

# Habilitation à Diriger des Recherches

Présentée et soutenue par  
Emmanuelle RIO

## Jury :

*Rapporteurs :* Hervé Caps (GRASP, Liège)  
Annie Colin (LOF, Bordeaux)  
David Quéré (PMMH, Paris)

*Examineurs :* Cyprien Gay (MSC, Paris)  
Dominique Langevin (LPS, Orsay)  
Marc Rabaud (FAST, Orsay)

# Table des matières

<b>Résumé</b>	<b>1</b>
<b>1 Quelques notions importantes sur les mousses liquides</b>	<b>11</b>
1.1 Structure multiéchelle des mousses . . . . .	12
1.2 Dynamique d'adsorption et de désorption des tensioactifs . . . . .	13
1.3 Rhéologie de surface . . . . .	16
1.4 Stabilité des mousses . . . . .	26
1.5 Conclusion . . . . .	32
<b>2 Génération et drainage de films minces et ultra-minces</b>	<b>35</b>
2.1 Amincissement de films de polymères . . . . .	35
2.2 Pression de disjonction oscillante . . . . .	35
2.3 Épaisseur d'un film mince de Landau Levich ou Frankel . . . . .	38
2.4 Conclusion . . . . .	48
<b>3 Génération et rupture de films minces stabilisés par des tensioactifs</b>	<b>51</b>
3.1 L'expérience . . . . .	51
3.2 Description qualitative . . . . .	53
3.3 À la recherche du mécanisme de rupture . . . . .	55
3.4 Conclusion . . . . .	56
<b>4 Deux expériences de mûrissement des mousses</b>	<b>59</b>
4.1 Mesure <i>in situ</i> de la perméabilité des mousses 2D . . . . .	60
4.2 Stopper le mûrissement . . . . .	66
4.3 Conclusion . . . . .	72
<b>5 Viscosité de surface et écoulement de films minces</b>	<b>75</b>
5.1 Retour vers la limite fluide de LLD . . . . .	75
5.2 Durée de vie d'une antibulle . . . . .	77
<b>6 Conclusion et projet</b>	<b>79</b>
6.1 Rupture de films stabilisés par des tensioactifs insolubles . . . . .	80
6.2 Des films liquides vers les mousses solides . . . . .	81
6.3 Après tout, les mousses sont-elles bien utiles? . . . . .	82
6.4 Conclusion . . . . .	83
<b>7 Curriculum Vitæ</b>	<b>91</b>



# Remerciements

Après 7 ans passés au Laboratoire de Physique des Solides, la liste des gens qu'il me faut remercier et sans lesquels je n'aurais pas pu effectuer le travail présenté dans ce manuscrit devient bien longue. Je vais donc essayer d'être courte et de n'oublier personne.

Tout d'abord, je remercie le jury de cette Habilitation à Diriger des Recherches. Merci à Hervé Caps (mention spéciale pour avoir changé mon pneu à 2h de la soutenance), Annie Collin et David Quéré d'avoir accepté de rapporter ce travail. Merci pour vos remarques et questions pertinentes. Je remercie Marc Rabaud d'avoir accepté de présider le jury et pour les coquilles qu'il a relevées dans mon manuscrit. Merci à Cyprien Gay d'avoir accepté, au dernier moment et après annonce publique, de participer au jury. J'en profite aussi pour le remercier pour nos nombreuses après midi Wikipedia et pour le joli travail sur le mûrissement de deux bulles. Une mention spéciale pour avoir proposé, un jour, d'ajouter au modèle la fuite qu'on observait sur la manip...

Je remercie tous les thésards et post-doctorants qui sont passés dans le groupe MOUS et sans lesquels rien n'aurait été possible. Les quelques lignes qui suivent seront forcément en deça de la reconnaissance que j'ai pour tous ces jeunes chercheurs passés par le laboratoire. Tout d'abord, merci aux trois thésards que j'ai co-encadrés, Jérôme Delacotte, Laurie Saulnier et Lorène Champougny. Merci à tous les trois de tous les moments passés à discuter, de m'avoir laissé toucher vos manips de temps en temps et merci pour tous les résultats générés par vos efforts et votre patience. Je remercie aussi tous ceux avec lesquels j'ai collaboré : Laura Arriaga (reine du bicône), Alfredo Cervantes, Giles Delon (merci d'être encore là et bonne chance pour le concours), Siân Jones (merci de nous apprendre aussi à décorer les gâteaux d'anniversaire de nos enfants), Armando Maestro, Johnny Rodrigues, Mathieu Roché (mine de bibliographie), Antonio Stocco, Dharmesh Varade, Pavel Yazghur, Du Yang Zang. Je remercie enfin tous ceux qui ont contribué à faire du groupe MOUS un lieu d'échange et de discussions scientifiques : Gabriel Espinosa, Thibaut Gaillard, Daniella Georgieva, Reine-Marie Guillermic, Yunfei He, Sascha Heitkam, Anton Knyasev, Loïc Louise, Aouatef Testouri, Joe Tavacoli, Li Zhang ainsi que tous les stagiaires. Je remercie aussi Vanessa Delagrangé et Amélie Lecchi pour leurs précieux conseils et pour nous obliger à porter blouses et lunettes en salle de chimie et Sandrine Mariot pour son sourire, sa disponibilité et pour le trafic de jouets d'enfants.

Je n'ai pas listé Dominique Langevin dans les membres du jury mais ne l'oublie pas. Je la remercie ici d'avoir contribué à la mise en place de cette équipe très féminine dont je fais maintenant partie. Je tiens en particulier à la remercier pour toute la liberté qu'elle m'a laissée dès mon arrivée pour mettre en place les projets qui m'intéressaient alors qu'elle avait trouvé les financements et embauché les étudiants. Je la remercie aussi d'avoir contribué à m'immerger dans le monde de la rhéologie de surface, ce qui m'a permis d'apprendre à apprécier le bouton « physico-chimie » pour contrôler les expériences. Je remercie aussi mes deux plus proches collaboratrices, Wiebke Drenckhan et Anniina Salonen pour les nombreuses discussions scientifiques que nous avons eues et pour le soutien sans faille lors des baisses de moral. Une mention particulière à Wiebke pour notre discussion dans l'avion en direction de la Grèce durant lequel nous avons compris le critère de Gibbs et à Anniina pour la recherche commune de temps (denrée rare pour deux MCF) pour manipuler ensemble ou dépouiller des données.

Un grand merci à toutes les trois pour le fonctionnement de l'équipe qui permet de

prendre les décisions ensemble, de se soutenir lorsqu'un enfant est malade ou que l'une de nous est surchargée d'enseignement, de parler de nos doutes scientifiques ou humains... Et merci d'avoir fait mentir les trop nombreux collègues qui ont prédit qu'une équipe composée uniquement de femmes courait à la catastrophe, les filles ne manquant jamais de se chamailler à la première difficulté venue. Le groupe MOUS serait amputé d'une précieuse aide technique et logistique sans Clément Honorez qui nous accompagne depuis maintenant 5 ans. Je tiens à le remercier ici de sa disponibilité et de son enthousiasme à régler les « petits » problèmes techniques du laboratoire, d'avoir un œil sur chacun et de la gestion des disques durs de sauvegarde (ça paraît rien, et pourtant...)...

Comme nous montons parfois d'un étage pour rencontrer ceux d'AFPO, je remercie ici cette équipe au complet. Liliane pour sa réponse à de nombreuses questions en passant et pour toutes ses notes de cours sur l'adhésion, Christophe pour les surfaces magiques, pour les nombreuses discussions et pour avoir accepté de prendre le cours d'adhésion pendant une seule année pour que je ne patisse pas de mon congé maternité. Je remercie aussi tous les thésards et post-doctorants avec qui nous avons pu prendre un café de temps en temps. Je remercie Frédéric Restagno de m'avoir donné la main lors de mes premiers pas dans l'encadrement des thésards et d'avoir été là lors de nos premiers errements sur les différences entre rhéologie de surface et effet Marangoni. Merci aussi pour toutes les discussions scientifiques et pour les nombreuses réponses à mes questions de petit scarabé (il est très probable qu'il m'en reste encore!).

De l'autre côté de la frontière, je remercie aussi Benoît Scheid pour sa pédagogie dans nos discussions, pour sa patience et sa persévérance lorsque les manip traînent et pour les spécialités belges (Bière et Fairy) qu'il nous fait partager.

Ce manuscrit est pour moi une deuxième occasion de remercier Laurent Limat, mon directeur de thèse qui m'a donné le goût des expériences simples et l'envie de les comprendre en détail. Je remercie aussi Arnaud Saint-Jalmes qui a quitté mon bureau une semaine avant mon arrivée pour l'empreinte qu'il a laissée au laboratoire et pour les discussions qui ont suivies. A Rennes, je remercie aussi Benjamin Dollet pour les différentes visites enrichissantes et Isabelle Cantat de m'avoir donné confiance lors de nos nombreuses discussions sur la rhéologie de surface.

Au laboratoire, il me faut tout d'abord remercier Jean-Paul Pouget et Dominique Chandris de m'avoir accueillie dans le laboratoire. Un grand merci à Dominique pour son soutien et pour son regard attentif sur tout ce qui se passe dans le laboratoire. Je remercie aussi tout l'axe 3 pour les nombreux échanges et pour l'ouverture sur des domaines que je ne connaissais que très peu avant d'entrer au laboratoire. Je remercie évidemment Vincent Klein et David Brunello pour l'automatisation de nos expériences et pour leur adaptation en temps réel. Je remercie aussi le service mécanique pour la fabrication de nombreuses pièces et, en particulier pour la production quasi-industrielle de cellules 2D. Parce qu'on ne pourrait pas travailler sans elles, je remercie les gestionnaires et en particulier Mélanie Decraene qui s'occupe de notre groupe et nous retrouve les euros perdus et les secrétaires scientifiques, Nadine Mehl, Marie-France Mariotto pour son aide lors de l'organisation des PSV et Sabine Hoarau pour les nombreux « petits » tracas dont elle me déleste régulièrement. Je remercie évidemment tous les informaticiens qui sont passés au laboratoire sans qui je retournerais assez rapidement au stylo et aux pigeons voyageurs et tout le personnel du service Patrimoine et Logistique. Enfin, je remercie Sylvie Falcinelli et Véronique Thieulard qui ont successivement occupé le poste de responsable du personnel et qui ont géré tant de contrats, d'arrivées de problèmes d'assurance et de papiers pour le groupe.

Parce que le laboratoire et l'université sont aussi des lieux collectifs et que le syndicat y est un moyen d'échange et d'action, je remercie tous mes camarades syndiqués (quel que soit le syndicat). Les nombreuses discussions et expressions que nous avons pu avoir sur notre manière de travailler permettent de contrer un peu l'individualisation toujours plus présente dans nos métiers. Elles me paraissent plus que jamais nécessaires.

Je ne voudrais pas que le mot enseignement n'apparaisse qu'à côté du mot surchargée même si c'est aussi une réalité. Je voudrais donc souligner à quel point cette mission qui

n'est pas l'objet de ce manuscrit est importante dans mon quotidien. Elle me permet de rencontrer de nombreux collègues avec qui je ne prendrais jamais le temps de discuter sinon. Je les remercie tous ici. L'enseignement me permet de continuer à progresser et à apprendre (je suis de plus en plus convaincue que je ne comprends bien que ce que j'ai enseigné... à quand un cours sur la rhéologie de surface?).

Merci enfin à Marc qui, en dernier recourt supporte une bonne partie de ma mauvaise humeur et merci à Jeanne et Margot grâce à qui la vie est tellement moins efficace mais tellement plus gaie et enrichissante.



# Résumé

J'ai effectué ma thèse de physique des liquides au Laboratoire de Physique et Mécanique des Milieux Hétérogènes (PMMH, ESPCI) sous la direction de Laurent Limat, sur trois problèmes liés à la dynamique de lignes de contact (ligne triple où se rencontrent un liquide, un gaz et un solide). Il s'agit d'un travail à l'interface entre les questions fondamentales (car la ligne de contact est le lieu d'une singularité hydrodynamique : la dissipation diverge à l'approche de la ligne de contact) et les problèmes industriels (revêtement de surface, échangeurs de chaleur...). J'ai tout d'abord travaillé sur la forme d'arches sèches présentes dans un écoulement [1] et sur la forme de gouttes ruisselant sur un plan incliné [2, 3]. C'est dans la troisième partie de ma thèse concernant la dynamique de gouttes constituées de suspensions colloïdales [4] que m'est apparue l'importance de la physico-chimie dans certains problèmes d'hydrodynamique.

Après un post-doctorat effectué sur les flux de sève dans les arbres [5], j'ai été recrutée à l'université Paris-Sud en tant que maître de conférences. Dans l'équipe de Dominique Langevin, j'ai à la fois pu profiter de l'expertise locale pour apprendre la physico-chimie et amener mes compétences propres, issues de l'hydrodynamique pour mettre en place un projet de recherche autour de la stabilité des mousses liquides et de leur contrôle par la physico-chimie de la solution moussante.

Si les mousses sont très utilisées dans l'industrie que ce soit sous forme liquide (cosmétiques, mousses alimentaires...) ou solide (isolation, matériaux structuraux...), elles n'en sont pas moins des matériaux complexes, réseaux multi-échelles dont les propriétés macroscopiques sont finement contrôlées par la physico-chimie *via* la mécanique des interfaces liquide/air. Ces systèmes sont donc riches de questions fondamentales.

Au cours des 7 années que j'ai passées au laboratoire, j'ai commencé à m'intéresser à la question de la stabilité des mousses liquides. Celles-ci ont, en effet, tendance à se déstabiliser de trois façons (i) elles drainent : une séparation de phase a lieu par gravité, le liquide ayant tendance à s'écouler entre les bulles et à s'accumuler en bas de la mousse, (ii) elles mûrissent, les petites bulles se vidant dans les grandes à cause d'une pression de Laplace plus importante et (iii) elles coalescent, l'amincissement des films lié au drainage amenant à la rupture de ceux-ci et à la fusion des bulles. Ma recherche s'est focalisée sur les deux derniers modes de déstabilisation (mûrissement et coalescence), et sur leur contrôle *via* la physico-chimie, ce qui m'a conduit à m'intéresser à la rhéologie de surface. En effet, une erreur très répandue consiste à penser que la stabilité de la mousse est due à la faible tension superficielle de la solution utilisée, une faible énergie de surface permettant de fabriquer beaucoup de surface. Ceci dit, il suffit de noter qu'il est impossible de faire des mousses d'huile (tension de surface = 20 mN/m) alors que le savon concentré (tension de surface = 35 mN/m) est une solution très moussante pour voir que c'est faux. C'est en réalité la dynamique des objets amphiphiles qui se trouvent à l'interface liquide/air qui permet la stabilisation. Ces objets peuvent être des tensioactifs aussi bien que des polymères, des particules...

La physico-chimie de matériaux comme les mousses donne lieu à une physique multi-échelle d'une grande complexité. Pour pouvoir comprendre les mécanismes physiques à l'origine de la stabilisation des mousses, il est donc nécessaire de travailler sur des expériences modèles, tant du point de vue des systèmes que du dispositif expérimental. C'est ce que nous avons essayé de faire sur un certain nombre de problèmes :

- Quelle est l'importance du confinement à l'échelle des films de savon ? Comment

drainent des films minces et ultra-minces ?

- Y a-t-il un lien entre la rupture d'un film de savon unique pendant sa génération et la coalescence d'une mousse lors de sa fabrication ?
- Comment stopper le mûrissement ?
- Comment faire le lien entre la physico-chimie et la condition aux limites à l'interface liquide/air ?

Avant d'entrer dans le vif du sujet, je vais donner ici les résultats principaux obtenus sur chacune de ces questions ainsi que les grandes directions que prendra le projet présenté en fin de manuscrit.

## Drainage de films minces et ultra minces

Les films de savon sont des objets d'épaisseur faible (entre quelques nanomètres et quelques micromètres) par rapport à leur taille (qui peut être centimétrique). En travaillant sur des films stabilisés par des mélanges de tensioactifs et de polyélectrolytes, nous avons montré, *via* un modèle indirect de détermination de la viscosité effective dans le film de savon que la dissipation dépendait de l'épaisseur [6].

Par ailleurs, nous avons travaillé sur la génération de films de savon verticaux. La génération de tels films est modélisée par le modèle de Frankel qui établit théoriquement l'épaisseur du film. Celle-ci est fixée par la compétition entre la viscosité qui tend à épaissir le film et la succion capillaire dans les ménisques qui tend l'amincir. Il est surprenant que ce modèle soit si bien vérifié car il suppose que les interfaces liquide/air puissent être considérées comme rigides. Cependant, il est connu que les interfaces recouvertes de tensioactifs sont semi-rigides, cette semi-rigidité étant contrôlée par la rhéologie de surface. Nous avons montré [7, 8] l'existence d'une transition d'épaisseur reproductible pour différents systèmes physico-chimiques et différentes configurations expérimentales.

## Rupture d'un film de savon unique pendant sa génération

Une manière de fabriquer de la mousse est de buller dans une solution moussante. Le tirage d'un film de savon permet de modéliser cette fabrication à l'échelle d'un film unique. Nous avons utilisé l'expérience mentionnée au paragraphe précédent pour regarder (i) la forme qu'il prend et (ii) quand et comment il rompt.

Le premier résultat obtenu est que, lors de sa fabrication, un film se compose de deux zones distinctes. En bas du film, on observe une zone, que nous appelons zone de Frankel car elle est bien décrite par le modèle du même nom. En haut du film, il existe une zone d'amincissement, dont l'épaisseur diminue quand on s'approche du sommet. C'est à cet endroit que le film se rompt par apparition d'un film noir, instable, dans lequel un trou apparaît et s'étend rapidement.

Nous avons proposé une loi d'échelle pour expliquer les temps de vie des films. Il s'agit d'un équilibre entre le drainage capillaire d'un film qui se déforme et l'écoulement visqueux.

## Comment stopper le mûrissement d'une mousse ?

La surpression  $P_B - P_0$  dans une bulle est donnée par la pression de Laplace  $P_B - P_0 = \frac{4\gamma}{R}$  où  $P_0$  est la pression à l'extérieur,  $\gamma$  est la tension de surface liquide/air et  $R$  le rayon de la bulle. Le mûrissement d'une mousse est dû à la différence de pression de Laplace entre deux bulles de tailles différentes. Cette situation est instable et, au fur et à mesure du temps, la petite bulle se vide dans la grande.

Pour arrêter le mûrissement, il faut rendre la situation stable. Le critère de Gibbs [9] montre qu'une possibilité est d'avoir une tension de surface qui diminue avec le rayon. Pour cela, il faut travailler avec des tensioactifs insolubles. La variation de la tension de surface avec la concentration de surface en tensioactif  $\Gamma$  est alors donnée par l'élasticité de surface  $E' =$

$\frac{\partial \gamma}{\partial \ln A}$  où  $A$  est l'aire de la surface disponible pour le tensioactif. Pour arrêter le mûrissement, il faut une élasticité suffisamment grande pour conférer une résistance mécanique à la bulle. Le critère de Gibbs donne  $E' > \gamma/2$ .

Nous avons pu montrer sur un exemple que ce critère, obtenu à l'échelle de l'interface permet effectivement de prédire la stabilité au mûrissement des mousses [10]. Dans l'équipe, au cours des dernières années, nous avons utilisé beaucoup de systèmes différents pour stopper ou au moins réduire fortement le mûrissement. Les mousses ont été stabilisées par des particules [11, 12, 13], des mélanges de tensioactifs anioniques et cationiques [14] mais aussi des mélanges de tensioactifs et particules [15]. Pour aller plus loin, nous travaillons aujourd'hui sur un système simplifié, de deux bulles en contact l'une avec l'autre, afin de comprendre si le critère de Gibbs peut être prédictif sur une collection de bulles.

## Condition aux limites et physico-chimie

Les questions posées par toutes les expériences décrites précédemment ont montré la nécessité de disposer d'un lien exact entre condition aux limites et rhéologie de surface avec des comparaisons propres entre théorie et expérience. La présence de tensioactifs à l'interface ainsi que leur dynamique est en effet à l'origine d'une contrainte supplémentaire à l'interface liquide/gaz qui a une influence sur l'écoulement du liquide. Cette contrainte est due à la rhéologie de l'interface qui mélange viscosité et élasticité de surface. Ceci donne lieu à une interaction intéressante entre hydrodynamique et physico-chimie *via* la condition aux limites à l'interface.

Pour avancer sur cette question, j'ai mis en place une collaboration tout d'abord avec H. Stone, à Harvard puis avec B. Scheid, qui était en post-doctorat à Harvard, chez H. Stone au moment de notre collaboration. Celui-ci est hydrodynamicien et numéricien. Les discussions sont rares entre le monde des hydrodynamiciens et celui des physico-chimistes qui parlent un langage très différent. Notre collaboration est donc fructueuse et nous a permis d'identifier deux situations dans lesquelles la rhéologie de surface peut être décrite simplement. Nous avons ainsi pu modéliser l'écoulement dans une anti-bulle [16] ainsi que dans un film de savon très concentré [17]. En effet, dans ces deux situations, on évite, pour des raisons différentes, le confinement mentionné précédemment, ce qui permet de s'affranchir des contraintes dues à l'élasticité de surface et de se concentrer sur la viscosité de surface.

## Projet

La continuation de ce travail avec B. Scheid est au coeur de mon projet de recherche pour les années à venir. Dans le cadre de la thèse de L. Champougny que je coencadre avec F. Restagno et D. Langevin, nous travaillons sur la modélisation d'un film de savon lors de sa génération en prenant en compte la condition aux limites fixée par la physico-chimie. Le travail en parallèle sur les simulations et les expériences permet d'avancer pas à pas sur des expériences complètement modélisables. En particulier, nous avons choisi de travailler sur des tensioactifs insolubles assez faciles à modéliser même s'ils ne simplifient pas les expériences. Une deuxième piste que j'explore actuellement est l'implication de la rupture des films de savon sur le contrôle de la connectivité des mousses solides pour la fabrication de nouveaux matériaux. C'est l'objet de l'ANR jeune chercheuse F2F que j'ai obtenue pour les 4 années à venir. C'est un travail sur lequel sont aussi impliquées A. Salonen et W. Drenckhan qui travaille à la fabrication de mousses solides contrôlées. Enfin, toujours avec F. Restagno et D. Langevin, nous démarrons une collaboration avec L'Oréal. Ils financent en particulier le stage post-doctoral de S. Jones qui cherche à répondre à la question suivante : « la mousse a-t-elle une fonction dans la détergence ? »

## Encadrement

Ce travail n'aurait pas été possible sans la présence de nombreux étudiants et jeunes chercheurs dans le groupe. J'ai ainsi pu participer à l'encadrement de thèses et de post-doctorants dès mon arrivée au Laboratoire de Physique des Solides. Mon implication a été plus ou moins marquée selon les sujets. J'ai participé aux discussions sur les mousses stabilisées par des mélanges de tensioactifs anioniques et cationiques, travail effectué par D. Varade et L. Arriaga. J'ai suivi le travail qui a été fait sur les mousses de particules avec, successivement, A. Cervantes, D. Zang (thésards), G. Delon, A. Stocco, J. Rodrigues et A. Maestro (post-doctorants). J'ai encadré de plus près les thésards travaillant sur des films de savon : J. Delacotte, L. Saulnier et maintenant, L. Champougny. Je les remercie tous ici pour le travail qu'ils ont fourni et les différents points de vue qu'ils ont donnés sur ces sujets.

# Chapitre 1

## Quelques notions importantes sur les mousses liquides

Cette introduction n'a pas la prétention d'être un cours complet sur les mousses qui est disponible dans le récent livre « Les mousses : stabilité et dynamique » [18] mais de redonner les éléments nécessaires à la compréhension de la suite du manuscrit ou au démarrage rapide d'expériences dans le groupe.

Les mousses sont très courantes dans la vie quotidienne (voir figure 1.1 pour quelques exemples). La plupart d'entre elles nous sont utiles et sont créées artificiellement par l'homme afin de profiter de leurs propriétés mécaniques (isolation, légèreté, texture,...) et physico-chimique (détergence) particulières. Cependant, ces mousses sont bien connues pour être instables. Une mousse au chocolat faite maison ou des blancs en neige ont tendance à retomber rapidement. Cette instabilité peut être soit un inconvénient, comme dans le cas précédent ou un avantage pour évacuer une mousse détergente (voir figure 1.2). Le contrôle de la stabilité des mousses à un niveau industriel est donc un point crucial.



FIGURE 1.1 – Exemples de mousses utiles dans la vie quotidienne (agroalimentaire, protection incendie, cosmétique, matériaux structuraux...)

Les trois modes de déstabilisation des mousses sont :

- le **mûrissement** : les petites bulles se vident dans les grosses par diffusion à travers les films liquides à cause de la différence de pression de Laplace.
- la **coalescence** : rupture d'un film séparant deux bulles au sein d'une mousse.
- le **drainage** : écoulement de la phase continue (liquide) entre les bulles.



FIGURE 1.2 – Exemples de mousses néfastes dans la vie quotidienne : invasion d’une solution « trop moussante ».

Ces trois phénomènes conduisent à une augmentation de la taille des bulles au cours du temps et à une séparation de phases entre le liquide et le gaz. Ils sont couplés entre eux. Par exemple, l’assèchement des films dû au drainage facilite la coalescence. De même, le mûrissement a un impact sur la taille des bulles et donc sur la taille des canaux qui les sépare ce qui impacte fortement le drainage. Enfin, la coalescence modifie la taille des bulles et donc le mûrissement...

Dans l’équipe « Interfaces liquides » du LPS, notre choix est de conjuguer deux approches pour pratiquement toute notre recherche sur les mousses : nous essayons (i) de travailler à toutes les échelles des mousses (sur les interfaces liquides/air, sur les films de savon, sur les bulles isolées et, enfin sur les mousses 2D et 3D) et (ii) de contrôler la physico-chimie.

Après une rapide description du caractère multi-échelle des mousses, je développerai les notions de tension et de rhéologie de surface qui caractérisent l’influence de la physico-chimie sur le comportement mécanique des interfaces. Je donnerai ensuite les notions importantes concernant leur mûrissement et leur coalescence, modes de déstabilisation sur lesquels je me focaliserai par la suite.

## 1.1 Structure multiéchelle des mousses

Les mousses sont une dispersion de bulles d’air dans une solution de tensioactifs (figure 1.3). On appelle  $R_v$  le rayon équivalent de la bulle sphérique de même volume. Deux bulles sont séparées par un film d’épaisseur  $h$ . Chaque interface du film est recouverte de tensioactifs qui ont une dynamique propre (adsorption, désorption, diffusion de surface et de volume). Trois films se regroupent pour former un canal appelé bord de Plateau, de longueur  $\ell$  et de rayon de courbure  $r$ . Quatre bords de Plateau se regroupent en un nœud. Il existe de fortes contraintes géométriques appelées lois de Plateau sur ces jonctions : l’angle entre deux films est de  $120^\circ$  et les bords de Plateau forment un tétraèdre.

La fraction volumique  $\Phi$  mesure l’humidité de la mousse :  $\Phi = \frac{V_\ell}{V}$  où  $V_\ell$  est le volume de liquide contenu dans la mousse et  $V$  le volume total de mousse. Pratiquement tout le liquide est contenu dans les bords de Plateau. Excepté pour des mousses extrêmement sèches, le volume contenu dans les nœuds et les films est, en effet, négligeable. Le volume d’une bulle étant de l’ordre de  $R_v^3$  et le volume d’un bord de Plateau de  $r^2 R_v$ , la fraction volumique est donnée par des considérations purement géométriques par la relation :

$$\Phi \propto \left( \frac{r}{R_v} \right)^2 \quad (1.1)$$

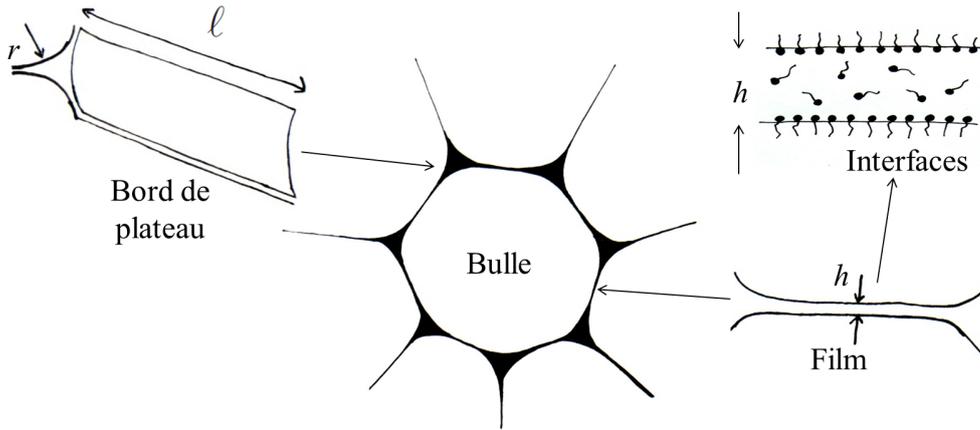


FIGURE 1.3 – Structure multi-échelles des mousses. Les mousses sont formées de bulles séparées par des films dont les interfaces sont couvertes de tensioactifs. Trois films se regroupent pour former un canal appelé bord de Plateau. Quatre bords de Plateau se regroupent en un nœud.

