution et aux interfaces liquide-air, et les propriétés qu'ils confèrent aux mousses liquides. Nous nous sommes intéressés à deux tensioactifs non-ioniques : l'éther de dodécyl hexaoxyéthylène ou  $C_{12}E_6$  et le  $n$ -dodécyl- $\beta$ -D-maltoside ou  $\beta - C_{12}G_2$  car bien qu'ayant des structures similaires, leur capacité à générer des mousses est différente, et une fois générées, leur stabilité est différente, le  $\beta - C_{12}G_2$  stabilisant mieux les interfaces liquide-air, pendant et après leur génération, que le  $C_{12}E_6$ . Nous avons souhaité essayer d'expliquer cette différence et faire un pas dans la compréhension des propriétés du dodécyl sulfate de sodium ou SDS, tensioactif anionique, largement utilisé dans l'industrie.

Dans la première partie de ce manuscrit, nous nous sommes intéressés à la génération de films minces entraînés sur un cadre. L'objectif était d'une part de mieux comprendre pourquoi certains tensioactifs ont une meilleure moussabilité que d'autre, c'est-à-dire pourquoi les interfaces liquide-air ont des stabilités différentes pendant leur génération selon la nature du tensioactif dont elles sont recouvertes. D'autre part, l'étude de films minces verticaux est une manière simplifiée d'étudier la stabilité des films minces dans une mousse soumise à des réarrangements ou des contraintes telles que le cisaillement : un T1, par exemple, nécessite la création d'un film tiré hors d'un bord de Plateau. Ces films entraînés se sont avérés plus complexes que dans le modèle théorique de Frankel qui prévoit des films d'épaisseur homogène et stationnaire. En effet, nous avons mis en évidence la présence de deux zones dans ces films : une zone de Frankel en bas et une zone qui s'amincit en haut.

Tout d'abord, en bas du film, il existe une zone d'épaisseur homogène que nous avons appelée zone de Frankel. Nous avons identifié deux régimes d'épaisseur dans cette zone. Un régime de confinement est observé lorsque l'épaisseur est inférieure à une épaisseur critique, dont la valeur dépend de la nature et de la concentration du tensioactif. Dans ce régime, l'élasticité des interfaces est grande, celles-ci se comportent donc comme des plaques rigides qui constituent le moteur de l'entraînement. L'épaisseur des films est stationnaire et bien décrite par le modèle théorique de Frankel. Un régime de déconfinement apparaît au-dessus de cette épaisseur critique. Les interfaces sont moins rigides car elles sont rapidement repeuplées par les tensioactifs en provenance du volume. On observe alors une saturation de l'épaisseur, qui, d'ailleurs, n'est plus stationnaire. L'écart de l'épaisseur des films au modèle de Frankel est d'autant plus élevé que la concentration en tensioactifs est élevée. La

transition entre ces deux régimes est bien expliquée par le paramètre  $\sigma = \frac{\Gamma}{ch}$  qui compare les concentrations en tensioactifs à l'interface  $\Gamma$  et dans le volume entre les deux interfaces  $c$ .

D'autre part, il existe, en haut du film, une zone qui s'amincit. Nous n'avons pas pu l'étudier dans le régime confiné pour des raisons de limitation expérimentale. La vitesse d'amincissement de cette zone s'est avérée être indépendante de la physico-chimie. Ceci s'explique par le fait que, dans le régime confiné les interfaces sont rigides et la dynamique d'amincissement relève uniquement des lois de l'hydrodynamique. Nous avons mis en évidence l'apparition d'un film noir tout en haut de cette zone, juste en dessous du ménisque de raccordement du film au fil qui le supporte. L'étendue de ce film noir varie considérablement d'un tensioactif à l'autre. Malgré la difficulté expérimentale de la mesure de l'épaisseur de ces films, qui sont très minces et parfois peu étendus, nous avons identifié une tendance. Le  $C_{12}E_6$  donne des petits films noirs plutôt épais, mais les résultats expérimentaux sont assez dispersés. En revanche, le  $\beta - C_{12}G_2$  donne des films noirs très étendus et très minces, avec une épaisseur reproductible. Enfin le SDS montre un comportement intermédiaire. C'est la seule différence qui a été observée en fonction des tensioactifs. Nous avons également mis en évidence la nucléation systématique d'un trou dans ces films noirs, qui initie la rupture du film. Nous avons montré que le temps de vie des films dans le régime confiné était d'une part reproductible, d'autre part dépendait au premier ordre de la vitesse d'amincissement du film et, enfin, était indépendant du tensioactif. L'étude du  $C_{10}TAB$ , dont les interfaces s'avèrent être mobiles dans la gamme de nombres capillaires accessibles, comme cela a été montré dans une étude précédente, donne des films dont le temps de vie est très court devant les temps de vie pour les 3 autres tensioactifs. Ceci vient appuyer de manière non équivoque notre raisonnement.