Les bulles isolées tendent à être sphériques à cause de la tension de surface (voir section 1.2.1). Cependant, la poussée d'Archimède de toutes les bulles qui se trouvent en dessous d'elles et montent par gravité les compriment et leur donne une forme facétée. Le degré de déformation des bulles est donné par la pression osmotique, qui est le travail volumique nécessaire à la déformation. Cette pression  $\Pi_{\text{osm}}$  est la différence entre la pression dans la bulle déformée et la pression dans une bulle équivalente mais sphérique. Dans la limite des mousses sèches, elle est égale à la pression capillaire :

$$\Pi_{\text{osm}} = \frac{\gamma}{r} \quad (1.2)$$

où  $\gamma$  est la tension de surface de la solution  $\gamma$  et  $r$  le rayon de courbure des bords de Plateau. D'où, en utilisant l'équation 1.1,

$$\Pi_{\text{osm}} \propto \frac{\gamma}{R_v \sqrt{\Phi}} \quad (1.3)$$

Ces relations géométriques sont importantes pour comprendre les interactions entre les différents modes de déstabilisation des mousses. Elles montrent en effet que taille, déformation et humidité des bulles sont des paramètres corrélés.

## 1.2 Dynamique d'adsorption et de désorption des tensioactifs

Pour obtenir une mousse, il faut la stabiliser contre le mûrissement, le drainage et la coalescence. En effet, si l'on secoue un tube d'eau ou d'éthanol (ou de n'importe quel liquide pur), des bulles vont apparaître puis disparaître aussitôt. Rien n'empêche le liquide de s'écouler entre les bulles jusqu'à ce que celles-ci se touchent et coalescent à cause des interactions entre les deux surfaces liquide/air. Pour obtenir une stabilisation, il faut y ajouter des objets qui, par répulsion soit stérique soit électrostatique vont contribuer à stabiliser les bulles. Pour que ces objets viennent à l'interface, il faut que ce soit favorable énergétiquement. Ce sont donc des objets amphiphiles, c'est-à-dire avec une double affinité pour la phase liquide et la phase gazeuse.

Les objets les plus couramment utilisés sont des tensioactifs, qui ont une tête hydrophile (parce que chargée ou polaire) et une queue hydrophobe, souvent formée d'une longue chaîne

carbonnée. Mais ces objets peuvent aussi être des particules, des polymères, des protéines... la plupart du temps partiellement hydrophobes (voir figure 1.4).

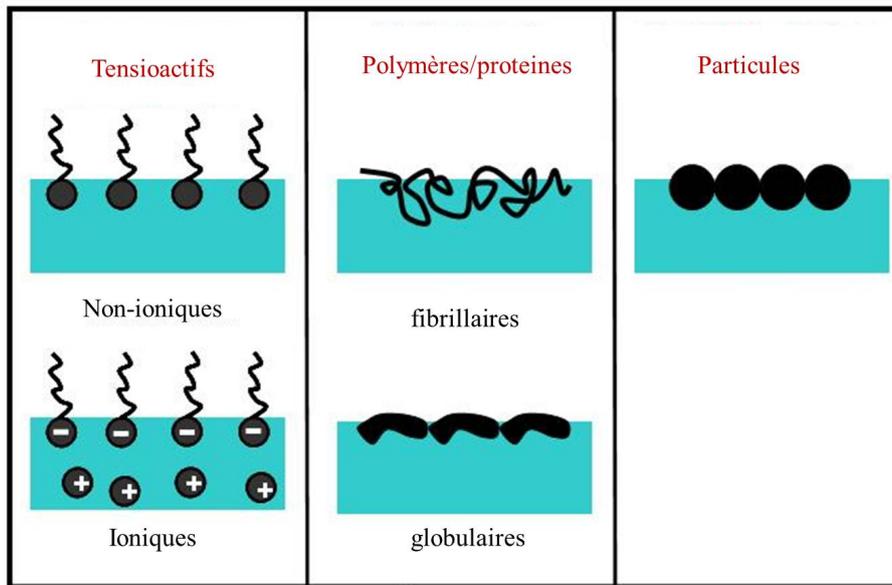


FIGURE 1.4 – Variétés d'objets permettant de stabiliser une mousse.

### 1.2.1 La tension de surface : approche mécanique [19]

**En termes d'énergie** La tension de surface est l'énergie nécessaire par unité de surface à la fabrication d'une interface entre deux matériaux non miscibles, fluides ou solides. Elle s'exprime en  $\text{J}/\text{m}^2$  ou  $\text{N}/\text{m}$ . La tension de surface est en fait une grandeur macroscopique permettant de décrire les interactions moléculaires au sein de chacun des deux matériaux ainsi que les interactions à l'interface. Microscopiquement, ces interactions sont les liaisons de Van der Waals, les liaisons hydrogènes, les liaisons métalliques, la répulsion stérique...

Ainsi, si l'on veut créer une interface entre deux matériaux A et B, il faut, d'une part, supprimer des interactions entre molécules du même matériau et, d'autre part, créer des interactions entre A et B, à l'interface. A l'intérieur de chacun des deux matériaux, il existe des interactions entre molécules identiques, respectivement d'énergie  $W_{AA}$  et  $W_{BB}$ . A l'interface, les molécules des deux matériaux différents interagissent avec une énergie qu'on note  $W_{AB}$ . On peut alors écrire le coût énergétique, par molécule de la mise en contact des deux matériaux :

$$\chi = W_{AB} - \frac{1}{2}(W_{AA} + W_{BB})$$

En première approximation, les énergies d'interaction sont proportionnelles à la polarisabilité des molécules, que l'on note respectivement  $\alpha$  et  $\beta$  pour les molécules A et B. On peut alors écrire :

$$\chi \propto -\alpha\beta + \frac{1}{2}(\alpha^2 + \beta^2) = 1/2(\alpha - \beta)^2 \geq 0$$

Ce terme d'interaction énergétique est donc toujours positif, c'est-à-dire qu'il est toujours plus favorable de créer des interactions entre molécules identiques, A-A et B-B par exemple, que des interactions mixtes A-B. On peut en déduire la tension de surface en prenant en compte l'aire par molécule  $a$  :  $\gamma = \chi/a$ .

Ainsi, pour l'eau, la tension interfaciale est due aux liaisons hydrogène qui ont une énergie  $E_H$  de l'ordre de  $100 \text{ kJ.mol}^{-1}$ . On peut donc calculer la tension de surface :

$$2\gamma_w = \frac{E_H}{N_A a}$$

avec  $N_A$  le nombre d'Avogadro et  $a = (3\text{\AA})^2$ , la surface occupée par une molécule d'eau. On obtient  $2\gamma_w = 0.15 \text{ J/m}^2$  soit, pour l'eau,  $\gamma_w \simeq 75 \text{ mJ/m}^2$ , ce qui est très proche de la valeur expérimentale  $\gamma_w \simeq 73 \text{ mJ/m}^2$ .

**En termes de force** Comme la tension de surface représente le coût énergétique de la création d'une surface, toute interface entre deux fluides a tendance à diminuer. Il y a donc une force tangentielle qui tire sur les contours de l'interface, due à cette tension de surface. C'est ce qui va expliquer, par exemple, l'ouverture d'un trou dans un film de savon. Si un trou est initié dans un film liquide, le film va rompre par propagation du trou. La tension interfaciale a, en effet, tendance à faire diminuer la surface liquide/air et, donc, à agrandir le trou. C'est la balance énergétique entre le gain d'énergie interfaciale et l'inertie qui va donner la vitesse d'expansion d'un trou (vitesse de Culick [20]) dans le cas non visqueux :

$$v = \sqrt{\frac{2\gamma}{\rho h}} \text{ où } \rho \text{ la masse volumique du liquide.}$$

### 1.2.2 La tension de surface : approche thermodynamique [21]

À température ambiante, l'énergie thermique est suffisante pour avoir une influence sur la dynamique des molécules en jeu dans les interfaces liquides. Il convient donc d'avoir une approche incluant la thermodynamique. Nous avons dit que la tension de surface  $\gamma$  donnait l'énergie nécessaire  $\gamma d\mathcal{A}$  pour augmenter une surface de  $d\mathcal{A}$ . C'est donc, du point de vue de la thermodynamique, la variation d'énergie libre  $F$  de l'interface lorsque celui-ci voit son aire modifiée de  $d\mathcal{A}$  :

$$\gamma = \left( \frac{\partial F}{\partial \mathcal{A}} \right)_{T, V, n_i}$$

où  $T$  est la température,  $V$  le volume et  $n_i$  la quantité de molécules de l'espèce  $i$ .

On considère une interface d'aire  $\mathcal{A}$  entre deux milieux  $I$  et  $II$ . Le milieu  $I$  est de l'eau contenant des amphiphiles et le milieu  $II$  est de l'air saturé en eau. Afin de calculer la variation d'énergie libre lorsqu'on modifie la concentration en amphiphiles, on va considérer l'énergie de surface comme une énergie d'excès par rapport à la juxtaposition pure et simple des deux interfaces. Ainsi, l'énergie libre  $F^{\mathcal{A}}$  de l'interface se définit comme un excès par rapport à ce que l'on observerait en son absence,  $F^{\mathcal{A}} = F - F^I - F^{II}$ , la différence entre l'énergie  $F$  du système et celles  $F^I$  et  $F^{II}$  de chacun des deux volumes en l'absence d'interface.

Un calcul thermodynamique basé sur le même formalisme que Gibbs-Duhem [21] permet de donner la variation de l'excès de surface  $\Gamma$ , quantité de tensioactifs par unité de surface, situés à l'interface en fonction du potentiel chimique des tensioactifs :

$$d\gamma \simeq \Gamma d\mu$$

C'est l'équation de l'isotherme de Gibbs. Pour les solutions diluées, on peut écrire le potentiel chimique des tensioactifs :  $\mu(c, T) = \mu^0(T) + RT \ln c$  d'où

$$d\gamma = -\Gamma RT d(\ln c) \tag{1.4}$$

ou bien

$$\Gamma = -\frac{c}{RT} \left( \frac{\partial \gamma}{\partial c} \right) = -\frac{1}{RT} \left( \frac{\partial \gamma}{\partial \ln c} \right) \tag{1.5}$$

La courbe  $\Gamma(c)$  obtenue est l'isotherme de Gibbs. Une courbe  $\gamma(c)$  classique est donnée sur la figure 1.5. Il y a trois zones dans cette courbe. Initialement, la tension de surface

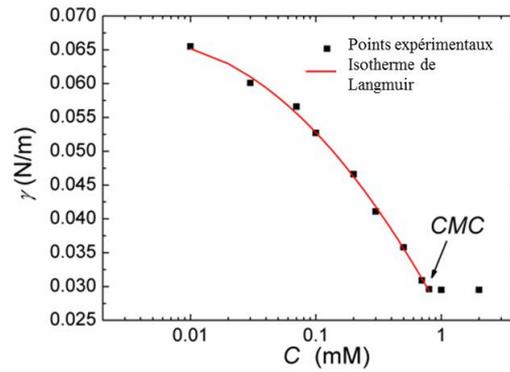


FIGURE 1.5 – Exemple de mesure de la variation de tension de surface avec la concentration en tensioactif (Ici, du 12-2-12, tensioactifs maison avec deux chaînes carbonnées de 12 carbones. Le courbe rouge est un ajustement par l’isotherme de Langmuir qui représente bien les données. Expérience Y. He (en thèse avec A. Salonen et D. Langevin).

décroit doucement avec la concentration. Les tensioactifs ajoutés se répartissent entre surface et volume mais la tension de surface varie peu. Puis la tension de surface diminue plus drastiquement avec la concentration de volume jusqu’à atteindre une zone où la tension de surface décroît linéairement avec  $\ln c$ . On a alors un excès de surface  $\Gamma$  constante. L’excès de surface  $\Gamma$  ne va plus varier avec la concentration, même après la *concentration micellaire critique* (cmc), concentration à laquelle apparaissent les premières micelles de tensioactif en solution. L’équation 1.5 décrit cette courbe jusqu’à la cmc après laquelle la tension de surface  $\gamma$  est constante. Cette équation montre que  $\Gamma$  est simplement la dérivée de la courbe de la figure 1.5. Par conséquent, la relation entre la tension de surface  $\gamma$  et l’excès de surface  $\Gamma$  n’est pas bijective. En effet,  $\Gamma$  atteint plus tôt sa valeur maximale que  $\gamma$  n’atteint sa valeur minimale. Une valeur de  $\Gamma$  peut donc correspondre à plusieurs valeurs différentes de  $\gamma$ .

### 1.2.3 Tension de surface et (in)solubilité

Cette définition thermodynamique de la tension de surface des tensioactifs solubles n’est plus valable lorsque les tensioactifs sont insolubles. On peut fabriquer artificiellement (en la déposant à la surface d’un liquide pur, par exemple) une couche de molécules insolubles. Celles-ci vont interagir de manière mécanique (répulsion stérique), électrostatique, capillaire (déformation de l’interface par des grosses molécules)... Considérons un bain de liquide pur. On place une barrière à la surface permettant d’isoler la surface de part et d’autre. On dépose une monocouche de tensioactifs insolubles d’un côté et on garde la surface du liquide pur de l’autre. Il y a alors une pression osmotique  $\Pi$  qui s’exerce sur la barrière. La tension de surface est alors définie mécaniquement comme étant  $\gamma_w - \Pi$  où  $\gamma_w$  est la tension de surface de l’eau pure.

Cette même pression de surface va exercer la force décrite au paragraphe précédent pour minimiser l’interface. On pourra donc la mesurer par des méthodes classiques de mesure de la tension de surface comme la goutte pendante (on ajuste la forme de la goutte par l’équation de Laplace) ou la méthode de la plaque de Wilhemy [19].

## 1.3 Rhéologie de surface

### 1.3.1 Définition

La viscoélasticité de surface est la résistance mécanique d’une surface à une sollicitation extérieure. Elle contient à la fois une résistance à la déformation appelée élasticité de surface et une résistance à l’écoulement appelée viscosité de surface. On peut la définir complètement

par analogie avec la viscoélasticité de matériaux en volume. Son étude s'appelle la rhéologie de surface. Ainsi, il y a une rhéologie de compression (ou de dilatation) et une rhéologie de cisaillement.

La réponse à une sollicitation sinusoïdale est donnée par des équations similaires au cas 3D. L'équivalent du volume est la surface et l'équivalent de la pression est la pression de surface  $\Pi = \gamma_w - \gamma$  avec  $\gamma_w$  la tension de surface de l'eau. L'élasticité de surface est essentiellement la variation de la tension de surface avec l'aire disponible. Lorsque l'on dilate l'interface, plus de surface est disponible pour les tensioactifs et la tension de surface va augmenter. Si les tensioactifs sont insolubles (paragraphe 1.3.1), c'est un nouvel état d'équilibre. Si ils sont solubles (paragraphe 1.3.2), c'est un état transitoire avant que l'équilibre surface/volume ne s'établisse à nouveau. La viscosité de surface, quant à elle, représente un retard ou déphasage de la variation de tension de surface à la sollicitation.

### Réponse à une sollicitation sinusoïdale

L'analogie avec la rhéologie à 3D permet d'écrire la réponse à une sollicitation sinusoïdale. En effet, si on applique une déformation  $\beta = \beta_0 \sin \omega t$ , la variation de tension de surface correspondante donne une réponse en phase, liée à l'élasticité et une réponse en opposition de phase, liée à la dissipation visqueuse. On appelle respectivement  $E$  et  $G$  les modules de compression et de cisaillement (voir figure 1.6 (a) et (b), respectivement). Chacun a une partie réelle ( $E'$  ou  $G'$ ) et une partie imaginaire ( $E''$  ou  $G''$ ) correspondant aux modules de stockage (élasticité) et de perte (dissipation visqueuse) (en Pa.m ou en J.m<sup>-2</sup>).

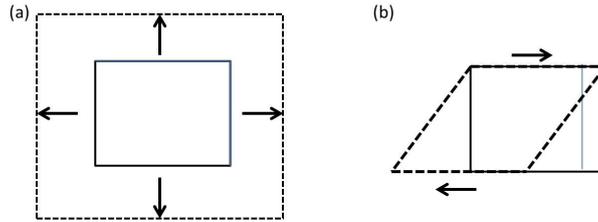


FIGURE 1.6 – (a) Sollicitation d'une surface en compression. (b) Sollicitation d'une surface en cisaillement

Pour une compression pure, on obtient :

$$\gamma = \gamma_0 + E' \beta_0 \sin \omega t + E'' \beta_0 \cos \omega t$$

où  $\gamma_0$  est la tension de surface en l'absence de sollicitation extérieure. On introduit souvent la pression de surface, qui est la pression osmotique de surface de la solution :  $\Pi = \gamma - \gamma_w$ . On a alors  $\Pi_0 = \gamma_0 - \gamma_w$ , la pression de surface initiale, avant sollicitation. La réponse à une compression pure s'écrit donc :

$$\Pi_0 - \Pi = E' \beta_0 \sin \omega t + E'' \beta_0 \cos \omega t \quad (1.6)$$

$$= E' \beta + \frac{E''}{\omega} \frac{\partial \beta}{\partial t} \quad (1.7)$$

$$= E' \beta + \kappa \frac{\partial \beta}{\partial t} \quad (1.8)$$

où  $\kappa$  est la viscosité de surface dilatationnelle (en J.m<sup>-2</sup>.s ou en Pa.m.s). Nous allons voir que ces modules de compression dépendent des échanges surface/volume. De la même manière, la réponse à un cisaillement pur s'écrit :

$$\Pi_0 - \Pi = G' \beta_0 \sin \omega t + G'' \beta_0 \cos \omega t \quad (1.9)$$

$$= G' \beta + \epsilon \frac{\partial \beta}{\partial t} \quad (1.10)$$

avec  $\epsilon$  la viscosité de surface de cisaillement (en Pa.m.s). En général, les modules de cisaillement sont intrinsèques à la couche et, en particulier, le module élastique de cisaillement est nul pour la plupart des tensioactifs qui forment une couche liquide à la surface.

Il y a donc une forte analogie entre la rhéologie de surface et la rhéologie de volume. Tout le formalisme développé en volume va pouvoir s'appliquer en surface. On peut, par exemple, définir des couches « solides » dont le module élastique est plus grand que le module visqueux et des couches « liquides » dont le module élastique est négligeable.

### Tensioactifs insolubles

Si les tensioactifs utilisés sont insolubles, on peut considérer l'interface de manière complètement isolée du volume. On a alors réellement une rhéologie à deux dimensions et on peut définir les modules d'élasticité et de viscosité de surface intrinsèques à la couche de tensioactifs, comme cela a été fait ci-dessus, par rapport à une sollicitation sinusoïdale. En particulier, la réponse à une compression donne alors, *via* l'équation 1.8, en posant  $\beta = \frac{\delta\mathcal{A}}{\mathcal{A}}$  où  $\mathcal{A}$  est l'aire de l'interface :

$$E' = \frac{\partial\gamma}{\partial\ln\mathcal{A}} \quad (1.11)$$

$$\kappa = \frac{\partial\gamma}{\partial(\partial\ln\mathcal{A}/\partial t)} \quad (1.12)$$

où  $\mathcal{A}$  est la surface. Comme les tensioactifs sont insolubles, l'aire est inversement proportionnelle à l'excès de surface en tensioactif  $\Gamma$ . Les équations ci-dessus peuvent donc se réécrire :

$$E' = -\frac{\partial\gamma}{\partial\ln\Gamma} \quad (1.13)$$

$$\kappa = -\frac{\partial\gamma}{\partial(\partial\ln\Gamma/\partial t)} \quad (1.14)$$

On remarque alors que l'élasticité de surface est simplement la dérivée de la courbe  $\gamma = f(\Gamma)$ . Au premier ordre, un développement autour d'une valeur  $\Gamma_0$  de l'excès de surface donne alors  $\gamma = \gamma_w - E' \frac{\Gamma - \Gamma_0}{\Gamma_0}$ .

### 1.3.2 Rôle des échanges surface/volume, modèle de Lucassen

Si les tensioactifs concernés sont solubles, tout devient plus compliqué pour une sollicitation en compression/dilatation. A priori, il n'y a pas de modification en cisaillement. Les échanges entre surface et volume sont régulés par l'équilibre thermodynamique et la création ou la suppression d'interface va générer de l'adsorption ou de la désorption de tensioactifs. Cette dynamique est contrôlée par la diffusion des tensioactifs dans le volume afin d'atteindre la surface et par les coefficients d'adsorption/désorption. Les variations attendues et décrites dans les paragraphes suivants sont montrées qualitativement sur la figure 1.7.

À basse fréquence, on s'attend à ce que l'équilibre thermodynamique surface/volume ait le temps de se mettre en place et à ce que la tension de surface reste constante tout au long de la sollicitation. La viscosité comme l'élasticité de surface sont alors très faibles.

Au contraire, à haute fréquence, cet équilibre n'est plus respecté. On peut avoir un excès de surface  $\Gamma$  et donc une tension de surface  $\gamma$  différentes de celles obtenues à l'équilibre à une concentration donnée. Pour ne pas travailler hors d'équilibre thermodynamique, on considère souvent que l'équilibre entre le volume « juste en dessous » de la surface et la surface est respecté. Par contre, cette sous couche peut être sous peuplée ou surpeuplée par rapport au volume, les tensioactifs n'ayant pas le temps d'atteindre la surface (ou sa sous-couche) pendant un cycle. On se retrouve alors dans un cas très proche des tensioactifs insolubles : l'élasticité de surface, que l'on note  $E_0$  est maximale et donnée par la variation d'excès de surface  $\Gamma$  (voir equation 1.14). De la même manière, il n'y a pas de déphasage dû à une

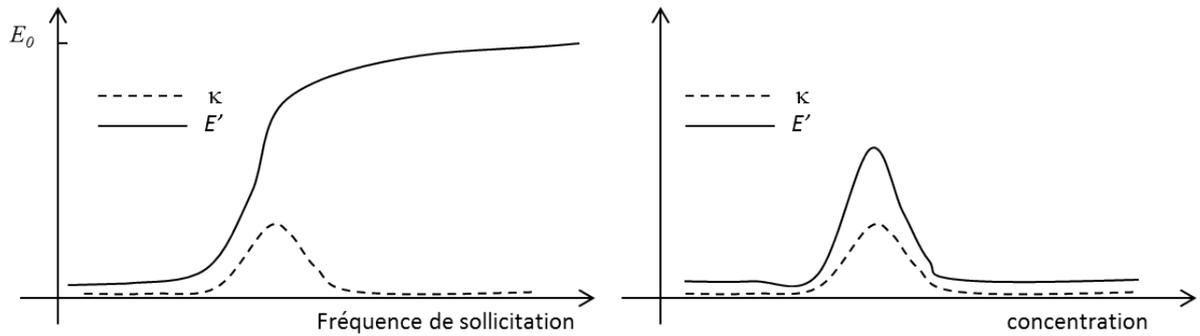


FIGURE 1.7 – Variation de la viscoélasticité de surface de compression avec la fréquence de sollicitation (gauche) et avec la concentration en tensioactifs (droite).

éventuelle adsorption des tensioactifs donc  $\kappa$  est aussi fixée par l'équation 1.14 et proche de 0.

Lorsque la fréquence de sollicitation correspond au temps caractéristique d'échange surface/volume, on a alors un comportement intermédiaire. Des échanges entre surface et volume ont lieu tout au long de la sollicitation donnant une tension de surface qui suit, avec un retard important, la tension de surface d'équilibre. Il y a donc une élasticité de surface intermédiaire et une viscosité de surface grande à cause des nombreux échanges générant de la dissipation et donc un déphasage important.

On attend aussi une variation des coefficients  $E'$  et  $\kappa$  avec la concentration  $c$  des tensioactifs. En effet, à fréquence donnée, si cette concentration est grande, les échanges vont être rapides et peu dissipatifs soit une élasticité et une viscosité faibles. À basse concentration, bien que les échanges existent, l'élasticité et la viscosité de surface sont très faibles car les variations de tension de surface sont faibles. Enfin, c'est à concentration intermédiaire que l'on observera les valeurs les plus importantes. Cette concentration intermédiaire est souvent aux alentours de la cmc.

Le modèle le plus classique pour décrire la variation de viscoélasticité de surface est celui de Lucassen [22]. Ce modèle est un modèle de repeuplement de l'interface limité par la diffusion des tensioactifs dans la volume. En particulier, une hypothèse importante est que l'excès de surface  $\Gamma$  est toujours en équilibre thermodynamique avec la couche qui se trouve juste en dessous, à la concentration  $c$ . Le lien entre les deux est donné par l'isotherme d'équilibre  $\Gamma(c)$ . Par contre,  $c$  peut être différente de la concentration  $c_0$  loin de la surface.

Dans ce cadre, le module élastique  $E$  est modifié par les échanges entre surface/sous couche d'une part et volume d'autre part et on obtient l'élasticité de Lucassen  $E_L$  :

$$E_L = E_0 \frac{1}{\sqrt{1 + 2\xi + 2\xi^2}} \quad (1.15)$$

$$\text{où } \xi = \sqrt{\frac{D}{2\omega}} \frac{\partial c}{\partial \Gamma} \quad (1.16)$$

où  $D$  est le coefficient de diffusion en volume des tensioactifs. Cette formule n'est plus utilisable lorsque l'excès de surface ne varie plus avec la concentration de volume, c'est-à-dire lorsqu'on a une relation linéaire entre  $\gamma$  et  $\ln c$  ou après la cmc. C'est une difficulté car c'est justement dans cette zone que la viscoélasticité due aux échanges est importante.

**Importance du confinement** Dès les premiers articles décrivant ce modèle [23], Lucassen note que le résultat obtenu correspond à une élasticité moitié de l'élasticité de Gibbs [9]. Il s'agit de l'élasticité d'un film d'épaisseur  $h$  stabilisé par des tensioactifs. Dans ce modèle, ce n'est plus la diffusion qui limite le repeuplement de l'interface mais la quantité de tensioactifs

disponibles dans le film. On a alors :

$$E_G = \frac{2E_0}{1 + \frac{1}{2}h\frac{\partial c}{\partial \Gamma}}$$

Cette équation ressemble beaucoup à l'équation 1.15 à condition :

- que  $\xi$  puisse être considéré comme petit (soit  $E_L \simeq E_0 \frac{1}{1 + \xi}$ ), ce qui est le cas à petite et grande concentration car l'excès de surface varie alors peu avec la concentration de volume. Il s'avère [22] que cela peut même être considéré comme vrai à des concentrations intermédiaires.
- que  $\frac{h}{2} = \sqrt{\frac{D}{2\omega}}$

C'est loin d'être un hasard et peut se comprendre physiquement comme le montre la figure 1.8. En effet, si la fréquence de sollicitation est très grande ou que le film est très mince, le tensioactif peut être considéré comme insoluble, dans un cas parce que les tensioactifs en volume n'ont pas le temps d'atteindre la surface et dans l'autre cas parce que le film ne contient que très peu de tensioactifs, ce qui ne permet pas de remplir la surface lorsque son aire augmente. Dans les deux cas, l'élasticité et la viscosité de surface associée vont diminuer (i) avec l'inverse de la fréquence qui va donner le temps aux tensioactifs d'atteindre la surface pendant une période (ii) avec l'épaisseur qui va permettre d'agrandir le réservoir de tensioactifs puis de supprimer le confinement.

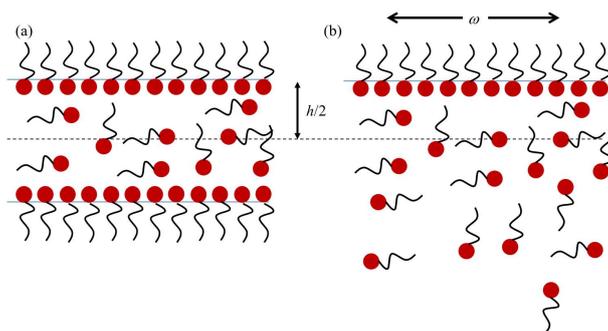


FIGURE 1.8 – (a) Film confiné d'épaisseur  $h$  et d'élasticité de Gibbs  $E_G$ . (b) Solution semi-infinie dont la surface, sollicitée à une fréquence  $\omega$  a un module élastique  $E_L$ .  $E_L = E_G$  si l'épaisseur du film est relié à la fréquence de sollicitation par  $h = \sqrt{\frac{2D}{\omega}}$ .

Si l'on considère que l'élasticité et la viscosité de surface sont données par la quantité de tensioactifs pouvant atteindre la surface pendant la sollicitation, alors on comprend que la viscoélasticité d'un film d'épaisseur  $h$  est la même que celle d'une solution semi-infinie sollicitée à une fréquence  $\omega$  ne permettant de mobiliser les tensioactifs que sur cette même épaisseur  $h/2$ . Si l'adsorption des tensioactifs dans le second cas est limitée par la diffusion, on obtient alors un lien entre  $h/2$  et  $\omega$  :  $\frac{h}{2} = \sqrt{\frac{D}{2\omega}}$ , ce qui signifie, à un facteur 2 près, que la longueur sur laquelle les tensioactifs sont sollicités dans la solution semi-infinie est la même que la moitié du film de Gibbs.

### 1.3.3 Conséquences mécaniques (conditions aux limites à l'interface liquide/air)

En hydrodynamique, à l'interface liquide/solide, on utilise souvent une condition aux limites rigide, c'est à dire une vitesse du liquide qui s'annule à l'interface. Au contraire, à l'interface entre deux liquides, on écrit la continuité des contraintes tangentielles. Lorsque l'un des fluides est de l'air, cette condition se simplifie et donne une contrainte nulle à l'interface. Les profils de vitesse correspondant sont montrés sur la figure 1.9, donnant, respectivement

des écoulements type « Poiseuille » ou « bouchon » à l'intérieur d'éventuels canaux. La présence d'une contrainte finie à l'interface engendre un profil intermédiaire.

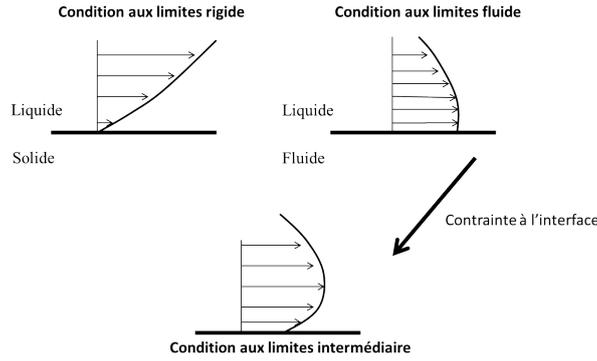


FIGURE 1.9 – Profils de vitesse observés à l'approche d'une interface liquide/solide (rigide) ou liquide/air (fluide). Modification du profil en présence d'une contrainte supplémentaire à la surface (semi-rigide).

La viscoélasticité de surface est souvent considérée comme étant soit très importante, soit très faible, rendant les interfaces soit rigides soit fluides. En réalité, elle devrait conférer des propriétés semi-rigides aux interfaces. Ceci dit, il semble que cette description binaire permette de décrire un grand nombre de phénomènes physiques. Ainsi, le SDS (Dodécyle Sulfate de Sodium), tensioactif très classique est considéré comme donnant des interfaces fluides alors que si l'on ajoute à ce tensioactif un peu de dodecanol (ce qui se fait naturellement au cours du temps par décomposition chimique), on obtient une interface rigide. Ceci donne des films de savon au comportement très différent avec beaucoup de mouvement à la surface lorsque le tensioactif est fluide [24]

Si l'on veut rentrer dans une description plus complète des interfaces, il faut faire le lien entre la rhéologie de surface et la condition aux limites à l'interface liquide/air. Cela nécessite d'écrire la continuité des contraintes à l'interface. C'est une expression tensorielle [16, 25, 26, 27, 28]. Le tenseur des contraintes  $\bar{\tau}$  dans le volume s'écrit, en négligeant le tenseur des contraintes visqueuses dans le gaz :

$$\bar{\tau} = -(P_l - P_g)\bar{I} + \eta(\bar{\nabla} \cdot \bar{u} + \bar{\nabla} \cdot \bar{u}^T) \quad (1.17)$$

où  $P_l$  et  $P_g$  sont les pressions dans le liquide et dans le gaz,  $\bar{I}$  le tenseur identité et  $\bar{u}$  le vecteur vitesse dans le liquide. Le tenseur des contraintes de surface s'écrit :

$$\bar{\tau}_s = \gamma\bar{I}_s + \bar{S}_s \quad (1.18)$$

où  $\bar{I}_s$  est l'opérateur de projection sur la surface et  $\bar{S}_s$  le tenseur de Boussinesq-Scriven. Celui-ci s'écrit :

$$\bar{S}_s = (\kappa - \epsilon)\bar{\nabla} \cdot \bar{u}_s \bar{I}_s + \epsilon \left( (\bar{\nabla}_s \bar{u}_s + \bar{\nabla}_s \bar{u}_s^T) \right) \quad (1.19)$$

où  $u_s$  est la vitesse de surface. Ensuite, pour avoir la continuité des contraintes, il faut écrire l'équation tensorielle suivante :

$$\bar{\tau} \cdot \bar{n} = \nabla_s \cdot \bar{\tau}_s \quad (1.20)$$

où  $\bar{n}$  est le vecteur normal à la surface.

Tout cela donne une expression très compliquée qui dépend de la géométrie et des approximations faites. La projection sur la normale va donner l'équilibre entre pression de Laplace et tension de surface alors que l'expression tangentielle va donner la condition aux limites sur le gradient de vitesse. Dans l'approximation de la lubrification et en une dimension, on trouve essentiellement que l'élasticité et la viscosité de surface vont chacune donner une condition différente.

Dans le cas d'une viscosité de surface  $\eta_S = \epsilon + \kappa$ , dans ce cas, on a alors une contrainte supplémentaire en surface :

$$\vec{t} \cdot \vec{\tau} \cdot \vec{n} = \eta_s \frac{\partial^2 u_s}{\partial x^2} \quad (1.21)$$

où  $\vec{t}$  est le vecteur tangent à l'interface,  $x$  la direction parallèle à l'interface et  $y$  la direction perpendiculaire.

Pour l'élasticité, la continuité de la contrainte à l'interface donne :

$$\tau_{xy} = \frac{\partial \gamma}{\partial x} \quad (1.22)$$

Pour utiliser la viscoélasticité de surface telle que définie précédemment dans un modèle hydrodynamique, il y a plusieurs difficultés :

- L'élasticité n'apparaît qu'implicitement dans l'équation 1.22. Pour la voir, il faut introduire :

$$\frac{\partial \gamma}{\partial x} = \frac{\partial \gamma}{\partial \ln \mathcal{A}} \frac{\partial \ln \mathcal{A}}{\partial x} = E' \frac{\partial \ln \mathcal{A}}{\partial x}$$

- Par ailleurs, on l'a vu, la viscosité et l'élasticité de surface ont des valeurs qui dépendent non seulement du système physicochimique utilisé (tensioactif, concentration, coefficient de diffusion, d'adsorption et de désorption) mais aussi des conditions de l'expérience (type de sollicitation, fréquence de sollicitation, confinement, tenseur des déformations de l'interface), ce qui rend la comparaison entre le modèle et des mesures directes de la viscoélasticité de surface délicate.
- Enfin, les techniques de mesures, bien qu'ayant progressé ces dernières années sont encore balbutiantes. Chacune d'elle exerce une sollicitation différente dans un domaine de fréquence donné avec peu de recouvrement, ce qui rend difficile la comparaison. Ces méthodes de mesure sont présentées dans le paragraphe suivant.

### 1.3.4 Techniques de mesures (disponibles au laboratoire)

**La goutte/bulle oscillante** Au laboratoire est disponible une technique de goutte ou de bulle oscillante (voir figure 1.10), en l'occurrence, le tracker de chez Teclis. Il s'agit d'une unique interface liquide/air (bulle d'air dans la solution ou goutte de solution dans l'air) dont le volume est contrôlé au cours du temps soit grâce à une seringue qui remplit et vide la goutte/bulle au cours du temps, soit grâce à une excitation par ultrasons. Cette sollicitation est sinusoïdale et la mesure simultanée de la déformation imposée (volume de la goutte) et de sa tension de surface (extraite par traitement d'image, grâce à la loi de Laplace) permet d'extraire les modules visqueux et élastiques de **compression**,  $E'$  et  $E''$  (et la viscosité de surface associée). Cette méthode permet d'atteindre des fréquences comprises entre 0,1 et quelques Hz. Une forte restriction est que, dès que la surface est trop élastique (ce qui arrive pour des polymères, protéines, particules...). La goutte/bulle n'est plus laplacienne (elle ne respecte plus l'équation de Laplace) et il n'est plus possible d'extraire la tension de surface.

**Le bicône** Le bicône (figure 1.11) est un appareil commercial de chez Anton Paar. Il s'adapte simplement sur un rhéomètre permettant d'imposer une déformation en cisaillement à la surface. On mesure donc  $G'$  et  $G''$ . La fréquence et l'amplitude peuvent être contrôlées au cours du temps via le logiciel. Les fréquences atteintes sont comprises entre 0,1 et 10 Hz. C'est un appareil très puissant permettant de mesurer toute la mécanique d'une monocouche en cisaillement. La difficulté de cette méthode est qu'elle mesure la viscosité de surface comme une grandeur d'excès. En effet, le couple exercé sur le bicône lors du cisaillement vient en grande partie de la viscosité de volume et, de manière négligeable, de la viscosité de surface. C'est pourtant celle-ci que l'on mesure par soustraction de la contribution du volume. On ne peut faire confiance au résultat que grâce à l'extrême sensibilité du capteur de force et à une modélisation complète de l'écoulement par résolution numérique de l'équation de Navier Stokes.

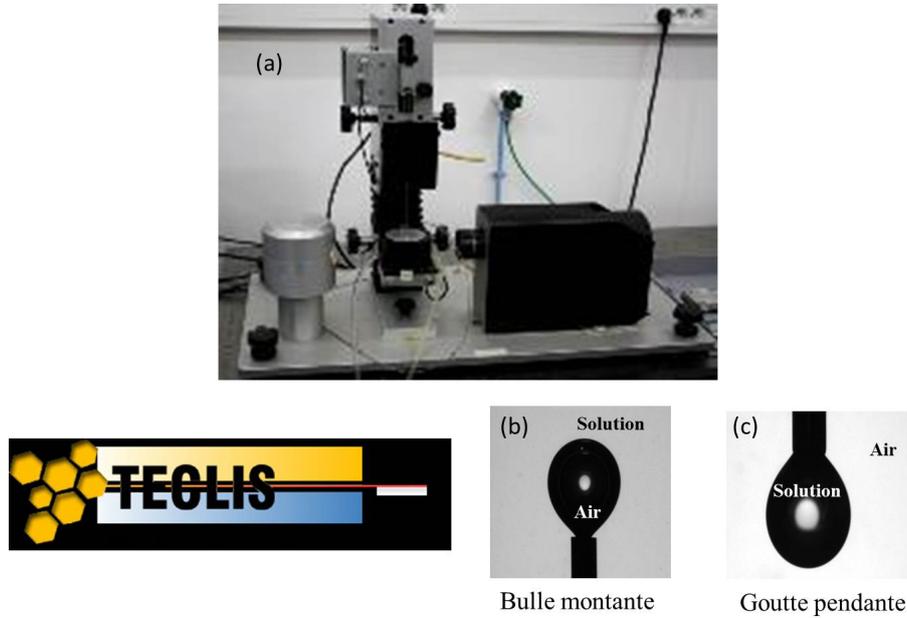


FIGURE 1.10 – (a) Photo de l’expérience de goutte/bulle oscillante. Une bulle/goutte est créée, son volume est contrôlé et sa tension de surface mesurée au cours du temps. (b) Photo d’une bulle montante. (c) Photo d’une goutte pendante.

Récemment, nous avons eu la chance d’être accueillis dans le laboratoire de Ian Vermont, à Leuven pour utiliser un appareil très proche mais permettant d’obtenir des valeurs un ordre de grandeur plus précises. Il s’agit du même principe mais le bicône est remplacé par un anneau, ce qui permet d’obtenir une sollicitation équivalente de l’interface avec une sollicitation du volume beaucoup plus faible [29].

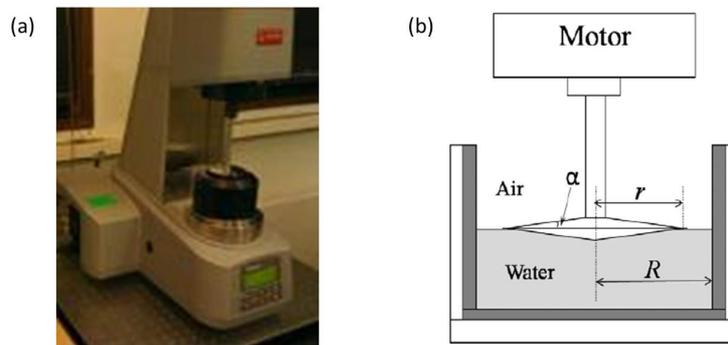


FIGURE 1.11 – (a) Photographie du rhéomètre de surface. (b) Schéma de principe de l’expérience.

**Les ondes capillaires** L’expérience d’ondes capillaires (figure 1.12) permet de générer à la surface de la solution des ondes contrôlées. Leur propagation (amplitude et atténuation) est observée grâce à une réflexion laser. Dans certains régimes particuliers, lorsque les ondes transversales et longitudinales sont couplées, cela permet de remonter aux modules élastiques et visqueux ( $E'$ ,  $E''$ ,  $G'$  et  $G''$ ). C’est une expérience qui permet de travailler à haute fréquence (20-1000 Hz). La sollicitation effectuée sur la surface est un mélange de cisaillement et de compression. Ici aussi, les modules mesurés sont des grandeurs d’excès (comme pour le bicône).

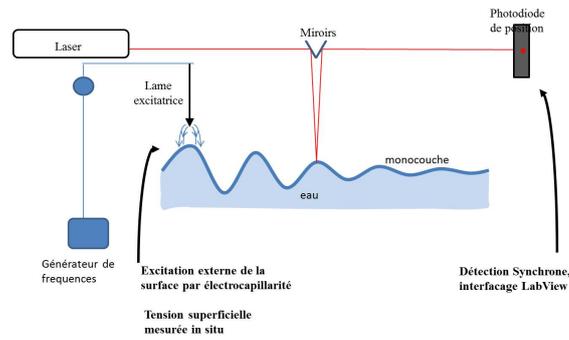


FIGURE 1.12 – Schéma de principe de l'expérience d'ondes capillaires.

**La cuve de Langmuir** La cuve de Langmuir (voir figure 1.13) permet de faire des compressions/décompressions continues de la surface. Une plaque de Wilhemy permet une mesure en continu de la tension de surface. Ces cuves servent, en particulier à tracer des isothermes  $\gamma(A)$  où  $A$  est l'aire disponible par molécule. Dans certains dispositifs, il est possible de faire osciller les barrières et d'imposer une sollicitation sinusoïdale de l'ordre du Hz. La sollicitation est un mélange de cisaillement et de compression et l'on mesure  $E' + G'$  et  $E'' + G''$ .

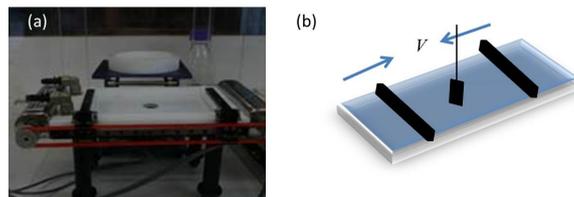


FIGURE 1.13 – (a) Photographie d'une cuve de Langmuir. (b) Schéma de principe de l'expérience.

**Résumé** Le tableau 1.3.4 donne un résumé des différentes expériences décrites ci-dessus. On observe que chacune a des avantages et des inconvénients, que ce soit en terme de gamme d'amplitudes et de fréquences accessibles, de sollicitation... Une grande difficulté est que lors de l'utilisation courante, ces appareils sont toujours utilisés à la limite de leur performance et qu'il est très difficile de croiser les informations car chaque méthode permet une investigation à des fréquences différentes et avec une sollicitation mécanique particulière. On peut retenir que, pour obtenir des modules élastiques de compression et de cisaillement, il est optimal d'utiliser la goutte oscillante et le bicône, respectivement. En effet, ces deux appareils permettent d'imposer une sollicitation propre. Par contre, la goutte oscillante n'a qu'une petite gamme de fréquences accessibles.

Méthode	Type de sollicitation	Fréquence de sollicitation	Avantages	Inconvénients
Tracker	compression	0,1 à qqes Hz	Compression pure	Basses fréquences
Ondes Capillaires	compression et cisaillement	20-1000 Hz	Hautes fréquences	Grande quantité de solution
Bicône	cisaillement	0,1-10 Hz	Cisaillement pur	Grande quantité de solution
			Réglage logiciel	
Cuve de Langmuir	cisaillement et compression	non définie (compression continue)		Contrôle de la vitesse de compression Pas de contrôle de l'amplitude

## 1.4 Stabilité des mousses

Je vais maintenant me concentrer sur les deux modes de déstabilisation des mousses qui augmentent continuellement la taille moyenne des bulles dans la mousse, le mûrissement et la coalescence. Pour chacun d'eux, je décrirai le processus à différentes échelles, allant de la bulle à la mousse.

### 1.4.1 Le mûrissement

#### Mûrissement d'une bulle unique

Une bulle isolée a une forme sphérique à cause de la pression du gaz qu'elle contient. Si celui-ci peut diffuser vers l'extérieur, elle va se solubiliser au cours du temps. On peut appeler ce phénomène mûrissement d'une bulle unique par analogie avec la suite. La pression dans la bulle est fixée par la pression de Laplace  $\Delta P = \gamma C$  observée au passage d'une interface de tension de surface  $\gamma$  et de courbure  $C$ . Ainsi, la pression  $P_G$  à l'intérieur d'une goutte (figure 1.14(a)) est supérieure à la pression  $P_0$  à l'extérieur :  $P_G = P_0 + \frac{2\gamma}{R}$  où  $R$  est le rayon de la goutte. À l'intérieur d'une bulle (figure 1.14(b)), la pression  $P_B$  est deux fois plus élevée car il faut traverser deux interfaces liquide/air pour aller de l'intérieur à l'extérieur :  $P_B = P_0 + \frac{4\gamma}{R}$ . Les bulles sont instables au mûrissement car  $\frac{\partial \Delta P}{\partial R} = -\frac{4\gamma}{R^2} < 0$  : plus les bulles sont petites, plus la pression de Laplace est importante à l'intérieur et plus elles se vident rapidement.

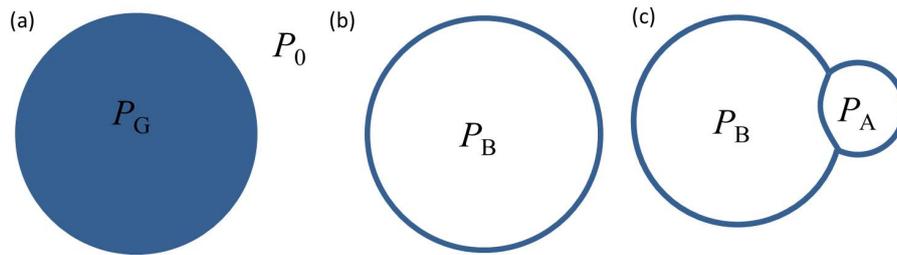


FIGURE 1.14 – Schéma (a) d'une goutte, (b) d'une bulle et (c) de deux bulles et des pressions à l'intérieur et à l'extérieur de celles-ci.

#### Le critère de Gibbs

Pour la suite, il est intéressant d'introduire ici le critère de Gibbs [9] qui détermine la condition pour qu'une bulle unique ne se vide pas au cours du temps. La base du raisonnement est qu'il existe des interfaces liquides/gaz pour lesquels la tension de surface varie avec l'aire  $A$  de la surface disponible, c'est à dire avec le rayon de la bulle :  $\gamma(R)$ . Ceci nécessite d'être en présence de tensioactifs insolubles (ou peu solubles) car, sinon, la tension de surface, donnée par l'équilibre thermodynamique, est indépendante de la surface. La stabilité d'une bulle au mûrissement s'écrit alors :

$$\frac{\partial \Delta P}{\partial R} = -\frac{4\gamma}{R^2} + \frac{4}{R} \frac{\partial \gamma}{\partial R} \quad (1.23)$$

$$= \frac{4}{R^2} \left( -\gamma + \frac{E'}{2} \right) \quad (1.24)$$

Ecrire que cette dérivée doit être positive pour être dans une situation stable mène au critère de Gibbs :

$$E' \leq \frac{\gamma}{2} \quad (1.25)$$

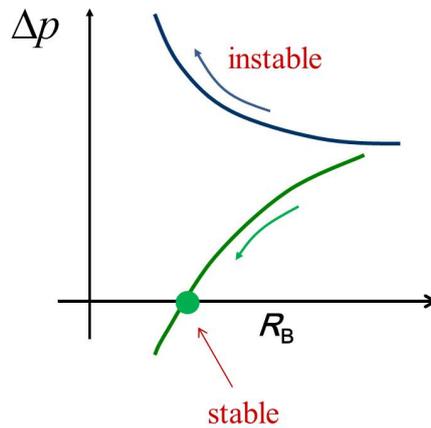


FIGURE 1.15 – Différence de pression entre l’intérieur et l’extérieur de la bulle en fonction du rayon  $R$  de la bulle. Si la pente est décroissante, on a une situation instable où la bulle va se vider au cours du temps (en bleu). Si la pente est croissante, la bulle va se stabiliser à une pression identique à l’extérieur. C’est le critère de Gibbs (en vert).

Si ce critère est vérifié, on obtient alors une courbe  $\Delta P$  en fonction de  $R$  croissante (voir figure 1.15). Au cours du temps, le rayon de la bulle diminue mais la pression à l’intérieur est de plus en plus faible jusqu’à avoir une différence de pression nulle avec l’extérieur ce qui va arrêter le mûrissement. Lorsque la différence de pression est nulle, la loi de Laplace n’impose plus la courbure des interfaces et il est possible d’observer des bulles facetées [30].

Le critère de Gibbs compare la tension de surface et l’élasticité d’une interface liquide/air pour prédire l’arrêt du mûrissement dans des mousses pour un certain nombre de systèmes (mousses de particules, par exemple [10, 14]). Par contre, il prédit le non-mûrissement de mousses stabilisées par des protéines qui mûrissent en réalité, bien que lentement. Nous verrons par la suite qu’il y a, en réalité, un certain nombre de subtilités derrière ce critère qui permettent d’expliquer cette différence (voir chapitre 4).

### Mûrissement de deux bulles

Lorsque deux bulles  $i$  et  $j$  sont au contact l’une de l’autre, un film se forme entre les deux dont la courbure  $\kappa_{ij}$  est déterminée par la différence de pression entre les deux bulles. Ainsi, la petite bulle ayant une pression plus importante, le film sera bombé dans la direction de la grosse bulle (voir figure 1.14(c)). Le gaz peut diffuser à travers le film et la petite bulle se vide dans la grosse.

### Mûrissement d’un ensemble de bulles confinées à 2D

Le résumé du paragraphe précédent est généralement que « les petites bulles se vident dans les grosses » au cours du temps. Si cette phrase correspond à l’observation, elle ne capture pas la physique du mûrissement d’un ensemble de bulles. Pour cela, il faut introduire une description plus fine. À 2D, il s’agit du modèle de von Neuman [18]. La figure 1.16 montre l’évolution au cours du temps d’une couche de bulles confinées entre deux plaques. La mousse est très sèche et suffisamment stable pour que l’on n’observe que du mûrissement et pas d’évènement de coalescence. On observe que les bulles, initialement relativement monodisperses grossissent en moyenne et que leur polydispersité augmente. La mousse rejoint un régime invariant d’échelle dans lequel la distribution normalisée de taille de bulles devient invariante au cours du temps (seule la taille moyenne des bulles change et pas la distribution de taille).

La mousse très sèche peut être décrite par un réseau de cellules 2D séparées par des frontières infiniment fines (les films), son évolution n’étant donnée que par la capacité du

gaz à être transféré d'une cellule à l'autre à travers un film qui les sépare. C'est le modèle de von Neuman : l'évolution de l'aire  $A_i$  de la bulle  $i$  est due à la somme des flux de gaz entre cette bulle et ses  $n_i$  plus proches voisines. Ce flux est proportionnel à la différence entre la pression  $P_i$  dans la bulle  $i$  et la pression  $P_j$  de ses voisines  $j$  ainsi que de la longueur  $l_{ij}$  de film entre la bulle  $i$  et la bulle  $j$ . Le coefficient de proportionalité est la perméabilité  $K$ .

$$\frac{dA_i}{dt} = -\frac{K}{eP_i} \sum_{j=1}^{n_i} l_{ij}(P_i - P_j) \quad (1.26)$$

$$= -\frac{K}{eP_i} \sum_{j=1}^{n_i} l_{ij} 2\gamma\kappa_{ij} \quad (1.27)$$

où  $\kappa_{ij}$  est la courbure de l'arc de cercle séparant les bulles  $i$  et  $j$ , et  $e$  est l'épaisseur des films.

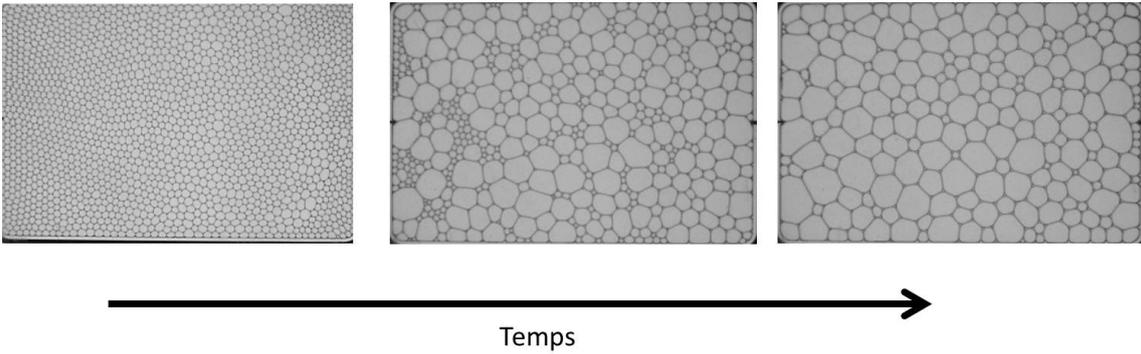


FIGURE 1.16 – Évolution au cours du temps d'une couche de bulles stabilisées par du Fairy (liquide vaisselle commercialisé par Procter&Gamble) confinées entre deux plaques de verre. Les bulles, initialement presque monodisperses grandissent au cours du temps et la polydispersité augmente.