Cette étude de l'entraînement des films minces ouvre également de nouvelles perspectives expérimentales. Il serait intéressant d'étendre l'étude de la zone qui s'amincit dans le régime **non** confiné. En effet, nous nous demandons si un changement de régime serait observé pour la vitesse d'amincissement qui donnerait peut-être lieu à un régime différent pour les temps de vie et une influence de la physico-chimie. Qu'en serait-il du mécanisme de rupture de ces films ? Ceci nécessiterait d'avoir un cadre beaucoup plus grand et d'améliorer la précisions de déplacement de la platine à haute vitesse. D'autre part, une étude systématique du temps de vie du film noir permettrait peut-être d'approfondir la dépendance entre temps de vie et physico-chimie. Nous pourrions enfin nous intéresser au comportement de systèmes ayant une viscosité de surface élevée. Enfin le développement d'outils de mesure de l'épaisseur plus performants en termes de résolution spatiale et temporelle permettrait l'étude de la zone de Frankel à de plus hauts nombre capillaire.

Cette étude laisse également de nombreuses questions ouvertes. En particulier peut-on développer un modèle permettant de relier la dynamique d'amincissement des films aux propriétés de viscoélasticité de surface dans le régime de déconfinement ? Les différences de moussabilité et de stabilité du  $C_{12}E_6$  et du  $\beta - C_{12}G_2$  restent également inexpliquées, même si notre étude laisse à penser que des élé-

ments de réponses pourront être trouvés grâce à une étude de la stabilité des films noirs sous contrainte. En effet, l'étude du comportement de films noirs horizontaux dans une balance à film ne nous apporte aucun élément de réponse. Les films noirs que nous observons sont eux soumis à un cisaillement, les parois sont entraînées vers le haut, tandis que le liquide s'écoule vers le bas par gravité.

La seconde partie de ce manuscrit a concerné l'étude de l'évolution de mousses bidimensionnelles. Les mousses bidimensionnelles présentent l'intérêt d'une part de s'affranchir du drainage mais également de permettre la visualisation de leur évolution. L'objectif était de comprendre l'influence de la physico-chimie sur la compétition entre la coalescence et le mûrissement dans les mousses. D'autre part nous souhaitons proposer une manière simple de caractériser le mûrissement des mousses et en particulier une méthode de mesure *in situ* de la perméabilité des films d'une mousse.

Tout d'abord, nous avons réalisé un diagramme de stabilité, qui identifie par quel mécanisme se déstabilisent les mousses de SDS (coalescence et/ou mûrissement) en fonction de la fraction liquide et de la concentration en tensioactifs, au dessus de la concentration micellaire critique. Nous avons mis en évidence une fraction liquide seuil, au dessus de laquelle la coalescence n'intervient plus, et dont la valeur augmente lorsque la concentration en tensioactif augmente. Nous avons identifié que la déplétion pouvait expliquer cette dépendance de la fraction liquide seuil avec la concentration en tensioactifs.

Ensuite, nous avons étudié le mûrissement de ces mousses bidimensionnelles. Ceci a été possible, d'une part grâce au diagramme de stabilité établi préalablement, qui nous a permis d'identifier des couples de paramètres fraction liquide/concentration, avec lesquels la mousse se déstabilise uniquement par mûrissement. D'autre part, il s'avère que ces couples fraction liquide/concentration correspondent à des mousses suffisamment sèches pour pouvoir décrire le mûrissement de manière complète et simple par l'équation de von Neumann. Nous avons ensuite mis en évidence l'influence de la fraction liquide sur la taille des films dans la mousse : lorsque la fraction liquide augmente, la taille des bords de Plateau augmente également, diminuant la taille des films de la mousse. Nous avons proposé une équation reliant la perméabilité à la taille des films dans la mousse. Nous avons montré que l'étude du transitoire, qui dure en moyenne moins d'une dizaine d'heures, permet de réaliser une mesure de la perméabilité des films. Nos résultats se sont avérés être du même ordre de grandeur que ceux disponibles dans la littérature.

Cette méthode simple de mesure de la perméabilité par l'étude du transitoire nous a permis d'étudier l'influence de la physico-chimie sur le mûrissement des mousses liquides. Nos résultats ont montré que plus le coefficient de diffusion du gaz dans l'eau était élevé, plus la perméabilité de la mousse à ce gaz est grande, résultat en accord avec les données expérimentales de la littérature. D'autre part, nous n'avons pas identifié d'influence claire de la concentration en tensioactif au-dessus de la cmc sur la perméabilité, ce qui est en accord avec les modèles théoriques disponibles.