Considérons donc une bulle  $i$  de notre mousse 2D (voir figure 1.17), entourée par  $n_i$  bulles plus proches voisines, chacune étant indiquée par l'entier  $j = 1, \dots, n_i$ . Si l'on effectue mentalement un tour complet de la bulle  $i$ , cela correspond à un angle de  $2\pi$  radians qui se décomposent en  $n_i$  virage de  $\frac{\pi}{3}$  (loi de Plateau, voir paragraphe 1.1), effectués à chaque sommet et  $n_i$  courbes induisant un virage de  $l_{ij}\kappa_{ij}$ . On peut alors écrire que :

$$2\pi = n_i \frac{\pi}{3} + \sum_{j=1}^{n_i} l_{ij}\kappa_{ij}$$

soit :

$$\sum_{j=1}^{n_i} l_{ij}\kappa_{ij} = (6 - n_i) \frac{\pi}{3}$$

ce dont on peut déduire l'évolution de la bulle  $i$ , en injectant cette expression dans l'équation 1.27 :

$$\frac{dA_i}{dt} = -\frac{2\pi\gamma K}{3eP_i} (6 - n_i) \quad (1.28)$$

Si  $n_i < 6$ , la bulle  $i$  se vide dans ses voisines. Lorsque  $n_i = 6$ , la taille de la bulle  $i$  reste constante au cours du temps. Enfin, quand  $n_i > 6$ , ce sont, en moyenne, les bulles plus proches voisines qui se vident dans la bulle  $i$ . L'évolution de la taille d'une bulle au cours du temps est donc liée à la topologie de la bulle en question, en l'occurrence à son nombre de bulles plus proches voisines. Statistiquement, ce sont les petites bulles qui ont moins de six côtés et les plus grosses qui en ont plus de six. Par conséquent, les petites bulles ont tendance à se vider dans les plus grandes, comme lorsque deux bulles sphériques sont en contact l'une

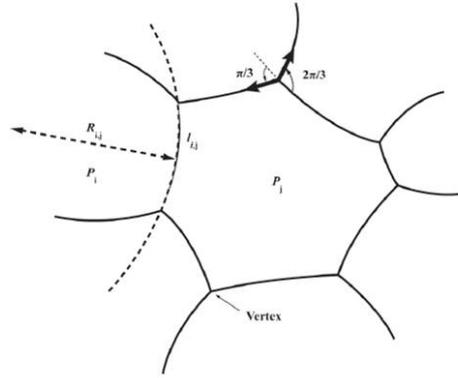


FIGURE 1.17 – Schéma de la bulle  $i$ .

avec l'autre. C'est le mûrissement d'Ostwald, dont la loi de von Neumann est l'expression à deux dimensions.

### Le régime autosimilaire

Après un transitoire qui dépend de la polydispersité et de la topologie initiales de la mousses 2D, on atteint un régime stationnaire. L'aire des bulles  $A$  normalisée par leur aire moyenne  $\langle A \rangle$  va rester constante, et on aura  $\langle A \rangle \propto t$ . On appelle ce régime, régime de croissance auto-similaire [18]. À partir d'une analyse dimensionnelle von Neumann a montré que  $\langle r \rangle \propto \sqrt{t}$ , où  $\langle r \rangle$  est le rayon moyen des bulles dans la mousse.

Le temps pour atteindre ce régime autosimilaire dépend de la topologie de la mousse initiale. Il est particulièrement long lorsque l'on part d'une mousse monodisperse, situation à laquelle nous allons nous intéresser par la suite.

### Mûrissement d'une mousse 3D

Je ne rentrerai pas dans le détail du mûrissement d'une mousse à 3D. Ceci dit, concernant le vieillissement, une loi identique à celle de von Neumann peut être extraite pour les mousses 3D. Il s'agit du mûrissement de Mullins qui, là encore, prédit qu'une bulle diminue de volume si elle est plutôt petite et en augmente si elle est plutôt grande. Comme à 2D, c'est une corrélation entre le nombre de faces et la taille moyenne des bulles qui permet de déduire cette loi et de dire que le nombre de bulles a tendance à diminuer au cours du temps pour que la mousse se réduise, *in fine* à une seule bulle.

Là aussi, après un transitoire plus ou moins long, la mousse rejoint un régime autosimilaire dans lequel la distribution de taille de bulles reste la même au cours du temps. Dans ce régime, on a alors le nombre de bulles  $N$  qui diminue avec le temps  $t$  :  $N \propto t^{-3/2}$  alors que leur volume  $V$  augmente selon cette loi d'échelle :  $V \propto t^{3/2}$  et donc, leur rayon moyen  $R$  évolue selon  $R \propto t^{1/2}$ . Dans ce régime, seul le temps caractéristique dépend de la mousse *via* son volume initial des bulles  $\langle V_0 \rangle$  et la physicochimie. On peut montrer que ce temps caractéristique s'écrit

$$\tau = \frac{\langle V_0 \rangle^{2/3}}{bD_{\text{eff}}} \quad (1.29)$$

où  $D_{\text{eff}}$  est un coefficient de diffusion effectif lié à la perméabilité des films et  $b$  est un nombre proche de 1. Ce temps caractéristique peut varier beaucoup avec la physicochimie, ainsi, si il est de l'ordre de quelques minutes pour du SDS, il peut atteindre 20 000 s pour une protéine comme la caseïne [31].

## 1.4.2 La coalescence

La coalescence est certainement le phénomène de vieillissement des mousses le moins connu. Il s’agit, à l’échelle d’un film unique entre deux bulles, de l’éclatement de ce film pour donner la fusion des deux bulles. La coalescence est le mode de déstabilisation des mousses qui est le plus évidemment multi-échelle, dans le sens où la rupture se fait réellement à l’échelle du film alors même que des phénomènes collectifs (avalanches) peuvent avoir lieu au niveau de la mousse [32]. Le but de cette section n’est pas de donner une bibliographie extensive de la coalescence dans les mousses mais d’aborder quelques questions clés [33, 34].

### À l’échelle d’un film

La question qui peut se poser à l’échelle d’un film de savon est la suivante : peut-on prédire à quel moment un film de savon va éclater ? En particulier, existe-t-il une épaisseur critique en dessous de laquelle un trou va s’ouvrir ? Combien de temps met-on à l’atteindre ?

Le scénario de rupture d’un film est le suivant : il s’amincit par drainage à cause de la succion capillaire dans les bords de Plateau (la pression  $y$  est plus faible que dans les films à cause de la pression de Laplace). Puis, soit il rompt pendant le drainage à une épaisseur  $h_r$ , soit il atteint une épaisseur d’équilibre  $h_{eq}$  et il se développe une instabilité menant à la rupture à l’épaisseur d’équilibre ou à une épaisseur proche.

La vitesse de drainage est souvent donnée par le modèle de Reynolds qui considère que les deux interfaces sont indéformables et que la condition aux limites est rigide. Ceci donne une vitesse d’amincissement :

$$V = -\frac{dh}{dt} = \frac{h^3}{3\eta R_v^2} \nabla P \quad (1.30)$$

Pour affiner le modèle, il est nécessaire de prendre en compte que les interfaces sont semi-rigides [35, 36]. Par ailleurs, ce schéma est compliqué par la présence de phénomènes dynamiques dus à la déformabilité de la surface [37]. Des interactions hydrodynamiques entre les deux interfaces vont nécessairement apparaître et des écoulements complexes vont se mettre en place (régénération marginale, apparition d’un dimple comme sur la figure 1.18). Ces écoulements sont importants à deux niveaux :

- Pour prédire le temps de vie d’un film. En effet, le temps de drainage va fixer le temps nécessaire pour atteindre une certaine épaisseur et observer la rupture.
- Pour prédire l’épaisseur de rupture.

En l’absence de tensioactif, rien ne stabilise les films contre l’attraction des deux interfaces due aux forces de van der Waals. L’épaisseur des films diminue donc jusqu’à atteindre une épaisseur  $h_{st}$  en dessous de laquelle se développe une instabilité d’épaisseur qui mène à la rupture.  $h_{st}$  est fonction de la taille du film [38] et les films les plus grands ont tendance à casser plus facilement. Cette instabilité peut mettre plusieurs centaines de secondes à se développer. Si le film rompt pendant le drainage, il est nécessaire de prendre en compte l’interaction entre l’hydrodynamique et le développement des instabilités [38] pour déterminer  $h_r$  qui peut, éventuellement, s’avérer différent de  $h_{st}$ .

En présence de tensioactifs, les films sont stabilisés par répulsion stérique ou électrostatique. Chacune de ces forces répulsives donne lieu à une épaisseur d’équilibre (voir figure 1.19) : les films noirs ordinaires<sup>1</sup>, entre 10 et 100 nm, sont stabilisés par les répulsions électrostatiques alors que les films noirs de Newton, de quelques nanomètres, sont stabilisés par la répulsion stérique entre les tensioactifs. Ces films étant à l’équilibre, il faut le développement d’une instabilité pour qu’ils rompent. On peut citer deux mécanismes (i) le développement de gradients d’épaisseur tels que ceux décrits par Vrij [38] et (ii) le développement de gradients de concentration de surface en tensioactifs [40]. L’élasticité de surface diminue ces instabilités, ce qui est un des mécanismes par lesquels les tensioactifs stabilisent les films. En fonction de l’élasticité de surface, le développement de ces instabilités, qui sont activées thermiquement, peut prendre entre quelques secondes et un temps infiniment grand. Enfin,

1. Terminologie officielle défendue par Michèle Adler pour éviter la terminologie peu esthétique de film noir « commun ».

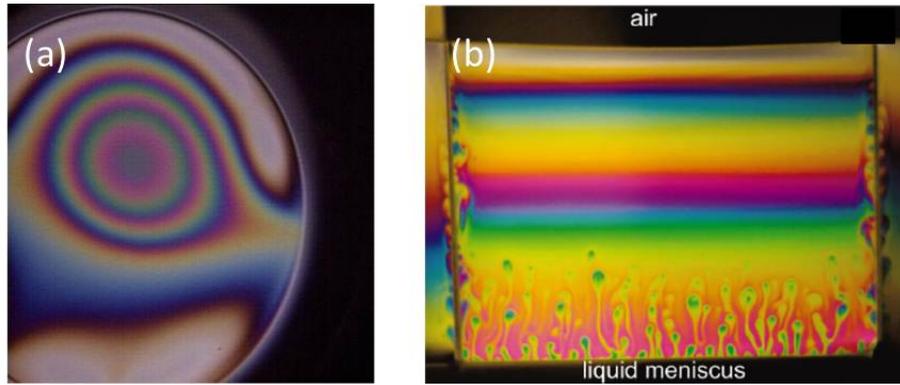


FIGURE 1.18 – (a) Évacuation d’un dimple à la surface d’un film de DTAB pendant son amincissement. Photo J. Delacotte. (b) Apparition de régénération marginale aux bords d’un film de savon. Photo extraite de [39]

les films noirs ordinaires sont beaucoup plus stables que les films noirs de Newton. Pour passer de l’un à l’autre, il faut passer une barrière de potentiel. Cela peut se faire si la pression appliquée au film est suffisamment importante mais aussi en abaissant la barrière de potentiel, ce qui peut aussi être activé thermiquement [41].

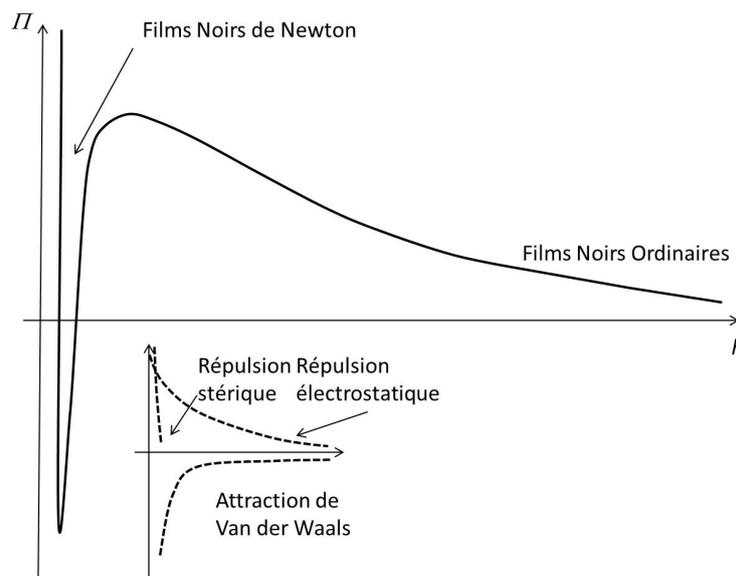


FIGURE 1.19 – Allure typique d’un potentiel d’interaction en présence de répulsion stérique et d’interactions électrostatiques. La distance d’équilibre est donnée par le minimum.

Une question liée est de savoir si la rupture des films est stochastique ou non [42], comme le suggère la rupture par fluctuations thermiques. En fait, savoir si la rupture est stochastique ou non dépend certainement de la comparaison entre le temps de drainage et le temps de développement des instabilités. Si le temps de drainage est long devant le temps de développement des instabilités ou si le film rompt pendant le drainage, la rupture sera déterministe. Si, au contraire, le temps pour que les instabilités se développent est long ou comparable au temps de drainage, la rupture sera stochastique. Déterminer dans quelle situation on se trouve nécessite de déterminer (i) la condition aux limites (ii) l’instabilité mise en jeu et le temps caractéristique de son développement (iii) la déformabilité des interfaces. C’est donc une question ouverte dans la plupart des expériences.

## À l'échelle de la mousse

C'est la succession de ruptures de films qui va donner la coalescence de la mousse dans son ensemble. Cette rupture se fait souvent de manière collective avec des phénomènes d'avalanches de rupture, sans que l'on sache bien si les ruptures simultanées sont dues (i) à des conditions semblables dans cette zone de la mousse ou (ii) à une « contagion » du phénomène due à la dynamique de rupture d'une bulle [32].

L'existence d'une fraction liquide critique est donc, aujourd'hui, une des pistes pour expliquer la rupture simultanée d'une grande quantité de bulles, amenant à l'effondrement de la mousse [43]. Une explication de la présence d'une fraction liquide critique pourrait être le fait que tout mouvement élémentaire dans une mousse (T1) nécessite la présence d'un minimum de liquide dans les bords de Plateau [44]. Cette piste est en concurrence avec la recherche d'une pression capillaire critique, argument fréquemment avancé dans les émulsions [45, 46]. Ceci dit, il est difficile, dans les expériences, de faire la différence entre une fraction liquide critique et une pression capillaire critique car les deux sont liées par la taille des bulles (voir paragraphe 1.1) :

$$\Pi_c = \frac{\gamma}{r} = \frac{\gamma}{R_v \sqrt{\Phi}} \quad (1.31)$$

Aujourd'hui, on manque d'expériences systématiques recherchant une fraction liquide ou une pression liquide critique en faisant varier la taille des bulles pour trancher entre les deux mécanismes.

Par ailleurs, le fait que les effets d'écoulements hydrodynamiques soient importants au niveau d'un film unique montre qu'on ne peut certainement pas se passer de leur description à l'échelle d'une mousse pour comprendre la coalescence. En particulier, il n'y a pas de raison pour qu'une mousse réagisse de la même manière si elle est en train de drainer ou si elle a atteint un équilibre. La coalescence dans une mousse qui est en train d'être générée (par bullage ou par cisaillement, par exemple) doit aussi se comporter différemment, ainsi que dans mousse qui subit une sollicitation mécanique extérieure.

Finalement, je résumerais ainsi les questions qui se posent aujourd'hui sur la coalescence des mousses :

- Quelle est l'origine des avalanches lors de l'effondrement d'une mousse par coalescence ?
- Quelle est l'importance de la dynamique (drainage, mouvements relatifs des bulles) ?
- Existe-t-il une fraction liquide critique ou une pression osmotique critique ? Si oui, comment sont-elles influencées par la physico-chimie ?

## 1.5 Conclusion

Nous avons vu dans toute cette introduction que les grandeurs physico-chimiques microscopiques que sont la tension de surface  $\gamma$  ainsi que les différents coefficients de viscoélasticité de surface  $E'$ ,  $G'$ ,  $\kappa$  et  $\epsilon$  ont toutes les raisons d'influer sur le comportement macroscopique de la mousse et, en particulier, sur leur stabilité :

- Au niveau du drainage, la condition aux limites, contrôlée par la rhéologie de surface contrôle directement la vitesse moyenne de l'écoulement [35].
- En ce qui concerne la coalescence, il existe de nombreux modèles prédisant que les instabilités de surface à l'origine de la rupture de films ultra minces puissent être atténuées par l'élasticité de surface [41, 47].
- Enfin, le critère de Gibbs et son développement sur deux bulles donne un lien direct entre mûrissement et élasticité de surface, au moins pour les tensioactifs insolubles (et bien que la généralisation à une collection de bulles soit loin d'être triviale)[9].

On trouve dans la littérature de nombreuses études à la recherche d'un lien entre ces propriétés micro et macroscopiques. Dans de nombreuses références, il apparaît en effet une corrélation entre les deux (voir [48, 49, 50, 51, 52, 53, 54, 55] parmi de nombreuses autres). Malheureusement, il est très difficile de comparer ces nombreuses études entre elles parce qu'elles utilisent des définitions variées de la stabilité des mousses (par rapport à la coalescence, au mûrissement ou au drainage, en terme de génération ou de durée de vie) et

des paramètres différents pour représenter la rhéologie de surface (viscosité ou élasticité de surface, en compression ou en cisaillement). Par ailleurs, il semble que cette corrélation soit valable pour une famille de stabilisateurs (par exemple un tensioactif donné dont on change la concentration ou une famille de tensioactifs dont on varie continuellement la longueur de la chaîne) mais qu'un seul paramètre ne soit pas suffisant pour décrire l'ensemble des données expérimentales. Pour illustration, la figure 1.20 issue de la référence [56] montre la stabilité des mousses pour différents tensioactifs en fonction de leur élasticité de surface. Si on observe bien, pour chaque tensioactif une corrélation, les courbes ne se superposent pas, ce qui montre que l'élasticité de surface n'est pas le seul paramètre à prendre en compte ou que  $\tau$  n'est pas le bon paramètre.

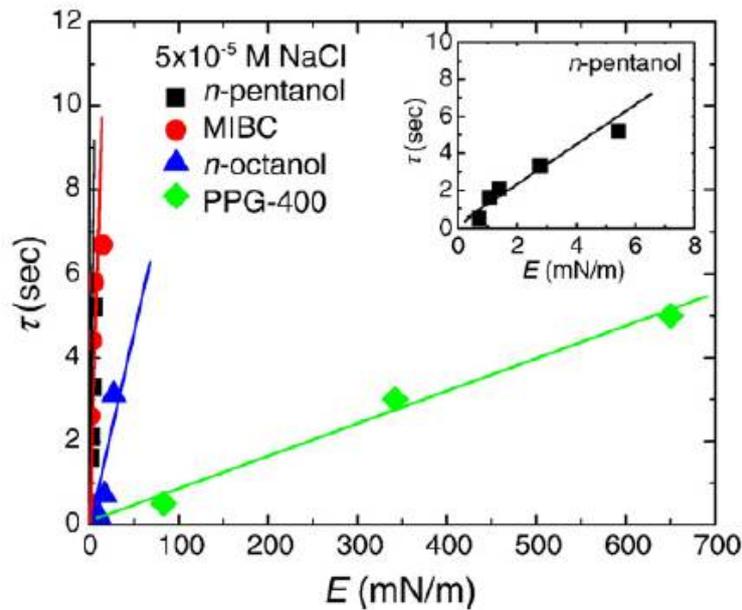


FIGURE 1.20 – Figure extraite de la référence [56]. Temps de vie d'une mousse en fonction de l'élasticité de surface pour différents tensioactifs.

Finalement, la question de la causalité entre rhéologie de surface et stabilité des mousses reste en grande partie ouverte. Pour avancer quelques pistes sur cette vaste question, nous essayons dans la suite de proposer quelques expériences de stabilité au mûrissement et à la coalescence et de déterminer si les mécanismes décrits ci-dessus sont bien à l'œuvre. Ainsi, je présente dans un premier chapitre des expériences d'amincissement de films de savon où l'on s'intéresse à l'influence de la rhéologie de surface sur la forme des films et sur la vitesse de drainage. Dans un second chapitre, je présente des expériences de rupture de films de savon et dans un troisième chapitre des expériences de stabilité au mûrissement. Aucune de ces expériences n'apportant de réponse définitive, je présente, dans un quatrième chapitre le début d'un travail de modélisation plus systématique de la condition aux limites pour comprendre l'écoulement dans les films minces. Et enfin, je termine en esquisant les grandes lignes de mon projet de recherche pour les années à venir.



## Chapitre 2

# Génération et drainage de films minces et ultra-minces

Les films de savon s'amincissent au cours de leur vie. Si, à leur création, ils peuvent faire quelques micromètres d'épaisseur, ce qui donne lieu aux jolies couleurs qui apparaissent sur les bulles de savon, ils tendent à s'amincir jusqu'à devenir des films noirs stabilisés soit par une répulsion stérique entre tensioactifs (films noirs de Newton), soit par une répulsion électrostatique due aux charges des tensioactifs ou à des réarrangements des ions  $\text{OH}^-$  à la surface liquide/air (films noirs ordinaires). Les films noirs ordinaires peuvent faire entre quelques dizaines et quelques centaines de nanomètres alors que les films noirs de Newton font moins de 10 nm. Ils constituent donc un système dans lesquels des écoulements ont lieu dans une configuration confinée. L'étude de l'écoulement sous confinement est donc nécessaire pour comprendre l'écoulement dans les films de savon (et donc leur amincissement, leur stabilité, leur rupture...). Par ailleurs, les films de savon peuvent être utilisés comme systèmes modèles pour étudier le confinement de liquides plus ou moins complexes avec des conditions aux limites variées à l'interface.

Dans la suite, je vais présenter deux questions que l'on s'est posées sur les films minces. Dans la première partie, on utilise les films de savon pour confiner des mélanges de poly-électrolytes et tensioactifs et observer leur dynamique sous confinement. Dans la seconde, on observe l'épaisseur de films de savon suspendus sur un cadre ou entraînés par une plaque solide.

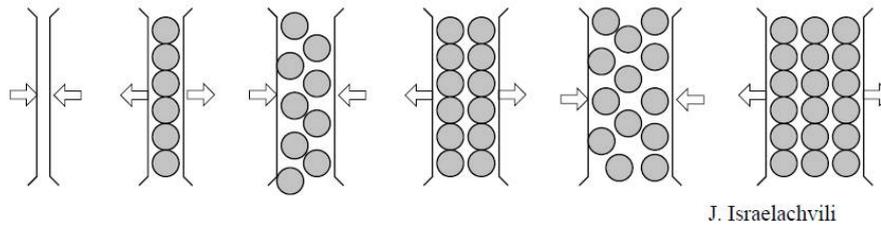
### 2.1 Amincissement de films de polymères

Ce travail a été effectué lors de la thèse de Jérôme Delacotte que nous avons coencadrée avec Dominique Langevin et Frédéric Restagno. Nous avons eu besoin d'effectuer des mesures de pression de disjonction, ce qui a été fait en collaboration avec Régine von Klitzing et Cagri Ügrum [6] à Berlin.

### 2.2 Pression de disjonction oscillante

La pression de disjonction mesure l'interaction entre les deux interfaces d'un film de savon. Elle prend en compte à la fois les contributions de la répulsion électrostatique et stérique et de l'attraction de Van der Waals. Comme expliqué dans l'introduction, la pression de disjonction  $\Pi(h)$  a la forme donnée par la figure 1.19 avec deux positions correspondant à des films noirs stables, le film noir de Newton et le film noir ordinaire.

En présence de liquides complexes (solutions micellaires concentrées ou suspension), la pression de disjonction peut présenter des oscillations. Celles-ci ont été prédites théoriquement par B.W. Ninham [57] et observées expérimentalement par J. Israelachvili [58] dans le cas d'un liquide confiné par deux plaques solides. Au voisinage des parois, sur une extension de quelques diamètres moléculaires, le liquide s'ordonne et son profil de densité est



J. Israelachvili

FIGURE 2.1 – Organisation de molécules en solution à la proximité d’une paroi.

oscillant. Lorsque les deux parois sont séparées d’une distance suffisamment faible, les deux zones pseudo-ordonnées se recouvrent. Dans un film mince, liquide et confiné par des tensioactifs, on observe expérimentalement une structuration analogue en présence de structures supra-moléculaires comme des micelles, des vésicules, ou, pour des raisons moins évidentes, des polymères en régime semi-dilué. La pression de disjonction présente alors des oscillations telles que celles montrées sur la figure 2.2.

Dans la suite, nous avons étudié des mélanges de polymères et de tensioactifs qui présentent des pressions de disjonctions oscillantes. Le polymère utilisé est un polyélectrolyte, copolymère d’acrylamide (AM) et d’acrylamidiméthylpropanesulfonate (AMPS). Le tensioactif est soit un tensioactif non ionique, le n-Dodecyl- $\beta$ -maltoside ( $C_{12}G_2$ ), soit un tensioactif cationique, le Bromure de Dodecyltriméthylammonium (DTAB).

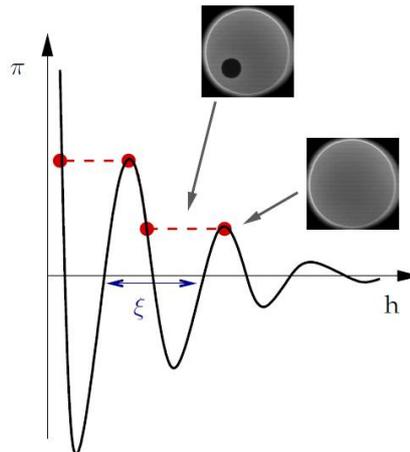


FIGURE 2.2 – Pression de disjonction oscillante observée dans un film liquide, mélange de tensioactifs et de polyélectrolytes.

### 2.2.1 Ouverture de domaines de moindre épaisseur

Ces oscillations de la pression de disjonction sont à l’origine du phénomène de stratification des films au cours du drainage. Le drainage de tels films liquides s’effectue couche par couche du fait que seules les branches de pentes négatives de la pression de disjonction correspondent à des états stables. La figure 2.2 illustre la stratification d’un film gris d’épaisseur initiale homogène. Un domaine de moindre épaisseur (cercle noir sur la figure 2.2) se forme pour s’étendre à l’ensemble du film. Au cours de cette transition, le film a vu son épaisseur diminuer d’une hauteur  $h = \xi$ . Cela correspond au passage d’une branche stable de la pression de disjonction à une autre branche stable, correspondant à une épaisseur plus faible.

L’ouverture de tels domaines dans des films de savon a été abondamment étudiée tant avec

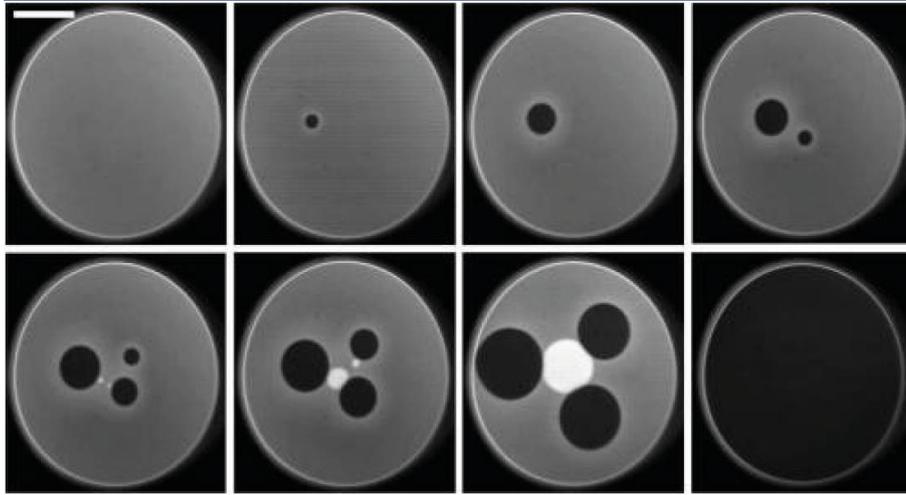


FIGURE 2.3 – Amincissement d’un film liquide envahi par l’ouverture de domaines de moindre épaisseur. Expériences J. Delacotte.

des tensioactifs concentrés [59] qu’avec des polyelectrolytes [60]. Sur ces derniers systèmes, il a été montré (i) que l’amincissement se faisait par couches successives d’épaisseur  $\xi$  (ii) que  $\xi$  varie en  $c^{-1/2}$  comme la longueur entre enchevêtrement du réseau de polyelectrolytes et avait la même valeur et (iii) que les domaines s’ouvraient avec une vitesse  $C$  bien déterminée, la surface du domaine de rayon  $R$  augmentant linéairement avec le temps :  $C = \frac{\partial(R^2)}{\partial t}$ . Nous avons retrouvé cette ouverture avec une augmentation de la surface linéaire en temps pour tous les domaines observés, quels que soient le tensioactif et la concentration en polymère (voir figure 2.4(a)). Les résultats obtenus pour la vitesse  $C$  sont présentés sur la figure 2.4(b) pour les différents tensioactifs, en fonction de la concentration en polymères.

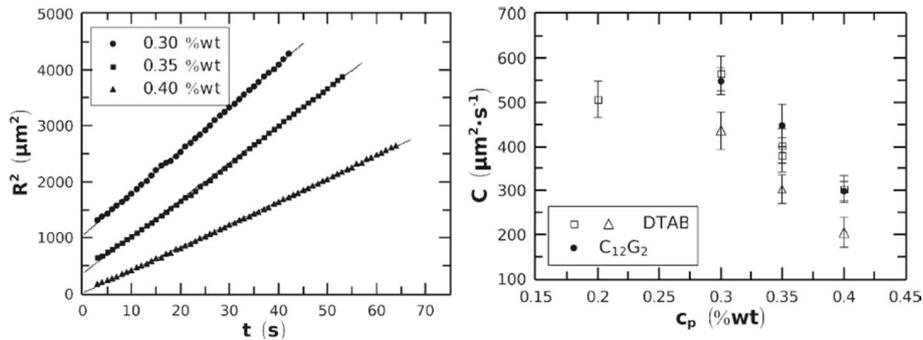


FIGURE 2.4 – (a) Evolution de la surface d’un domaine de moindre épaisseur avec le temps pour des mélanges PAMPS/ $C_{12}G_2$  avec des concentrations différentes de polymères (indiquées dans la légende). (b) Vitesses d’ouverture de domaines mesurées pour différents mélanges Polymères/tensioactifs. Expériences J. Delacotte.

## 2.2.2 Extraction d’une viscosité effective

L’idée du travail effectué est que la vitesse d’ouverture des domaines, différente selon le tensioactif et la concentration en polymère, donne un accès indirect à la dissipation à l’intérieur du film et, donc, à une viscosité effective qui prend en compte à la fois la viscosité de volume et une éventuelle dissipation à l’interface.

Un modèle avait été proposé dans le groupe par Peter Heinig, avant mon arrivée, donnant la viscosité effective en fonction de la pression de disjonction. Il s’agit d’écrire les équations de la lubrification en présence d’interfaces rigides. Ceci est certainement raisonnable car les

films sont très minces [35]. Le moteur de l'ouverture de domaine est la différence de tension de surface entre le domaine épais et le domaine de moindre épaisseur et, donc, le gradient de pression de disjonction. En effet, la tension de surface  $\gamma$  d'un film d'épaisseur  $h$  s'écrit  $\gamma = \gamma_0 - \int_h^\infty \Pi(h)dh$  où  $\gamma_0$  est la tension de surface d'un film d'épaisseur infinie et  $\Pi$  la pression de disjonction.

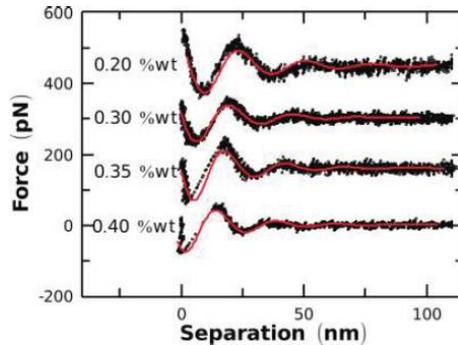


FIGURE 2.5 – Mesure de forces oscillantes effectuées pour des solutions de polymères de différentes concentrations à l'AFM. Expériences J. Delacotte et C. Uzüm.

Le modèle donne un lien indirect entre la vitesse d'ouverture des domaines et la viscosité effective à condition de connaître la courbe complète de la pression de disjonction [6, 61]. Les forces d'interaction entre interfaces ont donc été mesurées grâce à un AFM à sonde colloïdale et les paramètres nécessaires ont été extraits par ajustement des courbes obtenues par une oscillation sinusoïdale amortie (voir figure 2.5). La pression de disjonction est ensuite déduite de ces mesures par simple dérivation.

Les paramètres extraits de la pression de disjonction, ajoutés au modèle développé par Peter Heinig, permettent d'accéder à une viscosité effective qui dépend du tensioactif et de l'épaisseur du film. Les résultats obtenus sont présentés sur la figure 2.6. Pour varier, l'épaisseur, il a été possible d'observer la stratification entre un film d'épaisseur  $3\xi$  et un film d'épaisseur  $2\xi$  ( $3 \rightarrow 2$ ) ou entre un film d'épaisseur  $2\xi$  et un film d'épaisseur  $\xi$  ( $2 \rightarrow 1$ ). On peut essentiellement tirer trois conclusions de ces résultats :

- La viscosité effective est plus faible que celle de l'eau ce qui est surprenant. C'est très certainement une surestimation de la pression de disjonction qui nous amène à sous estimer la valeur de la viscosité effective. Les résultats obtenus nous permettent donc une comparaison qualitative des différentes viscosité effective mais pas une mesure quantitative.
- La viscosité obtenue est la même quel que soit le tensioactif utilisé. La condition aux limites n'est donc pas altérée en fonction du tensioactif.
- La viscosité effective dépend du confinement. À plus faible épaisseur, on obtient, en effet une viscosité plus importante.

Afin d'aller plus loin sur ce sujet, il serait bien de mesurer la viscosité des mélanges polymères/tensioactifs en milieu confiné avec une autre méthode. Le SFA (Surface Force Apparatus), est un bon candidat pour cette expérience.

#### Publication associée

Jérôme Delacotte, Emmanuelle Rio, Frédéric Restagno, Cagri Uzüm, Regine von Klitzing, and Dominique Langevin. Viscosity of polyelectrolytes solutions in nano-films. *Langmuir*, 26(11) :7819–7823, 2010

## 2.3 Épaisseur d'un film mince de Landau Levich ou Frankel

Les travaux présentés ci-dessous ont été effectués lors des thèses de Laurie Saulnier et de Jérôme Delacotte que nous avons co-encadrées avec Frédéric Restagno et Dominique

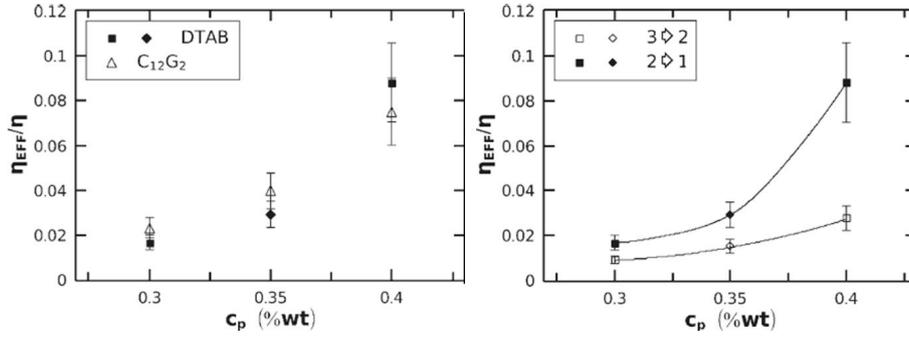


FIGURE 2.6 – (a) Influence du tensioactif sur la viscosité effective. (b) Influence du confinement sur la viscosité effective. Expériences J. Delacotte.

Langevin. Ce travail a aussi donné lieu à une collaboration avec I. Cantat et B. Dollet à l’IPR (Rennes) ainsi qu’avec H. Stone, E. van Nierop et B. Scheid à Harvard. La collaboration avec B. Scheid s’est maintenue et nous allons le rencontrer à nouveau dans la suite du manuscrit. Les expériences effectuées soit en configuration Landau-Levich (entraînement d’un film liquide par une plaque solide) soit en configuration Frankel (entraînement d’un film avec deux interfaces libres par un cadre) sont présentées et discutées après un rapide rappel des modèles de Frankel et de Landau-Levich-Derjaguin(LLD).

### 2.3.1 Modèles de Landau-Levich-Derjaguin et de Frankel

Dans les années 1940, Landau et Levich [62] ont proposé un modèle pour rendre compte de l’épaisseur de liquide entraîné par un solide tiré hors d’un bain de liquide pur. Le régime considéré est celui où les forces visqueuses sont le moteur de l’entraînement auquel s’opposent les forces capillaires. Dans un second temps, Derjaguin [63] a étudié le régime gouverné par la gravité et non plus par la capillarité. Ce chapitre a été rédigé en s’appuyant sur la revue très complète de D. Quéré [64].

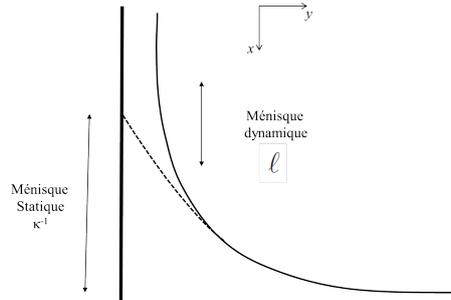


FIGURE 2.7 – Déformation du ménisque statique, de longueur  $\kappa^{-1}$  en ménisque dynamique de longueur  $\ell$  lors du tirage de la plaque hors d’un bain.

Lorsqu’une plaque solide est extraite d’un liquide à la vitesse  $V$ , un film d’épaisseur  $h_0$  constante est entraîné. Le ménisque raccordant le ménisque statique au film est appelé ménisque dynamique. La figure 2.7 montre une vue agrandie de cette zone de transition. On suppose l’épaisseur du film dans le ménisque dynamique  $h(x)$  voisine de  $h_0$  et petite comparée à sa longueur  $\ell$ . Sa surface est peu courbée et on peut se placer dans les hypothèses de la lubrification. La formation du film dans le ménisque dynamique résulte de la compétition entre la force visqueuse, motrice de l’entraînement, et la force capillaire qui s’y oppose, ce qui s’écrit :

$$\eta \frac{\partial^2 u_x}{\partial y^2} = \frac{\partial P}{\partial x} \quad (2.1)$$

où  $u_x$  est la vitesse dans la direction  $x$  et  $P(x) = \gamma C$  est la pression capillaire donnée par la courbure  $C \simeq \frac{h_0}{\ell^2}$  du ménisque. Dans le ménisque dynamique, on peut écrire, en loi d'échelle :

$$\eta \frac{V}{h_0^2} = \frac{\gamma h_0}{\ell^3} \quad (2.2)$$

en notant  $\gamma$  la tension de surface et  $\eta$  la viscosité du liquide. Pour obtenir  $h_0$ , il faut une deuxième relation avec  $\ell$ , ce qui est donné par le raccord entre la courbure du ménisque statique et celle du ménisque dynamique :

$$\frac{h_0}{\ell^2} = \frac{1}{\kappa^{-1}} \quad (2.3)$$

avec  $\kappa^{-1} = \sqrt{\gamma/\rho g}$ , la longueur capillaire, en-dessous de laquelle les forces capillaires prédominent sur les forces gravitationnelles et qui donne l'échelle de taille du ménisque statique. On obtient, en injectant cette relation dans l'équation 2.2 :

$$h_0 \propto \kappa^{-1} C a^{2/3} \quad (2.4)$$

en introduisant le nombre capillaire  $Ca = \frac{\eta V}{\gamma}$ .

La résolution complète des équations de Stokes dans l'hypothèse de la lubrification donne le préfacteur à condition d'effectuer un raccord asymptotique pour égaler les courbures des ménisques statiques et dynamiques, ce qui donne, en négligeant l'effet du drainage gravitaire [62] :

$$h_0 = 0,94 \kappa^{-1} C a^{2/3} \quad (2.5)$$

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 l'épaisseur de tels films est imposée par l'équilibre entre les forces de van der Waals et les forces de répulsion électrostatique ou stérique.

Comme on l'a vu dans le chapitre 1, la présence de tensioactifs aux interfaces ajoute une contrainte qui change la condition aux limites à l'interface liquide/air. Ceci modifie le calcul ci-dessus de manière complexe, comme on va le voir par la suite, et entraîne un épaissement par rapport à la valeur prédite par la loi LLD [62]. On note  $\alpha = \frac{h}{h_0}$  le rapport entre l'épaisseur observée et l'épaisseur prédite par le modèle LLD. *A priori*,  $\alpha$  est une fonction de  $Ca$ . Afin de calculer l'épaissement maximal que l'on peut obtenir dans l'expérience de Landau-Levich, il suffit de considérer le même calcul avec une interface rigide ( $V = 0$  à l'interface). On obtient alors l'épaisseur maximale du film ( $h_{\max}$ ) :

$$h_{\max} = 4^{2/3} h_0$$

soit

$$\alpha_{\max} = 4^{2/3}$$

À la fin des années 1950, Frankel [24] 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 2.8. Un tel film possède deux interfaces liquide-air, que Frankel considère comme étant rigides et se comportant comme des plaques rigides entraînées à la vitesse  $V$ . Par ailleurs, le film possède aussi deux ménisques qui opèrent une succion capillaire et tendent à diminuer l'épaisseur. L'équilibre des forces sera donc exactement le même qu'en configuration LLD. Cependant, la présence de deux interfaces et deux ménisques mène à une épaisseur exactement égale au double du facteur obtenu en géométrie LLD :

$$h_F = 1,89 \kappa^{-1} C a^{2/3} \quad (2.6)$$

Le calcul de Frankel considère un film entraîné horizontalement, c'est-à-dire qu'il n'y a pas d'influence de la gravité. Cependant, ce résultat pourra *a priori* être utilisé, comme

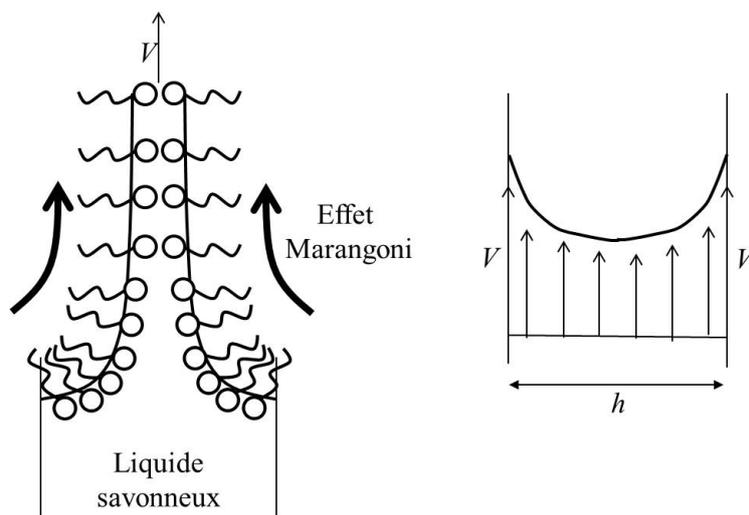


FIGURE 2.8 – Schéma d’un film de savon vertical, entraîné hors d’un bain à une vitesse  $V$ , selon le modèle de Frankel. Les interfaces air-liquide sont rigides, par conséquent elles sont entraînées à vitesse  $V$  et entraînent elles-mêmes une épaisseur de liquide  $h_F$  décrite par la loi de Frankel. L’écoulement est du type flux de cisaillement.

Expérience	$C_{10}TAB$	$C_{12}TAB$	$C_{12}E_6$	$\beta-C_{12}G_2$	SDS
Landau-Levich	7.5 et 15 cmc	2/3, 3, 4, 12, 15 et 25 cmc	3, 8, 12 20 et 50 cmc		
Frankel	15 cmc		1, 3, 5, 10 cmc	3cmc	3cmc
cmc (mmol/L)	66	15	0,07	0,015	8,2

TABLE 2.1 – Résumé des expériences effectuées sur les différents tensioactifs en configuration LLD et Frankel. Pour chaque tensioactif, on donne les concentrations pour lesquelles des expériences ont été effectuées. L’unité est la Concentration Micellaire Critique (cmc) qui dépend du tensioactif. Celle-ci est donnée dans la dernière ligne du tableau.

le résultat de LLD, pour des films entraînés verticalement tant que  $Ca^{1/3} \ll 1$ . Ce calcul pose des questions de fond [27]. En effet, ce modèle est censé donner l’épaisseur entraînée entre deux plaques solides tirées hors d’un bain, ce qui ne correspond pas à l’expérience. Ce modèle, si il donne un résultat utilisable et qui décrit bien la réalité, ne donne donc pas le mécanisme d’entraînement dans l’expérience de Frankel.

### 2.3.2 Les expériences

Au cours de la thèse de Jérôme Delacotte puis de celle de Laurie Saulnier, nous avons développé une expérience permettant de tirer un film hors d’un bain de solution savonneuse. Ce film est soit entraîné par une plaque solide (wafer de silicium, configuration LLD), soit entraîné par un cadre pour observer un film de savon (configuration Frankel). La vitesse de tirage peut être contrôlée (0,01 à 10 mm/s) et l’épaisseur de rupture mesurée grâce à une mesure interférométrique multi-longueurs d’onde, permettant une mesure locale et instantanée de l’épaisseur.

Des expériences ont été effectuées sur des tensioactifs variés, cationiques ou neutres. Les solutions utilisées sont résumées dans le tableau 2.1. Les tensioactifs sont tous étudiés à grande concentration.

Les courbes obtenues sont montrées dans les articles de Delacotte *et al.* [7] et Saulnier *et al.* [8] mais voici un résumé des résultats obtenus. Sur les figures qui suivent, l’épaisseur du film normalisée par la longueur capillaire est reportée en fonction du nombre capillaire. En

configuration LLD, la courbe en pointillés gras représente l'épaisseur de Landau Levich,  $h_0$  et la courbe en pointillés normaux l'épaisseur maximale obtenue avec des interfaces rigides  $h_{\max} = 4^{2/3}h_0$ . En configuration Frankel, la ligne continue représente l'épaisseur  $h_F$  prédite par Frankel. Les expériences les plus nombreuses ont été effectuées pour le  $C_{12}E_6$ , tensioactif non ionique. On observe de manière récurrente, en configuration LLD comme en configuration Frankel une transition d'épaississement. En effet à petit nombre capillaire (et donc petite épaisseur  $h$ ), l'épaississement est maximal soit égal à  $4^{2/3}h_0$  en configuration LLD et à  $h_F$  en configuration Frankel. Ensuite, à grand nombre capillaire et épaisseur plus importante, l'épaisseur ne suit plus la loi d'échelle  $h \propto Ca^{2/3}$  et l'épaisseur augmente moins vite avec la vitesse, s'éloignant de l'épaississement maximal. Un exemple est montré en figure 2.9 en configuration LLD et 2.10 en configuration Frankel. On obtient un résultat très similaire pour le  $C_{12}G_2$  en configuration Frankel.

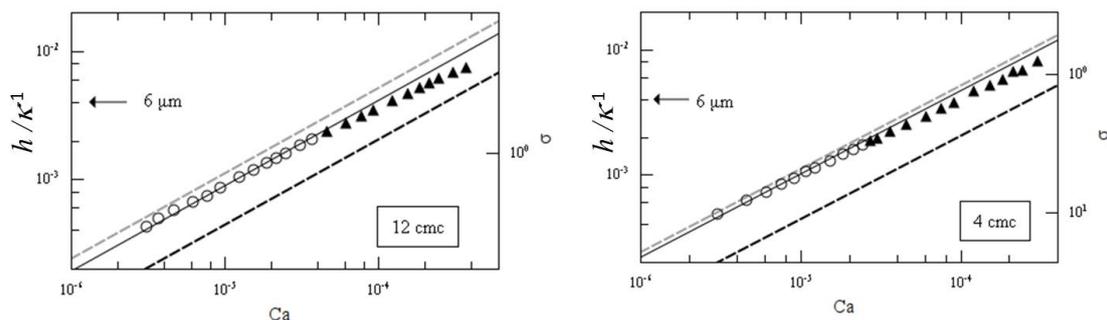


FIGURE 2.9 – Observation de la transition entre un épaississement maximal et un épaississement moins important sur des films de  $C_{12}E_6$  (concentration 12 et 20 cmc) en configuration LLD. Expérience J. Delacotte.

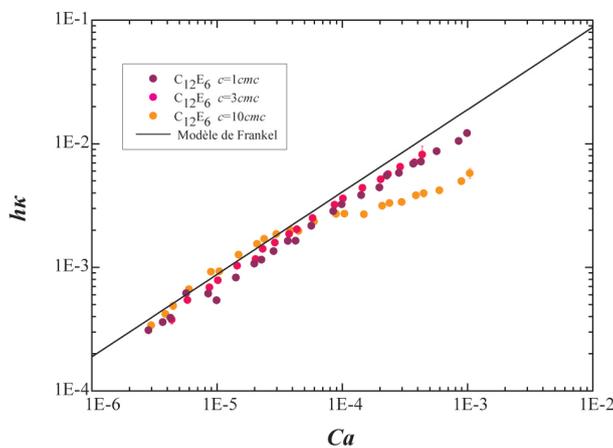


FIGURE 2.10 – Observation de la transition entre un épaississement maximal et un épaississement moins important sur des films de  $C_{12}E_6$  (concentration 1, 3, 5 et 10 cmc) en configuration Frankel. Expériences L. Saulnier

Pour le  $C_{12}TAB$ , une transition identique est observée en configuration LLD mais à une concentration beaucoup plus importante. De même, pour le SDS à 3cmc, en configuration Frankel, il n'y a pas de transition. Ainsi, pour les tensioactifs ioniques, la transition semble apparaître à une concentration plus importante.

Pour le  $C_{10}TAB$ , la situation est très différente. Si à 7.5 cmc, l'expérience en configuration LLD montre la même transition, le résultat à 15 cmc est différent : l'épaisseur s'écarte de la limite  $4^{2/3}h_0$  jusqu'à rejoindre l'épaisseur  $h_0$  prédite par le modèle LLD pour une

interface liquide/air fluide. En configuration Frankel, l'expérience a été effectuée mais celle-ci ne permet pas d'obtenir un film de longueur suffisante pour mesurer une épaisseur de Frankel.

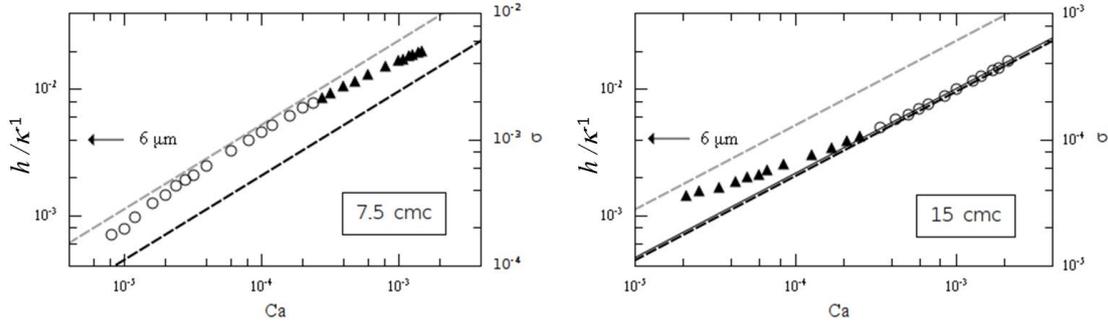


FIGURE 2.11 – Configuration LLD. (a) Observation de la transition entre un épaissement maximal et un épaissement minimal sur des films de  $C_{10}$ TAB à 7.5 cmc. (b) Retour à un épaissement minimal à grand capillaire pour des films de  $C_{10}$ TAB à 15 cmc. Expériences J. Delacotte

### 2.3.3 Transition d'épaissement, mystère en voie d'éclaircissement

Avant de commencer ce paragraphe, il me faut spécifier que nous sommes en pleine évolution sur notre manière de penser cette transition. Je vais donc expliquer, dans la suite, la manière dont nous l'avons expliqué dans deux articles ainsi que les questions qui restaient posées. Cependant et comme je le montrerai à la fin du chapitre, de nouveaux développements et un calcul effectué par I. Cantat, B. Dollet et J. Seiwert (Institut de Physique de Rennes) [28] ont montré qu'il fallait certainement regarder les choses autrement, d'une part et, d'autre part, que le mystère reste semi-entier.

Ce qui saute aux yeux dans toutes nos données et dans celles de la littérature, est le fait qu'à basse vitesse et basse épaisseur, les mesures sont incroyablement constantes et proches d'un modèle à interfaces rigides. Étant donné que les concentrations sont très élevées, on attendait pourtant un repeuplement rapide de l'interface par les tensioactifs et, par conséquent, une élasticité de surface assez faible et des interfaces loin d'être rigides.

Une explication a été proposée précédemment par Quéré et de Ryck [64]. En 1998, ils s'intéressent au dépôt d'un liquide sur une fibre et observent différents régimes d'entraînement d'une fibre hors d'une solution de  $C_{12}$ TAB et de  $C_{10}$ TAB. Ils observent une transition identique à celle que nous avons décrite précédemment : l'épaissement  $\alpha$  diminue lorsque  $Ca$  croît. Pour expliquer cette transition, ils utilisent alors le paramètre  $\sigma$ , qui quantifie la capacité du réservoir, c'est-à-dire qui compare la quantité de tensioactifs dans le film et en surface :

$$\sigma = \frac{\Gamma}{ch} \quad (2.7)$$

où  $\Gamma$  est l'excès de surface,  $c$  est la concentration en tensio-actif de la solution et  $h$  l'épaisseur de l'élément de film. Lorsque la valeur de  $\sigma$  est 1, on peut s'attendre à avoir une déplétion du volume en tensioactifs afin de pouvoir peupler l'interface. Pour diverses concentrations en  $C_{12}$ TAB et  $C_{10}$ TAB ils observent que :

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

Nous avons à notre tour utilisé le nombre  $\sigma$  pour décrire la transition observée et on observe, pour le  $C_{12}E_6$  une transition autour de 2. Pour les TAB, la transition a lieu pour une valeur de  $\sigma$  beaucoup plus faible, de l'ordre de  $\sigma < 1\%$ . Nous avons expliqué cette différence par l'existence de barrières électrostatiques présentes avec les tensioactifs ioniques [7]. Celles-ci retardent l'adsorption des tensioactifs et donc la transition vers le régime d'interface semi-rigide voire fluide.

Nous avons interprété ces résultats de la manière suivante : comme expliqué dans l'introduction, dans un film mince les tensioactifs sont confinés. L'élasticité de surface apparente est alors plus grande que celle attendue au temps caractéristique de sollicitation de l'expérience à quantité de tensioactifs donnée. Si l'élasticité est suffisamment grande, on peut considérer les interfaces comme rigides. La transition que l'on observe est due au déconfinement : lorsque le nombre capillaire augmente, l'épaisseur de liquide entraînée augmente et le tensioactif est de moins en moins confiné, conférant une élasticité de surface de moins en moins grande à l'interface. La condition aux limites liquide/air est alors intermédiaire entre fluide et rigide ce qui fait diminuer l'épaississement. C'est ce que l'on observe sur les expériences effectuées avec du  $C_{12}E_6$  : à grand capillaire, l'épaisseur décroche de la loi de LLD ou de Frankel.

Si l'on continue à augmenter l'épaisseur ou que la concentration en tensioactifs est suffisamment grande, on s'attend à retrouver une élasticité très faible. C'est ce que l'on observe avec le  $C_{10}TAB$ . À très grande concentration, l'épaisseur diminue en effet jusqu'à retrouver le régime prédit par le modèle LLD avec un liquide pur. En configuration Frankel, la même solution ne donne que des films de savon très éphémères. Ceci est cohérent car l'absence d'élasticité de surface résiduelle empêche toute formation d'un film de savon. Avec des interfaces fluides, il n'y a, en effet, aucun moteur permettant l'entraînement d'un film de savon.

#### Publications associées

Jérôme Delacotte, Lorraine Montel, Frédéric Restagno, Benoît Scheid, Benjamin Dollet, Howard A. Stone, Dominique Langevin, and Emmanuelle Rio. Plate coating : Influence of concentrated surfactants on the film thickness. *Langmuir*, 28(8) :3821–3830, 2012

Laurie Saulnier, Frédéric Restagno, Jérôme Delacotte, Dominique Langevin, and Emmanuelle Rio. What is the mechanism of soap film entrainment? *Langmuir*, 27(22) :13406–13409, 2011

Si cette histoire semble se tenir suffisamment pour avoir donné lieu à plusieurs publications, elle pose un certain nombre de questions. En particulier, le paramètre  $\sigma$  ne semble pas être suffisant pour expliquer la transition. En témoigne la courbe de la figure 2.12, sur laquelle on voit clairement que ce paramètre ne suffit pas à superposer toutes nos données.

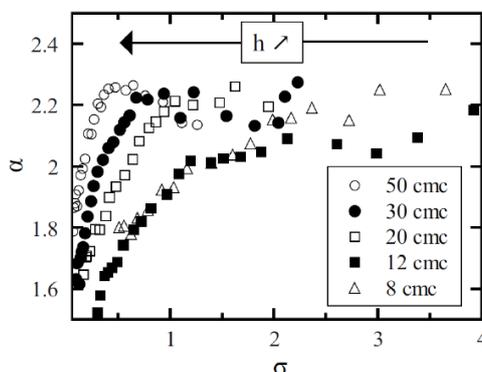


FIGURE 2.12 – Variation de l'épaississement  $\alpha$  en fonction du paramètre  $\sigma$  obtenues sur du  $C_{12}E_6$  à différentes concentrations en configuration LLD. Expériences J. Delacotte.