Cette étude nous a permis de montrer que les mousses bidimensionnelles per-

mettaient de réaliser un diagramme de stabilité montrant la compétition entre la coalescence et le mûrissement en variant la physico-chimie. Nous avons également montré que l'étude du transitoire du mûrissement de mousses 2D est simple à mettre en œuvre et permet une mesure *in situ* de la perméabilité des films d'une mousse liquide. Cette méthode va permettre une étude approfondie de l'influence de la physico-chimie sur le mûrissement. La compréhension de la transition entre coalescence et mûrissement reste incomplète et devra être étudiée.

La troisième et dernière partie de ce travail de thèse portait sur l'étude de la stabilité et du mûrissement de mousses en conditions de microgravité dans le cadre du projet européen FOAM, financé par l'ESA. L'objectif de ce projet est de rendre possible l'étude de mousse dans la gamme humide par la suppression du drainage. En effet, sur Terre, de telles mousses drainent immédiatement après leur génération. Par ailleurs, nous souhaitons savoir si la moussabilité de certains tensioactifs ou de liquides purs se trouvait améliorée dans des conditions de microgravité. En effet, prédire le comportement de certains liquides, comme le propergol, revêt un intérêt majeur dans le domaine de l'aéronautique.

Le premier axe de travail du projet Foam concerne l'étude de la stabilité des mousses et s'intitule Foam-Stability ou Foam-S. Nous avons montré qu'il était possible d'étudier la génération et la stabilité de mousses sur l'ISS grâce à une technique simple de génération de mousse par agitation manuelle et suivi vidéo. Nous avons montré que les tensioactifs étudiés avaient systématiquement une meilleure moussabilité et une meilleure stabilité en conditions de microgravité que sur Terre. En particulier, nous avons observé que des solutions contenant des anti-moussants étaient très stables sur l'ISS. Une étude approfondie devra être menée pour comprendre pourquoi l'absence de gravité annihile les propriétés anti-moussantes de certains additifs. Mais il est clair que l'absence de drainage gravitaire permet de conserver des bulles quasiment sphériques et donc des mousses qui seront à la fois stables au mûrissement et à la coalescence et dans lesquelles le drainage capillaire sera faible, voire inexistant. D'ailleurs, nous avons montré qu'il était possible de générer des mousses d'eau pure par simple agitation manuelle en microgravité dans la gamme des mousses humides et qu'elles étaient stables pendant une trentaine de minutes autour de la transition mousse humide-liquide bulleux.

Le second axe de travail, Foam-Coarsening ou Foam-C, se concentre sur la déstabilisation par mûrissement de mousses en microgravité. Nous avons participé à l'élaboration d'un module répondant à un cahier des charges précis. Le système de génération de mousse par piston de ce module a été testé lors d'une campagne de vols paraboliques. Nous avons vu qu'il était possible de générer et de caractériser des mousses en microgravité grâce à ce module. Il sera donc envoyé sur l'ISS à l'horizon 2014, afin de réaliser l'étude du mûrissement visée. Ce module offre également une méthode « clé en main » de génération et de caractérisation de mousse en laboratoire.

Ce travail de thèse laisse de nombreuses questions ouvertes et ouvre la voie vers de nouvelles expériences. En particulier, nous ne comprenons toujours pas les différences notables de moussabilité et de stabilité du  $C_{12}E_6$  et du  $\beta - C_{12}G_2$ . En effet,

---

l'étude de leur pression de disjonction, de dynamique d'adsorption aux interfaces et de stabilité de films entraînés, ne permettent pas d'expliquer leur comportement si différent lorsqu'il s'agit de stabiliser une mousse. Quant à l'étude de leur rhéologie de surface, aucun résultat clair ne permet de donner d'explication raisonnable. Nous avons mis en évidence pendant cette thèse, que lors de la génération de mousses bidimensionnelles de  $C_{12}E_6$ , un front de coalescence rendait pratiquement impossible la génération. Grâce à notre expertise construite sur les expériences à 2D, nous sommes actuellement en train de développer avec la société TECLIS, une version bidimensionnelle de leur appareil commercial FoamScan, qui permet l'étude de la moussabilité et de la stabilité de mousses. Ce dispositif expérimental simplifié va nous permettre de pousser plus loin l'étude de cette instabilité pendant la génération du  $C_{12}E_6$  d'une part et d'autres systèmes ensuite, afin d'avancer d'avantage dans l'établissement du lien entre les propriétés aux différentes échelles dans les mousses liquides. L'étude de la rupture de films étirés ouvre de nouvelles perspectives pour la compréhension de la coalescence, et devra être étendue à d'autres tensioactifs. Enfin l'expérience spatiale devrait permettre d'avancer dans la compréhension du mûrissement des mousses, qui reste très mal compris à 3D.