Comme je le disais en introduction, un calcul récent effectué par nos collègues de Rennes montre qu'une telle transition peut, en réalité, être obtenue en faisant le calcul hydrodynamique en introduisant une élasticité finie des interfaces indépendante de la vitesse de tirage et donc de l'épaisseur. Le calcul complet n'est pas encore publié [28] mais je vais essayer de montrer ce résultat grâce au calcul en loi d'échelle ci-dessous.

Si les interfaces ne sont pas complètement rigides, cela va nécessairement avoir une signature sur le profil d'écoulement qui va s'éloigner petit à petit du Poiseuille. Par contre, la présence d'un cisaillement implique un profil de vitesse parabolique. Dans la suite, nous introduisons donc une longueur de glissement  $b$  qui ne décrit pas un glissement physique (dans notre cas, il serait plus rigoureux d'introduire une vitesse à l'interface) mais qui permet de quantifier l'écart au Poiseuille. Le dessin des profils correspondant sont donnés sur la figure 2.3.3.

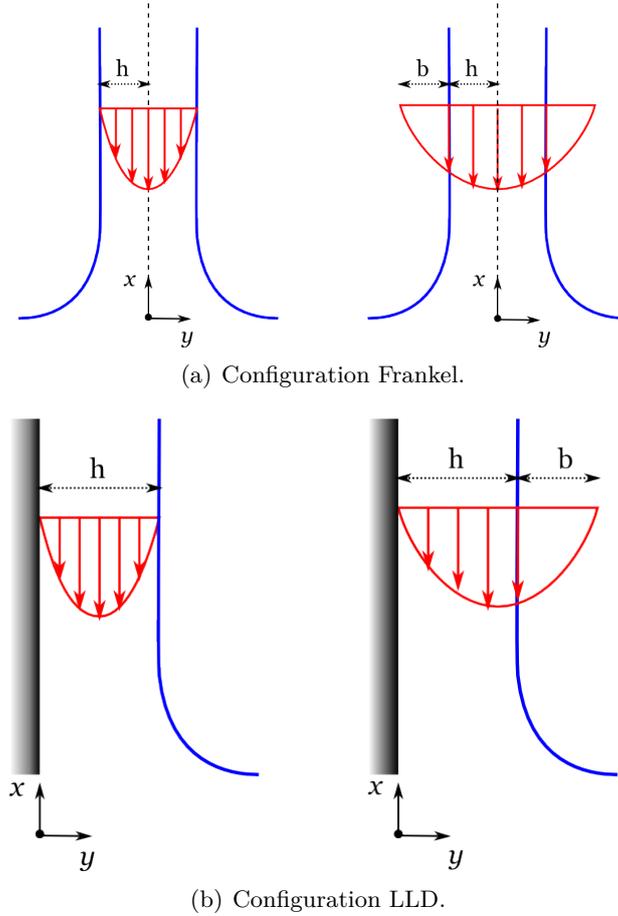


FIGURE 2.13 – Profils de vitesse dans le référentiel du film dans la configuration Frankel et LLD.

### Transition d'épaississement en configuration Frankel

Commençons par écrire la loi d'échelle dans la configuration Frankel qui correspond au calcul fait par nos collègues rennais. Dans le référentiel en translation verticale à vitesse  $V$  constante, les conditions aux limites s'écrivent :

$$\begin{cases} u_x = 0 & \text{en } y = h(x) + b \\ \partial_y u_x = 0 & \text{en } y = 0 \end{cases} \quad (2.8)$$

Pour écrire la condition aux limites, nous allons considérer uniquement l'élasticité de surface. L'équilibre des contraintes tangentielles à l'interface s'écrit alors :

$$-\partial_x \gamma = \eta \partial_y u_x \quad \text{en } y = h(x) \quad (2.9)$$

L'équation 2.1 rappelée ici :

$$\eta \frac{\partial^2 u_x}{\partial y^2} = \frac{\partial P}{\partial x} \quad (2.10)$$

est bien sûr toujours valable, mais il n'est plus clair que l'échelle caractéristique pour  $y$  soit toujours  $h_0$  puisque l'on a introduit une nouvelle longueur  $b$  dans cette direction. On ne peut donc plus écrire la loi d'échelle de l'équation 2.2 qui menait à l'épaisseur de LLD et de Frankel.

Par contre, l'intégration de l'équation (2.10) par rapport à  $y$  (entre 0 et  $h(x)$ ) donne

$$\eta \partial_y u_x|_{y=h(x)} = h(x) \partial_x P \quad (2.11)$$

En comparant cette équation intégrée avec l'équilibre des contraintes tangentielles (2.9), on obtient l'égalité :

$$h(x) \partial_x P = -\partial_x \gamma = -\frac{\partial \gamma}{\partial \ln \mathcal{A}} \frac{\partial \ln \mathcal{A}}{\partial x} = E' \frac{\partial \ln \mathcal{A}}{\partial x} \quad (2.12)$$

en introduisant l'élasticité de surface  $E' = -\partial \gamma / \partial \ln \mathcal{A}$ . Cette équation permet d'écrire directement :

$$h_0 \frac{\gamma h_0}{\ell^3} = E' \frac{1}{\ell} \quad (2.13)$$

où  $\ell$  est la longueur du ménisque dynamique. Soit, en utilisant le raccord asymptotique (équation 2.3) :

$$h_0 \sim \kappa^{-1} \frac{E'}{\gamma} \quad (2.14)$$

Cette modélisation prévoit étonnamment une épaisseur qui ne dépend pas de la vitesse d'entraînement. Ceci correspondrait à la saturation que l'on observe dans les expériences (figure 2.10). Ce régime a déjà été mentionné précédemment dans deux articles. Tout d'abord, une loi d'échelle similaire est proposée dans un article de Lal *et al.* [65] qui travaillent sur des tensioactifs insolubles. Par ailleurs, Scheid *et al.* [66] ont étudié théoriquement la génération d'un film de liquide lorsque le moteur de l'entraînement est un gradient de tension de surface non pas dû à un gradient de concentration de surface en tensioactifs mais à un gradient thermique. Ils obtiennent aussi, dans certains régimes, une épaisseur indépendante de la vitesse qui correspond au même régime. La transition entre ce régime d'épaisseur indépendante de la vitesse et le régime de Frankel se fait à l'intersection des deux lois d'échelle :

$$\kappa^{-1} \text{Ca}_*^{2/3} \sim \kappa^{-1} \frac{E'}{\gamma} \quad \text{c'est-à-dire} \quad \text{Ca}_* \sim \left( \frac{E'}{\gamma} \right)^{3/2} \quad (2.15)$$

Pour comprendre d'où vient cette transition, il est intéressant d'avoir un ordre de grandeur de la longueur de glissement  $b$ . La continuité des contraintes tangentielles donne :

$$\eta \frac{\partial u_x}{\partial y} = \frac{\partial \gamma}{\partial x} \quad (2.16)$$

soit, en loi d'échelle, pour une longueur de glissement grande :

$$\eta \frac{V}{b} = E' \frac{1}{\ell} \quad (2.17)$$

et finalement :

$$b = \frac{\ell \eta V}{E'} \simeq \frac{\kappa^{-1} \text{Ca}^{1/3} V}{E'} \quad (2.18)$$

Donc, la longueur de glissement augmente avec la vitesse, même à élasticité de surface constante. La transition a lieu lorsque cette longueur de glissement est de la même taille que l'épaisseur du film.

Afin de trouver la transition à un capillaire comparable à celui que l'on observe expérimentalement  $\text{Ca} \simeq 10^{-4}$ , il faut des élasticités très petites avec  $\frac{E'}{\gamma} \simeq 10^{-3}$ . Le calcul rigoureux effectué par nos collègues de Rennes arrive au même résultat. Ils observent aussi

une transition entre une épaisseur bien décrite par la loi de Frankel et une épaisseur qui sature à grande vitesse et grande épaisseur avec une transition comparable aux expériences pour des élasticités toutes petites.

À ce stade, il semble donc que la transition d'épaisseur observée puisse être expliquée de manière purement hydrodynamique. La difficulté est maintenant de savoir ce qui fixe la toute petite élasticité effective nécessaire pour obtenir un bon accord entre théorie et expérience.

### Transition d'épaississement en configuration LLD

La différence fondamentale entre les deux configurations est qu'à basse élasticité, on ne s'attend pas à avoir une saturation mais à retrouver l'épaisseur  $h_0$ . Par ailleurs, comme on le voit sur la figure 2.13(b), le profil de vitesse en configuration LLD n'est plus symétrique.

Ici encore, on va introduire une longueur de glissement  $b$  pour quantifier l'écart au profil de Poiseuille dû à la présence d'une élasticité faible mais non négligeable. Dans le référentiel en translation verticale à vitesse  $V$  constante, les conditions aux limites s'écrivent maintenant :

$$\begin{cases} u_x = 0 & \text{en } y = h(x) + b \\ u_x = 0 & \text{en } y = 0 \end{cases} \quad (2.19)$$

Il faut encore rajouter l'équation (2.9) correspondant à l'équilibre des contraintes tangentielles à l'interface.

Cependant, l'intégration de l'équation (2.1) entre 0 et  $h(x)$  donne un terme supplémentaire (en comparaison du modèle de Frankel) car on a perdu la symétrie par rapport à l'axe vertical.

$$h(x) \partial_x P = \eta \left[ \partial_y u_x|_{y=h(x)} - \partial_y u_x|_{y=0} \right] \quad (2.20)$$

En comparant cette équation intégrée avec l'équilibre des contraintes tangentielles (2.9), on obtient l'égalité :

$$h(x) \partial_x P + \eta \partial_y u_x|_{y=0} = -\partial_x \gamma \quad (2.21)$$

où apparaît un terme dépendant de l'échelle caractéristique en  $y$ . Il faut donc calculer explicitement le profil de vitesse pour pouvoir s'en affranchir :

$$u_x(x, y) = \alpha y^2 + \beta y \quad \text{avec} \quad \begin{cases} \alpha = \frac{1}{2\eta} \partial_x P \\ \beta = -\alpha(h + b) \end{cases} \quad (2.22)$$

Pour éliminer la longueur de glissement  $b$ , qui n'est pas un paramètre physique du problème mais un outil intermédiaire de description, on écrit la conservation du flux :

$$V h_0 = \int_0^h u(y) dy = -\alpha \frac{h^2}{2} \left( \frac{h}{3} + b \right) \quad (2.23)$$

d'où on tire

$$\frac{\partial u_x}{\partial y} = \beta = -\alpha(h + b) \simeq \frac{V}{h_0} \quad (2.24)$$

On peut finalement estimer chacun des termes de l'équation (2.21) :

$$\underbrace{h(x) \partial_x P}_{\sim \gamma \frac{h_0^2}{\ell^3}} + \underbrace{\eta \partial_y u_x|_{y=0}}_{\sim \frac{\eta V}{h_0}} = \underbrace{-\partial_x \gamma}_{\sim \frac{E'}{\ell}} \quad (2.25)$$

ce qui conduit à :

$$\left( \frac{h_0}{\kappa^{-1}} \right)^{3/2} + \frac{\eta V}{\gamma} \sim \frac{E'}{\gamma} \sqrt{\frac{h_0}{\kappa^{-1}}} \quad (2.26)$$

Si le membre de droite est négligeable, on retrouve la loi de LLD. Le régime de transition, pour lequel les trois termes de l'équation (2.26) sont du même ordre de grandeur, est donné par :

$$\text{Ca}'_* \sim \left( \frac{E'}{\gamma} \right)^{3/2} \quad (2.27)$$

Finalement, on obtient trois régimes. Lorsque la longueur de glissement est faible, les interfaces peuvent être considérées comme rigides et on obtient une épaisseur qui varie comme  $Ca^{2/3}$  et est donnée par  $h_{\max} = 4^{2/3}h_0$ . Lorsque l'élasticité devient plus faible sans être négligeable, on attend un régime où les trois termes de l'équation 2.26 sont du même ordre de grandeur et qui ne sera certainement pas décrit par une loi d'échelle. Enfin, lorsque l'élasticité est complètement négligeable, on retrouve la variation en  $Ca^{2/3}$  mais l'épaisseur est maintenant  $h_0$ . Ceci est bien observé expérimentalement, comme le montre la figure 2.11. On voit ici deux effets conjugués : en augmentant la vitesse, on diminue l'influence de l'élasticité de surface, ce qui est décrit par les calculs précédents. Par ailleurs, en augmentant la concentration, on diminue l'élasticité de surface, ce qui permet d'explorer le troisième régime.

## 2.4 Conclusion

Nous avons mesuré de manière systématique l'épaisseur de films de tensioactifs tirés hors d'un bain avec des tensioactifs différents à des concentrations variées. Nous avons pu vérifier la présence systématique d'un nombre capillaire critique au-dessus duquel l'épaisseur sature en configuration Frankel et croît plus lentement jusqu'à rejoindre  $h_0$  en configuration LLD.

Une telle transition a été décrite dans la littérature (entre autre par nous) à l'aide d'un effet de confinement (à grande épaisseur, on attend une élasticité de surface plus faible car le film sert de réservoir de tensioactifs qui peuvent facilement repeupler l'interface). Mais une autre explication plus simple permet de prédire une telle transition. Il s'agit d'un modèle purement hydrodynamique qui donne une transition à élasticité de surface  $E'$  constante. Le calcul, effectué par nos collègues de Rennes repose exclusivement sur une résolution des équations de la lubrification avec une condition aux limites intermédiaire entre fluide et rigide, donnée par l'élasticité de surface  $E'$ . Ceci rappelle le calcul effectué par Sonin *et al.* [35], sur le drainage de films horizontaux, où les auteurs observent que les films suffisamment minces peuvent être considérés comme rigides même avec une petite élasticité.

Malgré tout, le mystère reste semi-entier. En effet, on ne sait pas ce qui fixe cette élasticité et, en particulier, ce qui la fixe à une valeur si basse, de l'ordre de  $10^{-1}$  mN/m pour une comparaison entre théorie et expérience. En effet et malgré tout, le paramètre  $\sigma$  fixe bien une comparaison entre la quantité de tensioactifs en surface et en volume. Les petites valeurs de  $\sigma$  que l'on observe doivent donc bien correspondre à un film déplété en tensioactif et donc à une élasticité de surface relativement grande (mais que signifie relativement?). Par ailleurs, le calcul est basé sur une hypothèse de stationnarité. Or, nous avons observé, en configuration Frankel, qu'après la transition, l'épaisseur dans la zone de Frankel n'était plus stationnaire (figure 2.14). Une autre difficulté est que le calcul postule que la diffusion de surface est négligeable, ce qui n'est pas sûr et peut aussi mener à des transitions d'épaississement [67].

On peut donc se demander :

- si le modèle théorique est complètement inapplicable (par exemple à cause de l'instationnarité).
- si les deux explications sont compatibles : il est possible d'imaginer une élasticité de surface effective prenant en compte, entre autres, les effets d'épaisseurs et variant avec la vitesse, ce qui resterait à comparer aux expériences. Ceci est compatible avec le fait que la transition se déplace vers des capillaires plus faibles en augmentant la concentration. En particulier, c'est comme cela qu'on observe le retour au modèle de LLD avec le  $C_{10}$ TAB

Les pistes de travail sont les suivantes :

- une comparaison quantitative de nos expériences et du modèle de Rennes. L'exploitation systématique d'expériences effectuées ou à effectuer avec le  $C_{10}$ TAB est alors une bonne piste de travail.
- une exploration plus avant de l'instationnarité.
- la mise en place d'une expérience similaire mais présentant une rhéologie de surface beaucoup plus simple à décrire théoriquement. Il s'agit d'une partie du projet présenté

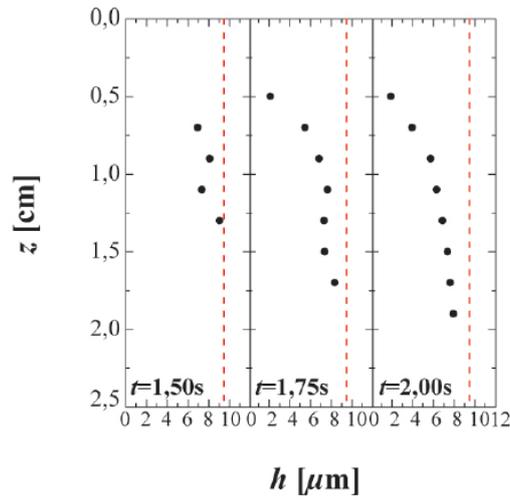


FIGURE 2.14 – Évolution du profil d'un film stabilisé par du  $C_{12}E_6$  à 3 cmc et généré à une vitesse  $V = 15$  mm/s. Expériences L. Saulnier.

à la fin de ce manuscrit où je propose d'utiliser des tensioactifs insolubles pour lesquels les gradients de concentration de surface sont complètement déterminés par le bilan de matière à 2D :

$$\partial_t \Gamma + \partial_x (\Gamma u_s) = D_s \partial_{xx} \Gamma \quad (2.28)$$

où  $D_s$  est le coefficient de diffusion de surface et  $u_s$  la vitesse de surface. Ces pistes seront explorées lors de la thèse de L. Champougny.



## Chapitre 3

# Génération et rupture de films minces stabilisés par des tensioactifs

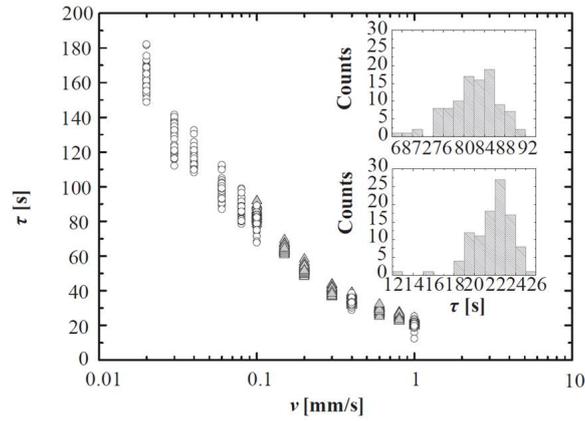
Ce travail a été effectué au laboratoire en collaboration avec Dominique Langevin et Frédéric Restagno. La plupart des expériences ont été effectuées par Laurie Saulnier durant sa thèse. Les expériences impliquant le  $C_{12}C_2$  ont été effectuées en collaboration avec Cosima Stubenrauch et Julia Boos de l'université de Stuttgart. Ce travail continue actuellement avec Lorène Champougny, en thèse sur le projet F2F (From liquid films to solid foams) financé par une ANR « Jeunes Chercheurs/Jeunes Chercheuses », que j'ai eu la chance d'obtenir.

Le contexte est d'essayer d'approcher la coalescence des mousses dans des régimes dynamiques. L'envie de mettre en place de telles expériences provient du constat que l'éclatement de films dans une mousse est souvent observé dans des régimes où la mousse n'est pas statique soit (i) parce que la mousse est en train d'être générée, ce qui conduit à une compétition entre la génération des bulles et l'éclatement de certains films soit (ii) parce que la mousse est en train de drainer [43] soit (iii) parce qu'il y a des ré-arrangements dans la mousse (type T1 ou T2) [44].

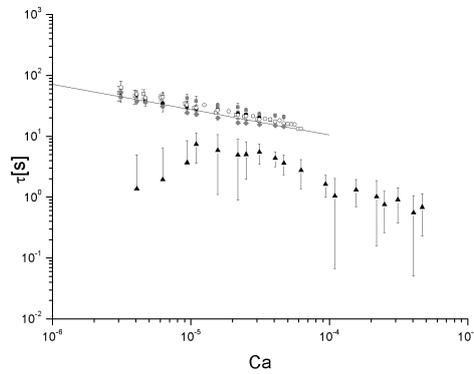
### 3.1 L'expérience

Le but est donc de comprendre les mécanismes à l'origine de la rupture des films pendant leur génération, raison pour laquelle nous avons mis en place une expérience permettant de générer des films à une vitesse contrôlée et d'observer leur rupture. L'expérience est la même que celle décrite dans le paragraphe 2.3 mais elle est assortie d'un capteur de force qui permet de détecter la rupture du film de tensioactif et d'automatiser le dispositif (l'expérience effectue des cycles de création de films/détection de la rupture). Nous avons ainsi pu observer le temps de rupture des films en fonction de la vitesse de tirage. Le résultat est visible sur la figure 3.1(a).

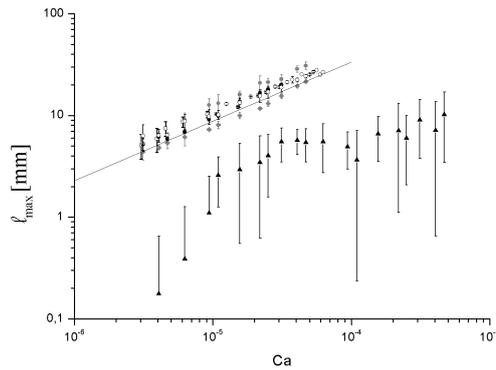
Ce résultat est notable à plusieurs points de vue : tout d'abord, la rupture des films n'est pas stochastique comme ça a pu être observé dans d'autres expériences [40, 42]. Il semble y avoir un temps moyen bien défini et dépendant de la vitesse auquel le film éclate. Ceci dit, la valeur de ce temps est assez bruitée. En particulier, quand on descend à basse vitesse, les barres d'erreur sont importantes. Ensuite, le temps diminue avec la vitesse. Ce qui signifie que plus le film est épais ( $h$  augmente avec la vitesse, voir section 2.3), plus il éclate rapidement, ce qui est surprenant. On peut remarquer que, à haute vitesse, les films durent certes moins longtemps mais ont une longueur maximale plus importante (Figure 3.1(c)). Enfin, le temps de rupture comme la longueur maximale ne dépendent que peu (au moins au premier ordre) de la physicochimie (figure 3.1(b) et (c)). Seuls les résultats obtenus avec le  $C_{10}TAB$  sont notablement différents (temps de rupture et longueur maximale très courts) pour des raisons sur lesquels nous reviendrons par la suite.



(a) Temps de vie d'un film de savon en fonction de sa vitesse de génération. Expériences effectuées sur du  $C_{12}E_6$  à 3 cmc.



(b) Temps de rupture du film de savon en fonction du nombre capillaire pour différentes solutions de tensioactifs avec des interfaces rigides  $C_{12}E_6$  à  $c = 1$  cmc ( $\bullet$  noirs),  $c = 2$  cmc ( $\bullet$  gris),  $c = 3$  cmc ( $\circ$ ),  $c = 10$  cmc ( $\blacklozenge$  gris), SDS à  $c = 3$  cmc ( $\square$ ). L'ajustement par une loi de puissance (ligne noire) donne  $\tau \propto Ca^{-0.4}$ . Ou avec des interfaces mobiles  $C_{10}TAB$  à  $c = 15$  cmc ( $\blacktriangle$ ).



(c) Longueur de rupture du film de savon pour différentes solutions de tensioactifs avec des interfaces rigides  $C_{12}E_6$  à  $c = 1$  cmc ( $\bullet$  noirs),  $c = 2$  cmc ( $\bullet$  gris),  $c = 3$  cmc ( $\circ$ ),  $c = 10$  cmc ( $\blacklozenge$  gris), SDS à  $c = 3$  cmc ( $\square$ ). L'ajustement par une loi de puissance (ligne noire) donne  $\ell_{\max} \propto Ca^{0.4}$ . Ou avec des interfaces mobiles  $C_{10}TAB$  à  $c = 15$  cmc ( $\blacktriangle$ ).

FIGURE 3.1 – Temps de vie et longueur maximale des films de tensioactifs pendant leur génération. expériences L. Saulnier et J. Boos.

## 3.2 Description qualitative

La visualisation des images du film de tensioactif pendant sa génération fait apparaître de façon systématique deux zones qui se développent au cours du temps : en bas du film, il y a une zone d'épaisseur à peu près constante alors que des franges d'égaies épaisseur apparaissent dans la partie haute du film. On a donc la cohabitation d'une zone dans laquelle une épaisseur peut être définie (c'est à cet endroit qu'a été mesurée l'épaisseur utilisée dans le paragraphe 2.3) et d'une zone qui s'amincit au cours du temps. Ces deux zones sont clairement identifiables sur la figure 3.2. Des mesures quantitatives de l'épaisseur en fonction de la hauteur ont été effectuées grâce à un spectromètre multi longueur d'onde [8].

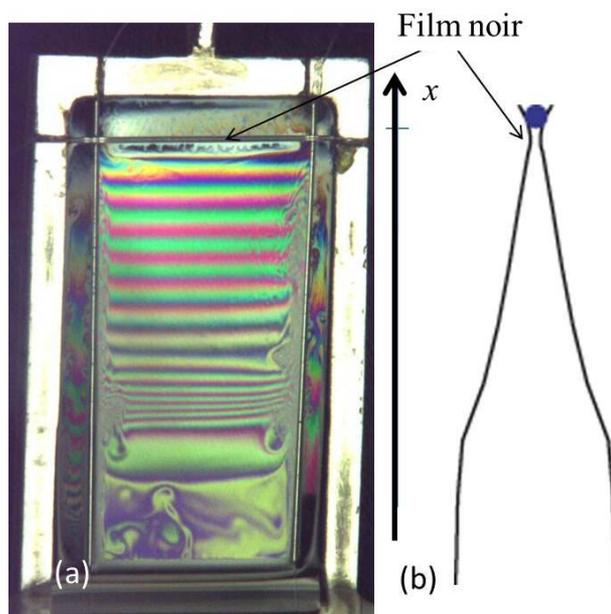


FIGURE 3.2 – (a) Photographie d'un film lors de sa génération (Solution de  $C_{12}E_6$  à 3 cmc, vitesse de tirage, 1,5 mm/s). Le film fait 1.5 cm de large et 3 cm de long. (b) Profil du film. Expériences L. Saulnier et J. Boos.

Qualitativement, on peut déduire de l'observation de ces films un scénario de rupture : à la génération, le film a une épaisseur assez bien décrite par le modèle de Frankel, au moins à basse vitesse (voir section 2.3) puis le haut du film s'amincit au cours du temps jusqu'à atteindre un film noir dans lequel va s'initier la rupture. Le film apparaît noir sur les clichés de la figure 3.3. Son épaisseur est donc au maximum de 200 nm mais elle est difficile à mesurer [68]. La taille du film noir au moment de la rupture dépend de la physico-chimie, le  $C_{12}G_2$  et le SDS donnant lieu à des films plus grands que le  $C_{12}E_6$ . C'est une des différences notables entre les différents tensioactifs, qui peut être à l'origine des légères différences observées dans le temps de rupture (voir figure 3.1(b)).

Comme on la vu dans le paragraphe 2.3, il y a deux régimes principaux selon la vitesse de tirage. À basse vitesse, l'épaisseur entraînée est bien décrite par des interfaces rigides. À haute vitesse et haute épaisseur, l'épaisseur entraînée sature. En configuration LLD et en présence de  $C_{10}TAB$  très concentré (15 cmc), on a même observé un retour au modèle fluide. Nous avons donc effectué l'expérience avec du  $C_{10}TAB$ , dans les mêmes conditions en configuration Frankel. Les résultats obtenus sont très clairs : le temps de vie des films est alors très court comparé à celui obtenu pour tous les autres tensioactifs (figure 3.1(b)). Quand on a une condition aux limites liquide/air fluide, on a donc de grandes difficultés pour générer un film de savon.

Ceci amène à penser que le mécanisme principal menant au temps de rupture est à chercher du côté de l'hydrodynamique puisque la condition aux limites semble modifier drastiquement le temps de rupture et que celui-ci dépend peu de la physico-chimie. Ceci a été

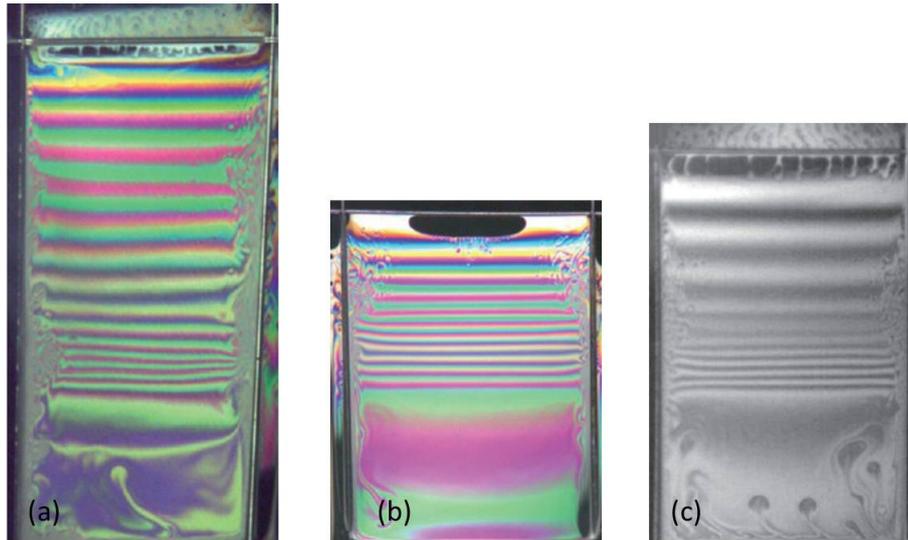


FIGURE 3.3 – Observation d’un film noir au sommet du film juste avant la rupture (a)  $C_{12}E_6$  à 3 cmc, vitesse de tirage, 1,5 mm/s. (b)  $C_{12}G_2$  à 3 cmc, vitesse de tirage, 1 mm/s. (c) SDS à 3 cmc, vitesse de tirage, 1 mm/s. Expériences L. Saulnier et J. Boos.

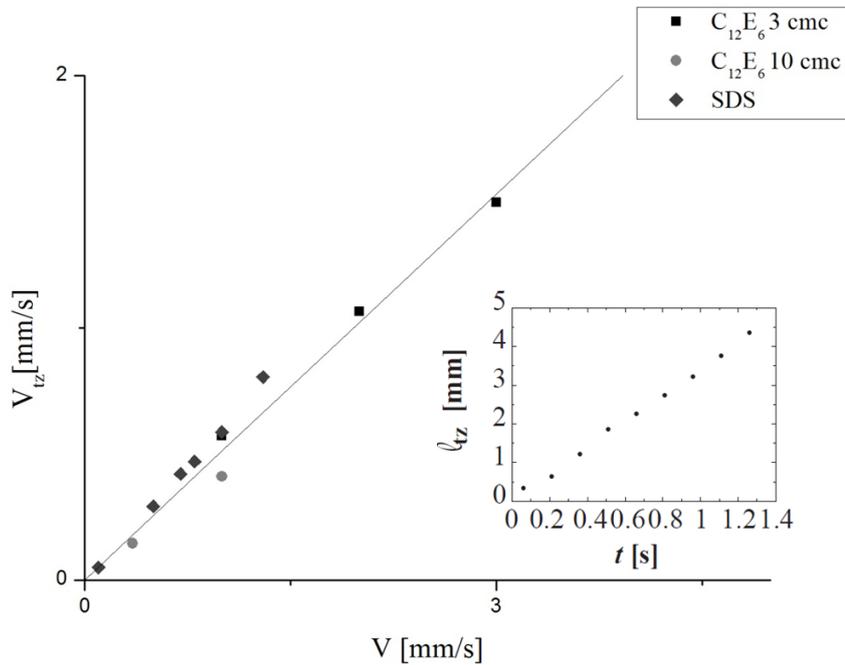


FIGURE 3.4 – Vitesse d’expansion de la zone de moindre épaisseur en fonction de la vitesse de génération du film pour le SDS et le  $C_{12}G_2$  à 3 cmc et le  $C_{12}E_6$  à 3 et 10 cmc. La ligne continue est un ajustement linéaire qui donne  $V_{tz} = 0.51V$ . Inset : longueur de la zone d’amincissement au cours du temps. Expériences L. Saulnier et J. Boos.

vérifié en mesurant la vitesse d'expansion de la zone d'amincissement (zone supérieure du film), comme le montre la figure 3.4. Ces résultats ont été obtenus simplement par traitement d'image et montrent que la vitesse d'expansion de la zone d'amincissement ne dépend pas de la physicochimie tant que les interfaces peuvent être considérées comme rigides. Cette mesure étant une mesure indirecte de la vitesse d'amincissement, le fait d'obtenir un résultat indépendant de la physico-chimie renforce l'idée que l'hydrodynamique et la condition aux limites rigide pilotent le temps nécessaire pour arriver au film noir et observer la rupture.

### 3.3 À la recherche du mécanisme de rupture

Cherchons maintenant le lien entre le temps de vie du film  $\tau$  et sa longueur maximale  $\ell_{\max}$ . Pour ce faire, essayons de décrire la zone d'amincissement. Celle-ci est certainement due au drainage gravitaire. L'équation de Stokes s'écrit alors comme un équilibre entre gravité et dissipation visqueuse :

$$\eta \frac{\partial^2 u_x}{\partial y^2} = \rho g \quad (3.1)$$

Pour compléter cette équation, il faut à nouveau écrire la condition aux limites :

$$\eta \left. \frac{\partial u_x}{\partial y} \right)_{h/2} = \frac{\partial \gamma}{\partial x} \quad (3.2)$$

Comme dans le chapitre précédent, on introduit une longueur de glissement  $b$  pour décrire le profil obtenu. Cependant, on commencera par considérer que  $b \gg h$ .

On peut alors calculer le profil par intégration de l'équation 3.1 avec  $u_x(h/2 + b) = 0$  et une condition de symétrie :

$$u_x = \frac{1}{2\eta} \rho g (y^2 - (h/2 + b)^2) \simeq \frac{1}{2\eta} \rho g (y^2 - b^2) \quad (3.3)$$

si  $b \gg h$ . L'intégration de cette équation permet d'obtenir le débit  $Q$  :

$$Q = \int_{-h/2}^{h/2} u_x(y) dy \simeq -\frac{1}{2\eta} \rho g b^2 h \quad (3.4)$$

dont la conservation s'écrit :

$$-\frac{\partial h}{\partial t} = \frac{\partial Q}{\partial x} \quad (3.5)$$

$$= \frac{1}{2\eta} \rho g b^2 \frac{\partial h}{\partial x} \quad (3.6)$$

Cette équation donne l'évolution de la longueur de la zone d'amincissement  $\ell_{tz}$  avec le temps :

$$\ell_{tz} = \frac{1}{2\eta} \rho g b^2 t \quad (3.7)$$

On prédit ainsi une zone d'amincissement qui s'accroît linéairement avec le temps (conformément à l'expérience, voir encart de la figure 3.4) à une vitesse  $V_{tz} = \frac{1}{2\eta} \rho g b^2$ .

L'analyse de l'équation 3.1 en loi d'échelle permet de calculer cette vitesse d'expansion :

$$\frac{V}{b^2} \simeq \rho g \quad (3.8)$$

$$\text{so } b^2 \simeq \frac{\eta V}{\rho g} \quad (3.9)$$

ce qui donne une longueur de glissement qui augmente comme  $\sqrt{V}$ . Pour une vitesse typique  $V = 1 \text{ mm/s}$ , avec  $\eta = 10^{-3} \text{ Pa.s}$ ,  $\rho = 10^3 \text{ kg/m}^3$  et  $g = 9.81$ , on trouve  $b = 10 \text{ } \mu\text{m}$ .

Cette longueur de glissement est bien grande devant  $h$ . On peut alors remplacer  $b$  par son expression (equation 3.9) dans l'équation 3.7 et calculer  $V_{tz}$  :

$$V_{tz} = \frac{V}{2} \quad (3.10)$$

Ce résultat est en très bon accord avec l'expérience (figure 3.4) puisqu'on observe expérimentalement (i) que  $V_{tz}$  augmente linéairement avec  $V$  et (ii) que le prefacteur est 0.51 très proche de 0.5.

On peut maintenant revenir à la longueur de rupture  $\ell_{\max}$ . L'intégration de l'équation 3.1 en  $x = h/2$  donne :

$$\eta \left. \frac{\partial u_z}{\partial x} \right)_{h/2} = \rho g h \quad (3.11)$$

ce qui donne, par combinaison avec l'équation 3.2 :

$$1/2 \rho g h = \frac{\partial \gamma}{\partial x} \quad (3.12)$$

dont l'analyse en loi d'échelle donne :

$$\ell_{\max} \simeq \frac{\Delta \gamma}{\rho g h_0} \quad (3.13)$$

Ce résultat est simplement l'équilibre entre le poids du film et le gradient de tension de surface. Cet équilibre avait déjà été proposé par de Gennes [69] et par Lucassen [22]. Comme  $h_0$  varie comme  $Ca^{2/3}$  et  $\ell_{\max}$  comme  $Ca^{0.4}$ , il n'y a accord avec l'expérience que si  $\Delta \gamma$  varie comme  $V^\alpha$ , avec  $\alpha$  proche de 1. On peut en déduire la valeur de  $\Delta \gamma$  nécessaire pour être en accord avec la mesure expérimentale de  $\ell_{\max}$ . Pour  $Ca = 10^{-5}$ , on mesure  $\ell_{\max} = 1$  cm. Avec  $\kappa^{-1} = 1.8$  mm, on obtient  $\Delta \gamma = 0.08$  mN/m, i. e.  $\Delta \gamma = 8 Ca$  N/m. Donc  $\gamma$  ne varie que très peu le long du film.

Finalement, le film casse à une longueur donnée  $\ell_{\max}$ , fixée par le poids maximal que peut supporter le gradient de tension de surface qui s'établit à l'interface.

### 3.4 Conclusion

Ce travail nous a permis d'explicitier le scénario de claquage d'un film pendant sa génération avec le développement d'une zone de moindre épaisseur en haut du film qui finit par mener à l'apparition d'un film noir qui va éclater. Nous expliquons l'évolutions de cette zone d'amincissement par l'apparition de drainage gravitaire. Il y a une dépendance claire du temps de vie des films avec la vitesse de tirage. Nous avons aussi montré que la physico-chimie ne jouaient que très peu de rôle, du moins au premier ordre tant que les interfaces pouvaient être considérées comme rigides. En travaillant avec des interfaces fluides, au contraire, il est apparu qu'il était pratiquement impossible de tirer un film, celui-ci ayant un temps de vie très court. Ceci dit, de nombreuses questions restent complètement ouvertes :

- Nous ne savons pas quel est le mécanisme qui mène à la rupture du film noir. Celui-ci éclate très rapidement lorsqu'il est noir, donc mince, alors qu'un film noir doit pouvoir persister pendant de nombreuses minutes dans ces conditions. Une piste est certainement que, dans les conditions de l'expérience, le film est sous traction ce qui doit le fragiliser.
- On peut donc se demander quelle est l'épaisseur du film à la rupture sous traction et ce qui fixe cette épaisseur. Nous avons essayé de faire des mesures en fonction de la physico-chimie mais il s'avère que l'expérience est inégalement délicate selon les tensioactifs utilisés. En particulier, avec le  $C_{12}G_2$ , la grande taille du film noir (jusqu'à plusieurs millimètres) nous permet de mesurer une épaisseur. Celle-ci ne dépend pas de la vitesse de tirage et est entre 10 et 20 nm. Pour les autres tensioactifs, la mesure est plus délicate et le résultat très bruité. La mesure obtenue pour le  $C_{12}E_6$  entre 20 et 60 nm n'est pas digne de confiance car la fibre optique utilisée est focalisée sur

un diamètre de 200 microns, supérieur à la longueur du film noir. On obtient donc certainement une valeur moyennée.

- Au cours de son évolution, le film présente des évolutions spatiales complexes avec de la régénération marginale. Ceci n'est pas pris en compte dans la description que nous avons faite pour l'instant. En effet, la bonne description de l'épaisseur par le modèle de Frankel dans le régime confiné suggère qu'une description quasi 1D est suffisante en première approximation. Mais ces mouvements dans le film sont certainement importants dès lors qu'on veut décrire la rupture, en particulier pour comprendre la différence entre les films présentant des interfaces rigides ou fluides [70].

Au vu de toutes ces questions, il apparaît qu'une description plus complète du film doit être faite pour aller plus loin. Nous allons donc nous diriger vers une comparaison avec des modèles numériques, en collaboration avec Benoît Scheid (ULB, Bruxelles), comme ce sera développé dans le projet.

**Publication associée**

L. Saulnier, G. Bastien, F. Restagno, D. Langevin, and E. Rio. A study of generation and rupture of soap films. *submitted*, 2013



## Chapitre 4

# Deux expériences de mûrissement des mousses

L'influence de la physico-chimie sur la vitesse de mûrissement des mousses est encore très mal connue. Le mûrissement étant dû à la diffusion du gaz des bulles ayant la pression la plus importante vers celles ayant la pression la plus faible, le gaz utilisé aura une importance évidente. Ceci dit, le stabilisateur peut aussi influencer fortement la vitesse de mûrissement. Ainsi le temps caractéristique  $\tau = \frac{V_0^{2/3}}{bD_{\text{eff}}}$  introduit dans le chapitre 1 dépend de la physico-chimie par l'intermédiaire du coefficient  $D_{\text{eff}}$ . La figure 4.1 montre qu'on peut changer drastiquement les temps caractéristiques en changeant le gaz ou en remplaçant les tensioactifs par des protéines, par exemple.

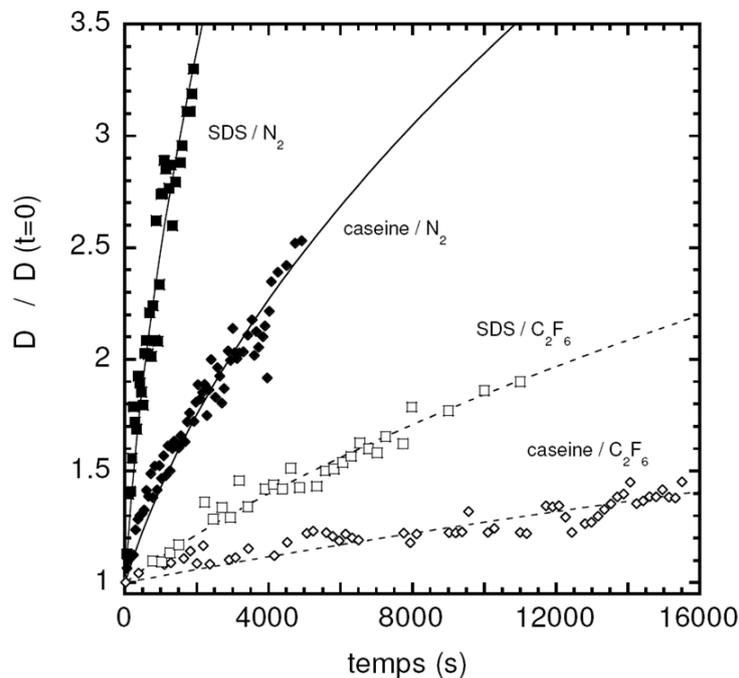


FIGURE 4.1 – Influence du tensioactif et du gaz sur le mûrissement. Figure extraite de [31].

Dans ce chapitre, nous verrons successivement (i) une manière de mesurer la perméabilité (et donc le coefficient  $D_{\text{eff}}$ ) *in situ* dans des mousses 2D et (ii) une manière de stopper le mûrissement et d'expliquer le rôle de l'élasticité de surface sur le mûrissement.

## 4.1 Mesure *in situ* de la perméabilité des mousses 2D

Ce travail fait partie de la thèse de Laurie Saulnier. Il a été effectué en collaboration avec W. Drenckhan et D. Langevin. Le plugin ImageJ que nous utilisons a été développé par Éric Janiaud.

Le contexte est de s'intéresser à la coalescence et à la compétition mûrissement/coalescence dans les mousses 2D monodisperses. Cette question n'a en fait été abordée qu'à la fin du travail sur les mousses 2D est donc encore à l'ordre du jour. En regardant cette compétition, nous avons en effet noté que si les mousses étaient suffisamment humides, on n'observait que du mûrissement. Nous avons donc commencé par étudier ce régime en se focalisant sur le régime transitoire entre une mousse monodisperse et le régime invariant d'échelle.

### 4.1.1 L'expérience

L'expérience, conceptuellement très simple, consiste à filmer au cours du temps l'évolution d'une mousse 2D (figure 4.2), c'est-à-dire d'une couche unique de bulles confinées entre deux plaques de verre. La difficulté vient du besoin de contrôler à la fois la monodispersité des mousses et la fraction liquide [68]. La création de la mousse se fait par bullage dans une quantité connue de solution, ce qui fixe la fraction volumique et la taille des bulles.

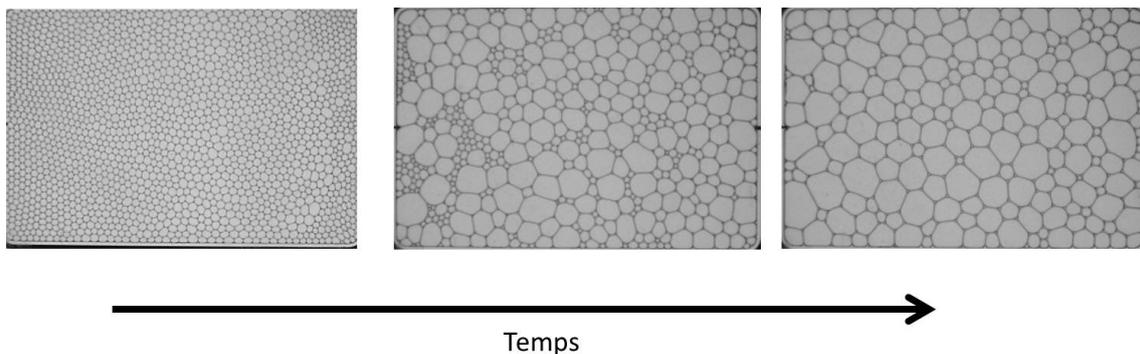


FIGURE 4.2 – Évolution au cours du temps d'une couche de bulles confinées entre deux plaques de verre. Les bulles, initialement presque monodisperses grandissent au cours du temps et la polydispersité augmente.

La cellule horizontale est ensuite filmée au cours du temps par une caméra haute résolution pour pouvoir voir un grand nombre de bulles et bénéficier d'une bonne statistique (Figure 4.3). En parallèle, nous avons effectué des simulations numériques sous Surface Evolver. Dans les deux cas, les mousses sont initialement monodisperses et nous regardons le début de leur évolution, c'est-à-dire le début du régime transitoire vers le régime invariant d'échelle (voir paragraphe 1.4.1). Les bulles ont initialement 5, 6 ou 7 côtés dans ce cas car les mousses sont à la fois monodisperses et désordonnées.

Le tensioactif utilisé est soit le Fairy (liquide vaisselle commercial vendu par Procter&Gamble), soit le SDS à des concentrations plus fortes que la cmc. Un plugin ImageJ nous permet d'extraire l'évolution de la mousse au cours du temps, c'est à dire le nombre de bulles ainsi que leur taille et leur nombre de voisines. Nous avons ainsi pu mesurer l'évolution au cours du temps de la taille moyenne des bulles à  $n$  côtés avec  $n = 5, 6$  ou  $7$ . La figure 4.4 montre, sur les simulations et sur les expériences, l'évolution du nombre de bulles au cours du temps. Ce nombre diminue par paliers. En effet, la mousse est initialement monodisperse et aucune bulle ne disparaît avant un certain temps  $\tau$ . Les bulles qui vont disparaître en premier sont celles qui avaient initialement 5 côtés. Sur les simulations numériques, elles disparaissent toutes au même temps  $\tau$ . Sur les mousses expérimentales, le palier est un peu

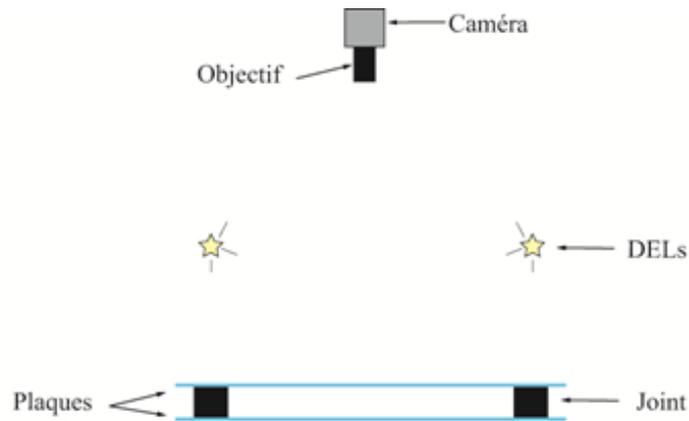


FIGURE 4.3 – Montage expérimental permettant d’observer des mousses confinées entre deux plaques au cours du temps.

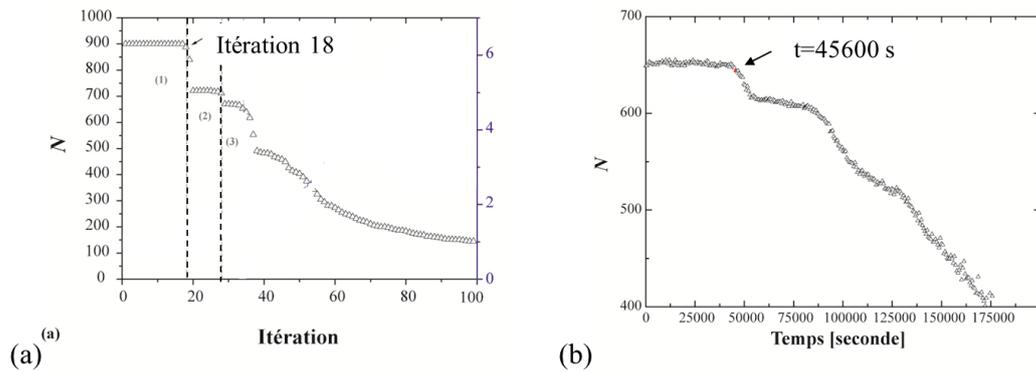


FIGURE 4.4 – Évolution du nombre de bulles au cours du temps lors du mûrissement d’une mousse 2D initialement monodisperse. (a) Simulation numérique avec surface Evolver. (b) Expérience avec du Fairy (liquide vaisselle commercial. Expériences L. Saulnier et C. Anglade.

moins marqué mais il existe clairement un « temps catastrophique » auquel de nombreuses bulles disparaissent en même temps.

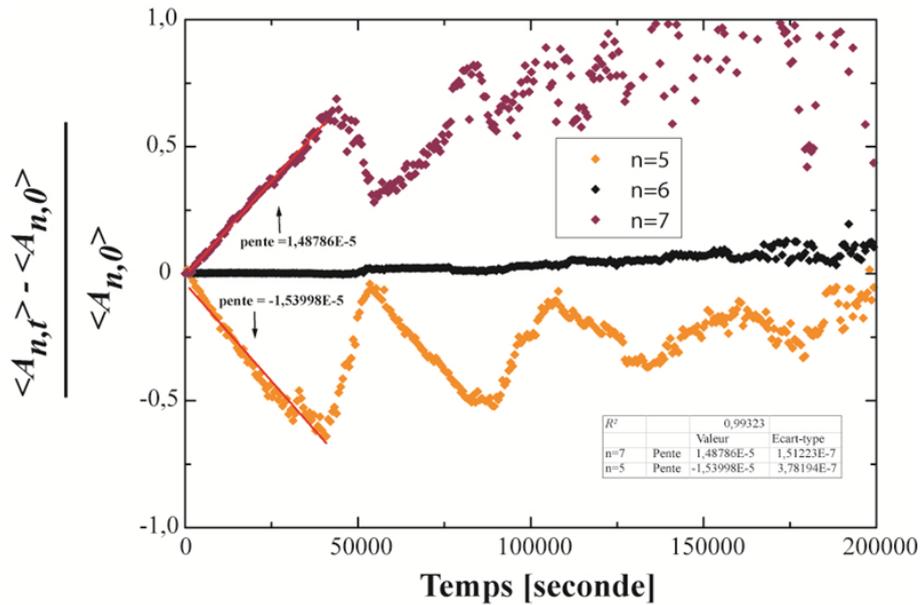


FIGURE 4.5 – Évolution de l'aire moyenne des bulles à 5, 6 et 7 côtés en fonction du temps sur une mousse de Fairy (liquide vaisselle commercial). L'aire est normalisée par l'aire moyenne au temps initial. Expériences L. Saulnier et C. Anglade.

La figure 4.5 montre l'évolution au cours du temps de la taille moyenne de bulles à 5, 6 et 7 côtés. L'aire des bulles diminue pour  $n = 5$ , augmente pour  $n = 7$  et reste stable pour  $n = 6$ , en accord avec l'équation de von Neuman (equation Equation 1.28) rappelée ci-dessous :

$$\frac{dA_i}{dt} = -\frac{2\pi\gamma K}{3P_i e} (6 - n_i) = -D_{\text{eff}}(6 - n_i) \quad (4.1)$$

où  $A_i$  est l'aire d'une bulle à  $i$  côtés,  $K$  est la perméabilité des films,  $P_i$  la pression à l'intérieur de la bulle  $i$  et  $D_{\text{eff}}$  le coefficient de diffusion effectif à travers les films.  $P_i$  est fixée à la pression atmosphérique  $P_0$  au cours de l'expérience grâce à la mise en contact de la mousse avec une vessie remplie de gaz. L'évolution linéaire dure un temps fini après lequel toutes les bulles à 5 côtés disparaissent simultanément. C'est ce que nous avons appelé le temps catastrophique ci-dessus. La disparition concomitante de nombreuses bulles engendre des réarrangements topologiques qui explique la remontée de l'aire moyenne des bulles à 5 côtés.

Ce temps catastrophique est caractéristique du régime transitoire, sur lequel il y a finalement peu de travaux [72]. En effet, le régime transitoire va durer quelques temps catastrophiques. Nous l'avons utilisé pour mesurer le coefficient de perméabilité  $K$  dans les mousses. En effet, au temps catastrophique, toutes les bulles à 5 côtés disparaissent et  $\langle A_5 \rangle(\tau) = 0$ . Leur aire moyenne atteint donc 0. En l'absence de réarrangements topologiques entre les temps 0 et  $t$ , on peut intégrer l'équation 4.1 pour les bulles à 5 côtés. On en déduit :

$$\langle A_5 \rangle(t) - \langle A_5 \rangle(0) = -D_{\text{eff}}t \quad (4.2)$$

$$(4.3)$$

Ce qui donne, en récrivant cette équation au temps catastrophique  $\tau$  :

$$\tau = \frac{\langle A_5 \rangle(0)}{D_{\text{eff}}} \quad (4.4)$$

On peut donc directement extraire la valeur de  $D_{\text{eff}}$  (puis de  $K$  en utilisant l'équation 4.1) des courbes expérimentales comme celles de la figure 4.5. Le résultat est donné sur la

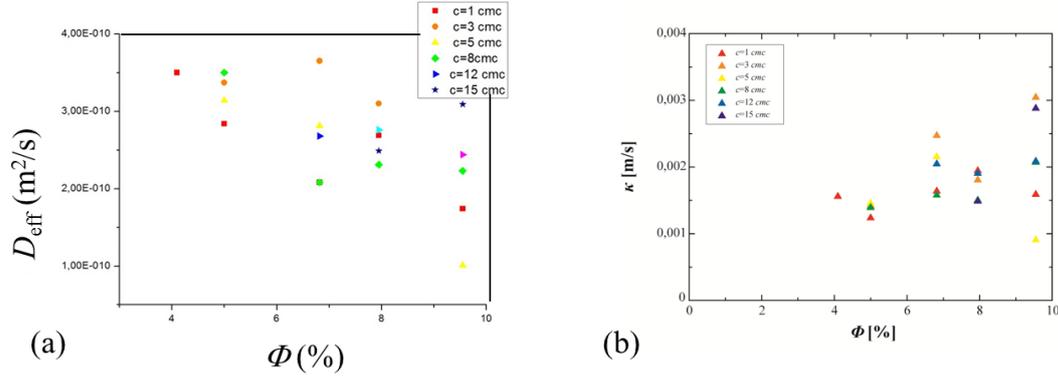


FIGURE 4.6 – (a) Mesure du coefficient  $D_{\text{eff}}$  en fonction de  $\Phi$ . (b) Mesure de la perméabilité  $K$  en fonction de  $\Phi$  après renormalisation par  $\frac{e_F}{e}$ . Expériences L. Saulnier et C. Anglade.

figure 4.6(a) en fonction de la fraction volumique pour du Fairy (tensioactif commercial, liquide vaisselle) et pour différentes concentrations de SDS. Le résultat dépend de la fraction liquide. En effet, la majorité du liquide étant contenue dans les bords de Plateau, lorsque la fraction liquide augmente, la taille du film  $e_F$  diminue (voir figure 4.7(a)). Nous allons essayer de prendre en compte cet effet pour voir si la perméabilité des films dépend de  $\Phi$ .

#### 4.1.2 Prise en compte de la fraction liquide

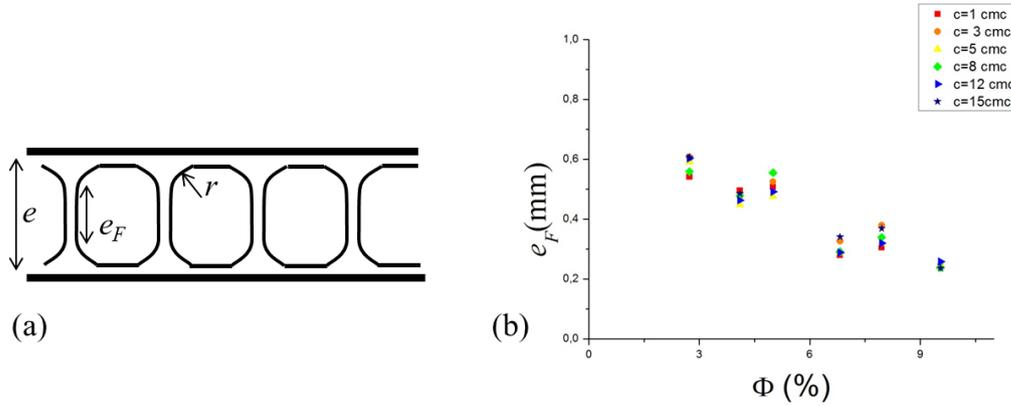


FIGURE 4.7 – (a) Schéma d'une mousse 2D vue de côté.  $e_F$  est la hauteur du film qui sépare deux bulles. (b) Résultats des mesures de  $e_F$  en fonction de la fraction liquide  $\Phi$ . Expériences L. Saulnier et C. Anglade.

La loi de Von Neuman est écrite dans le cas d'une mousse infiniment sèche où l'épaisseur des films est simplement l'épaisseur entre les plaques  $e$ . En réalité, on a une relation entre  $e$  et  $e_F$  (voir figure 4.7(a)) :

$$e_F = e - 2r \quad (4.5)$$

où  $r$  est le rayon de courbure du pseudo bord de Plateau. Dès lors que  $r$  n'est plus négligeable devant  $e$ , l'approximation  $e_F \sim e$  devient donc fautive. Si l'on postule que le gaz ne diffuse qu'à travers le film car il est beaucoup plus mince que le bord de Plateau, on a un rapport  $\frac{e_F}{e}$  entre le gaz qui peut diffuser à travers une mousse sèche ou à travers une mousse humide. Soit :

$$D_{\text{eff}} = \frac{2\pi\gamma K e_F}{3P_0 e^2} \quad (4.6)$$

pour une mousse humide. Pour mesurer  $e_F$ , nous avons mesuré le rayon de courbure des bords de Plateau  $R_{BP}$  en vue du dessus et utilisé une expression obtenue par des considérations purement géométriques par Gay *et al.* [73] :

$$e_F = e - \sqrt{\frac{\Omega_1 - (2\sqrt{3} - \pi)R_{BP}^2}{2 - \frac{\pi}{2}P_{sq}}} \quad (4.7)$$

où  $\Omega_1$  est le volume de liquide autour d'une bulle et  $P_{sq}$  le périmètre d'une bulle. Cette mesure indirecte donne les résultats présentés sur la figure 4.7(b) où  $e_F$  décroît linéairement avec la fraction volumique  $\Phi$ . Nous avons normalisé les valeurs de  $D_{\text{eff}}$  par le rapport  $e_F/e$  et tracé

$$K = \frac{3}{2\pi} \frac{e_F}{e^2} \frac{P_0}{\gamma}$$

en fonction de  $\Phi$ . Le résultat, montré par la figure 4.6(b) montre que cette renormalisation a permis de supprimer la dépendance en  $\Phi$ . On observe en effet des données de plus en plus bruitées lorsqu'on augmente la fraction liquide mais pas de tendance claire avec  $\Phi$ .

### 4.1.3 Influence de la physico-chimie

On observe qu'il n'y a pas non plus de dépendance de la perméabilité avec la concentration en SDS, ce qui n'est pas étonnant vu que les concentrations sont très élevées. Dans la suite, on a donc fait varier le gaz, pour une concentration de SDS à 3 cmc et une fraction liquide de 6%. Les résultats obtenus pour différents gaz sont donnés sur la figure 4.8. On observe essentiellement que, si l'air et l'azote diffusent à une vitesse comparable, l'argon diffuse beaucoup plus vite. Ces résultats valident les données de la littérature [74] et on peut en conclure que, à condition de prendre en compte la fraction liquide, la méthode du temps catastrophique permet de donner une valeur de la perméabilité pour une physico-chimie donnée.

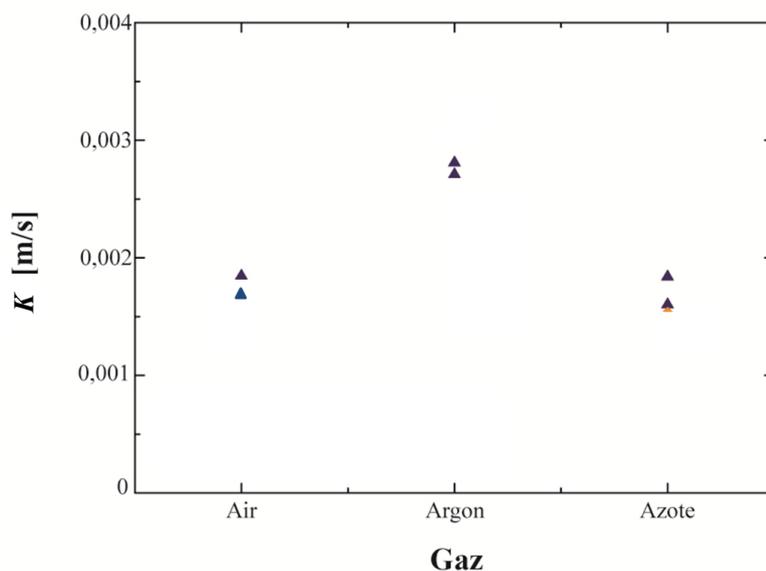


FIGURE 4.8 – Mesure de la perméabilité des films pour différents gaz. Expériences L. Saulnier et C. Anglade.

#### 4.1.4 Compétition mûrissement/coalescence

Pour effectuer ces expériences, il a été nécessaire de déterminer des zones où la mousse mûrit sans jamais coalescer. Nous avons donc défini un critère de « mûrissement seul » lorsqu'aucun événement de coalescence n'est observé dans les 600 premières secondes du vieillissement. Le résultat est donné sur la figure 4.9. On y observe qu'il y a une fraction liquide critique en dessous de laquelle la mousse se met à coalescer plus rapidement qu'elle ne mûrit. Ce diagramme de phase est certainement important à explorer plus avant. En effet, il contient la réponse à un certain nombre de questions sur la compétition mûrissement/coalescence. En particulier, il n'est pas facile de dire dans quel sens la fraction liquide joue : (i) à basse fraction liquide le mûrissement est accéléré car le film est plus grand, (ii) mais les changements topologiques ( $T_1$ ) sont plus difficiles car le module élastique de la mousse est plus grand (ce qui peut être important lorsque ces changements accompagnent le mûrissement) et (iii) à suffisamment basse fraction volumique, on s'attend à ce que la coalescence soit déclenchée par une fraction volumique ou une pression capillaire critique. La contribution de ces différents mécanismes n'est pas claire à l'heure actuelle.

Par ailleurs, sur la figure 4.9, cette fraction liquide critique augmente avec la concentration en tensioactif, ce qui signifierait que la mousse est moins stable à la coalescence à grande concentration [43]. Une explication que l'on a avancée est que, à grande concentration, la présence de plus en plus importante de micelles en solution augmente la dépletion et donc l'attraction entre les bulles.

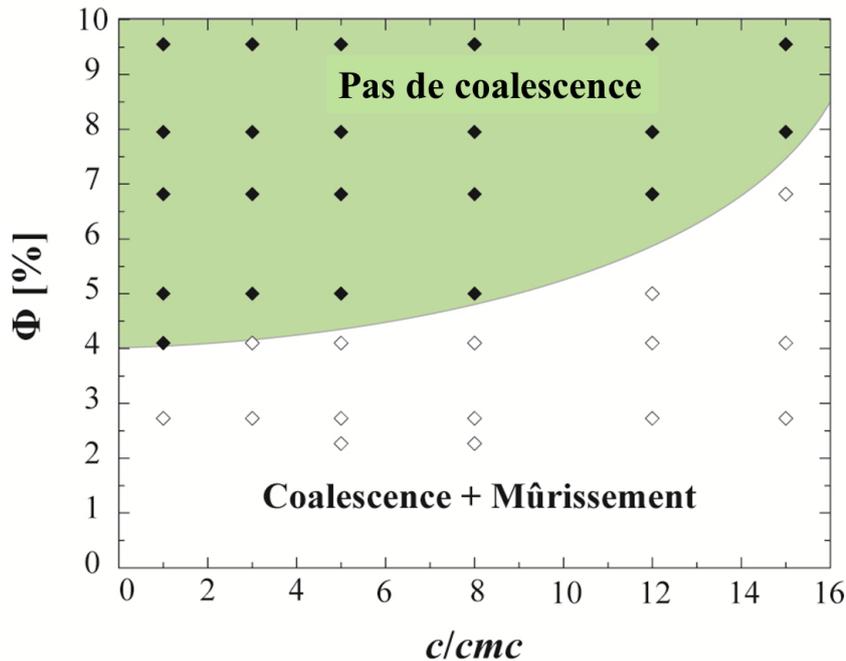


FIGURE 4.9 – Évolution d'une mousse 2D de SDS dans le plan  $\Phi, c$ . Soit la mousse mûrit sans coalescer, soit elle coalesce en même temps qu'elle mûrit. Expériences L. Saulnier et A. Touchebœuf.

#### 4.1.5 Conclusion

Pour résumer cette partie sur le mûrissement des mousses 2D, nous avons démarré un travail sur le régime transitoire entre mousse monodisperse et régime invariant d'échelle. Nous avons pu identifier un temps catastrophique qui permet de remonter facilement à une valeur de perméabilité des films de savon à condition de prendre en compte la fraction liquide dans

la mousse. Les perspectives à court terme de ce travail sont de travailler sur la compétition mûrissement/coalescence à la fois sur des mousses horizontales et sur des mousses verticales, pendant leur génération.

## 4.2 Stopper le mûrissement

### 4.2.1 Encadrement et collaborations

Depuis mon arrivée dans le groupe « Interfaces liquides », nous travaillons sur des mousses stabilisées par des particules. Ces mousses de pickering sont en effet connues pour être extrêmement stables au mûrissement comme à la coalescence. Ce travail a été initié par D. Langevin en collaboration avec B. Binks (UK) qui est en contact avec Walker-Chemie et nous fournit la plupart des particules. Il a commencé avant mon arrivée avec A. Saint-Jalmes à l'Institut de Physique de Rennes et D. Langevin. Nous avons ensuite repris le flambeau avec W. Drenckhan puis A. Salonen. Les expériences ont tout d'abord été menées sur des mousses 3D avec la participation de A. Cervantes et D. Y. Zang (Doctorants), G. Delon et A. Stocco (Post-doctorants). A. Salonen, L. Arriaga, J. Rodrigues et D. Varade (post-doctorants) ont aussi contribué en travaillant sur des systèmes différents (mélanges de tensioactifs anioniques et cationiques, particules magnétiques, mélanges de particules hydrophiles et de tensioactifs à chaînes courtes, mousses d'émulsions).

Plus récemment, une collaboration avec Cyprien Gay et Isabelle Cantat, nous a permis de récrire le critère de Gibbs et de créer une expérience très simple effectuée sur deux bulles uniques. Cette étude a été effectuée en collaboration avec Anniina Salonen et Armando Maestro (post-doctorant).

### 4.2.2 Étude du mûrissement dans une mousse stabilisée par des nanoparticules

Si les émulsions stabilisées par des particules sont étudiées depuis le début du siècle [75, 76], les mousses ont attendu les vingt dernières années pour être fabriquées dans les mêmes conditions. Mais depuis, elles ont été étudiées sous toutes les coutures, avec des particules partiellement hydrophobes de forme et de chimie variées (voir par exemple les références [77, 78, 79, 80, 81]). Toutes les études s'accordent pour dire que, indépendamment des systèmes utilisés, les mousses stabilisées par des particules sont (i) très difficiles à générer et (ii) très stables une fois générées. Le système que nous avons utilisé a été beaucoup étudié que ce soit pour stabiliser des émulsions [82, 83] ou des mousses [77, 78]. Il s'agit de particules de silice partiellement silanisées afin d'avoir une mouillabilité variable. Celles que nous utilisons le plus couramment ont un taux de couverture intermédiaire permettant d'obtenir un angle de contact particules/air/eau proche de  $90^\circ$  optimum pour la moussabilité. Ceci permet d'avoir une grande énergie d'adsorption des particules et de les considérer comme pratiquement insolubles une fois qu'elles sont adsorbées à l'interface.

Au cours des années, nous avons étudié ces mousses et les solutions correspondantes avec différentes techniques disponibles au laboratoire. La création de mousses monodisperses, avec deux couches de bulles confinées entre deux plaques nous a permis d'observer qualitativement un fort ralentissement du mûrissement (voir Figure 4.10). Pour obtenir de plus grandes quantités de mousses, nous avons utilisé un système mis au point par A. Saint-Jalmes lorsqu'il était au laboratoire. Il s'agit du couplage entre un système de génération des mousses par incorporation à haut débit d'air dans la solution et une cellule tournante permettant de conserver une fraction volumique  $\Phi$  constante au cours de l'expérience [84]. Ceci nous a permis d'obtenir de grandes quantités de mousse que nous avons pu observer par diffusion de la lumière. L'intensité transmise par la mousse est en effet proportionnelle au rapport de la taille moyenne des bulles sur la fraction volumique de la mousse, ce qui permet de mesurer la taille moyenne des bulles au cours du temps puisque  $\Phi$  est constante. Un schéma du dispositif expérimental est disponible sur la figure 4.11(a) et les résultats obtenus sur des mousses stabilisées par différentes concentrations de particules sont présentés sur la figure

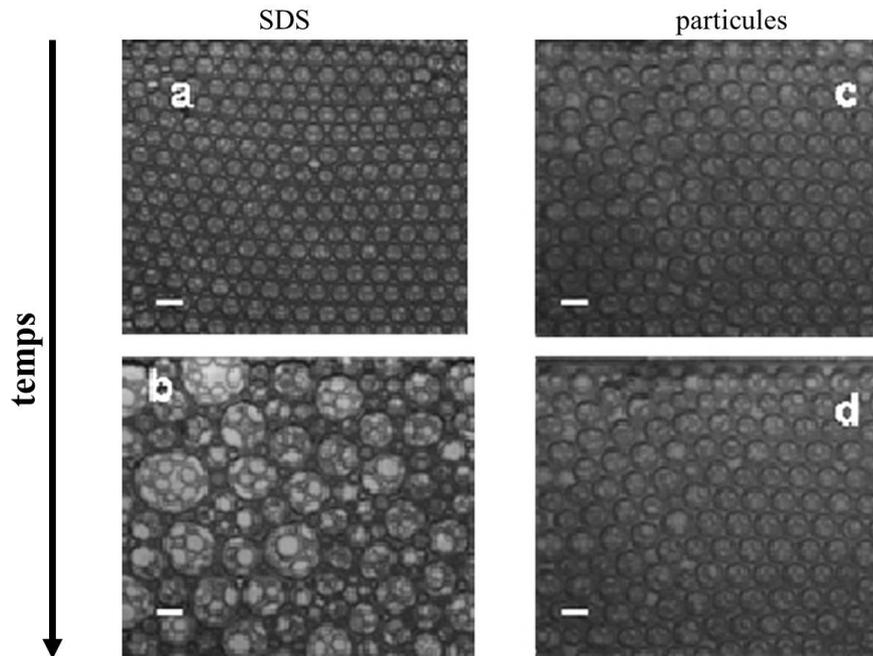


FIGURE 4.10 – Mousses monodisperses stabilisées par du SDS ((a) et (b)) ou par des particules à 1% en masse ((c) et (d)). Les figures (a) et (c) représentent la mousse au temps 0 et les figures (b) et (d) son évolution après quelques heures.

4.11(b) [10]. On peut en déduire essentiellement que des mousses stabilisées par moins de 0,5% en masse de particules mûrissent comme des mousses stabilisées par des tensioactifs alors que des mousses stabilisées par plus de 0,7% en masse de particules ne mûrissent pas ou peu. De manière plus générale, nous avons pu montrer, avec divers systèmes que la présence de gros objets, peu solubles, à la surface air/liquide permet la stabilisation des mousses au mûrissement [14, 15].

Comme expliqué dans l'introduction, il existe un critère, proposé par Gibbs [9] qui prédit une absence de mûrissement des mousses lorsque l'élasticité de surface  $E'$  de la solution est supérieure à  $\frac{\gamma}{2}$  où  $\gamma$  est la tension de surface de cette même solution. Afin de vérifier que ce critère permet d'expliquer nos résultats, nous avons mesuré indépendamment la tension de surface (méthode de la goutte pendante) et l'élasticité de surface de compression (méthode de la goutte oscillante, fréquence  $f = 0.2$  Hz) des solutions utilisées. Les résultats sont présentés sur la figure 4.12. Et l'on observe une très bonne corrélation entre la stabilité des mousses et le critère de Gibbs.

Ce critère semble donc suffisant pour expliquer la stabilité des mousses de particules. Ceci dit, à ce stade, de nombreuses questions se posent encore :

1. De nombreux chercheurs questionnent la signification même d'une tension de surface en ce qui concerne des particules car il n'y a pas d'équilibre thermodynamique entre le volume et l'interface.
2. Le critère de Gibbs s'applique sur une bulle unique. Il semble beaucoup plus compliqué de l'appliquer sur un réseau complexe de bulles que constitue une mousse.
3. Les émulsions stabilisées par des particules se comportent de manière très différente des mousses. En particulier, on observe de la coalescence limitée qui mène à une émulsion monodisperse avec des interfaces liquide/liquide complètement couvertes par les particules [85]. Cette coalescence limitée n'est jamais observée dans les mousses.
4. Des expériences de tomographie ont été faites dans le groupe [86] sur des mousses de particules au cours du temps et on observe l'apparition de très grosses bulles (voir figure 4.13), ce qui semble montrer que le problème est plus complexe qu'un mûrissement

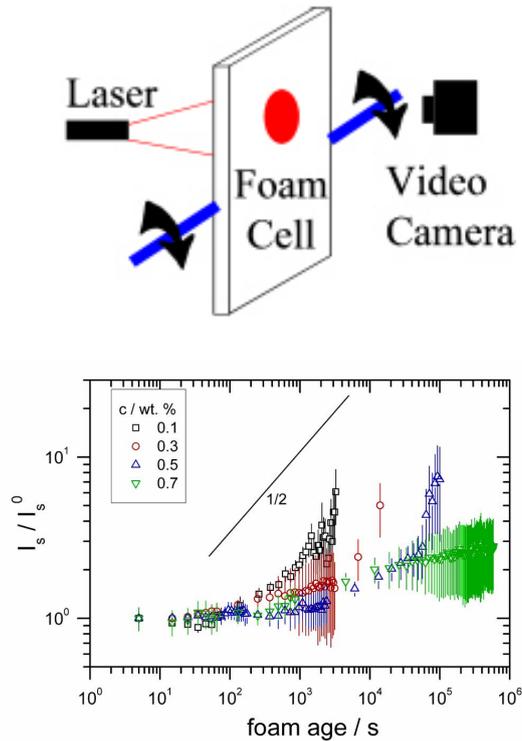


FIGURE 4.11 – (a) Expérience de diffusion de la lumière permettant de mesurer la taille moyenne des bulles au cours du temps. La mousse est déposée dans une cellule tournante permettant de maintenir une fraction liquide constante homogène au cours de l’expérience. (b) Mûrissement de mousses de particules à différentes concentrations (en masse). Les mousses stabilisées par une concentration de 0,5% et 0,3% mûrissent après un certain temps alors que celles stabilisées par des particules à une concentration de 0,7% ne mûrissent pas sur le temps de l’expérience. Expériences A. Cervantes et A. Stocco.

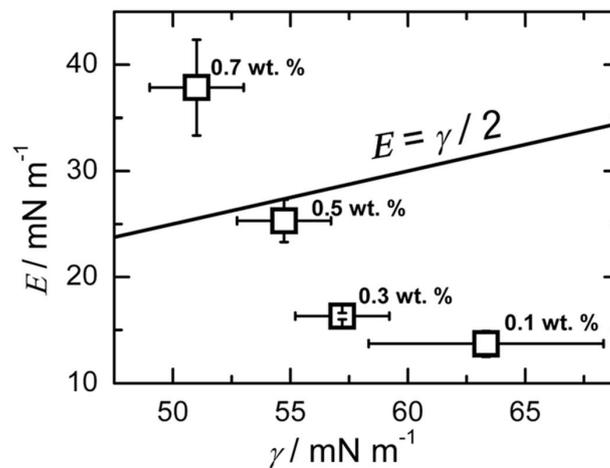


FIGURE 4.12 – Mesures de tension de surface et d’élasticité sur les solutions à différentes concentrations en particules utilisées pour la stabilisation des mousses de la figure 4.11(b). Le critère de Gibbs semble être respecté. Expériences A. Stocco.

simplement stoppé.

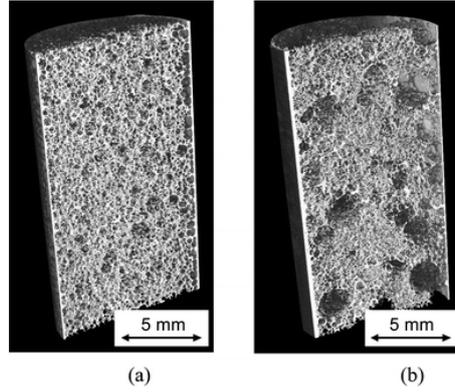


FIGURE 4.13 – Image obtenue par tomographie d’une mousse de particules après (a)  $10^4$  s et (b)  $10^5$  s par A. Stocco en collaboration avec J. Banhard [86].

En ce qui concerne la première question, je pense qu’il est maintenant clair qu’on peut définir une tension de surface même si la répartition des particules entre surface et volume n’implique pas d’équilibre thermodynamique. Comme pour les insolubles, la tension de surface est alors un concept purement mécanique, mesurant l’énergie nécessaire à la fabrication de l’interface. Elle est liée aux interactions entre les particules qui se trouvent à l’interface, comme c’est expliqué dans cet article récent [87].

Afin d’avancer sur les autres questions, nous avons décidé de passer par des étapes intermédiaires et de travailler à une échelle plus simple : le mûrissement de deux bulles.

### 4.2.3 Mûrissement de deux bulles et critère de Gibbs

Dans la suite, nous allons modéliser nos systèmes comme étant complètement insolubles afin d’avoir une approche théorique plus simple. Avant de faire le calcul sur deux bulles, notons que, avec des tensioactifs insolubles, sur une bulle unique qui se vide dans l’atmosphère (équivalent à une énorme bulle de rayon infini), le critère de Gibbs va forcément s’appliquer à un moment ou à un autre car le rayon de la bulle diminue au cours du temps, ce qui donne lieu à une augmentation de la concentration de surface en particules. Par conséquent, la tension de surface diminue et, à un moment donné, on aura  $E' > \frac{\gamma}{2}$ . Le critère de Gibbs appliqué sur une bulle unique manque donc singulièrement d’intérêt puisqu’il nous dit qu’un tensioactif insoluble permettra toujours l’arrêt du mûrissement alors qu’un tensioactif soluble, jamais...

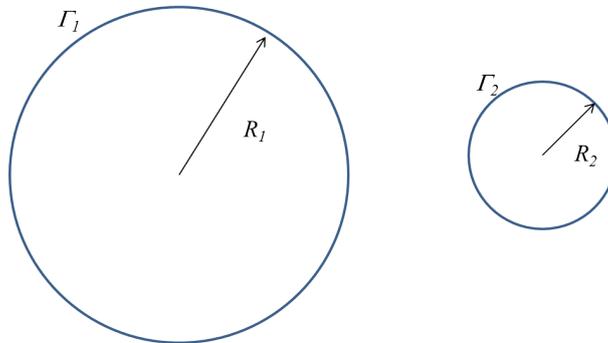


FIGURE 4.14 – Schéma de deux bulles 1 et 2, de taille différentes. Notations utilisées.

Intéressons-nous donc à ce qu’il se passe sur deux bulles. Une première étape de notre travail a été de recalculer le critère de Gibbs dans le cas de deux bulles isolées, de rayon  $R_1$  et  $R_2$ , sphériques, stabilisées par des tensioactifs complètement insolubles. On suppose

qu'elles ont initialement des rayons différents  $R_{1,0}$  et  $R_{2,0}$  avec le même taux de couverture  $\Gamma_0$  et donc la même tension de surface  $\gamma_0$  (voir figure 4.14). L'insolubilité donne une relation entre le taux de couverture  $\Gamma_i$  et la taille des bulles :

$$\Gamma_i = \Gamma_0 \frac{R_{i,0}^2}{R_i^2} \quad (4.8)$$

On suppose une relation linéaire entre la tension de surface  $\gamma$  et la concentration de surface  $\Gamma$ , ce qui correspond à un développement au premier ordre :

$$\gamma_i(\Gamma_i) = \gamma_0 - E' \frac{\Gamma_i - \Gamma_0}{\Gamma_0} \quad (4.9)$$

où  $E'$  est la partie réelle du module élastique en compression  $E^* = \frac{\partial \gamma}{\partial \ln \mathcal{A}}$  (voir paragraphe 1.3). La différence de pression entre les deux bulles s'écrit alors :

$$p_1 - p_2 = \frac{2\gamma_2}{R_1} - \frac{2\gamma_1}{R_2} \quad (4.10)$$

$$= 2(\gamma_0 + E') \left( \frac{1}{R_1} - \frac{1}{R_2} \right) \quad (4.11)$$

$$- 2E' \left( \frac{R_{1,0}^2}{R_1^3} - \frac{R_{2,0}^2}{R_2^3} \right) \quad (4.12)$$

Pour la suite, nous utiliserons le paramètre de Gibbs  $e \equiv \frac{E'}{\gamma_0}$  qui compare l'élasticité et la tension de surface. Introduisons la moyenne des cubes des rayons :

$$R_0^3 = \frac{R_{1,0}^3 + R_{2,0}^3}{2}$$

Si on introduit la polydispersité initiale  $x_0$  et sa valeur au cours du temps  $x$ , on peut écrire :

$$R_{1,0}^3 = (1 + x_0)R_0^3 \quad (4.13)$$

$$R_{2,0}^3 = (1 - x_0)R_0^3 \quad (4.14)$$

$$R_1^3 = (1 + x)R_0^3 \quad (4.15)$$

$$R_2^3 = (1 - x)R_0^3 \quad (4.16)$$

En utilisant ces nouvelles expressions, on peut exprimer les polydispersités initiales et au cours du temps en fonction des rayons :

$$x = \frac{R_1^3 - R_2^3}{R_1^3 + R_2^3} \quad (4.17)$$

$$x_0 = \frac{R_{1,0}^3 - R_{2,0}^3}{R_{1,0}^3 + R_{2,0}^3} \quad (4.18)$$

$$(4.19)$$

On a alors :

$$p_1 - p_2 = \frac{\gamma_0}{R_0} g(E'/\gamma_0, x, x_0) \quad (4.20)$$

où :

$$g(e, x_0, x) \equiv f(e, x_0, x) - f(e, -x_0, -x) \quad (4.21)$$

$$f(e, x_0, x) \equiv \frac{2(1+e)}{(1+x)^{1/3}} - \frac{2e(1+x_0)^{2/3}}{1+x} \quad (4.22)$$

En l'absence d'élasticité (tension superficielle constante  $\gamma = \gamma_0$ ), la différence de pression  $p_1 - p_2$  est négative :

$$g(0, x, x_0) = \frac{2}{(1+x)^{1/3}} - \frac{2}{(1-x)^{1/3}} \quad (4.23)$$

Ainsi la grosse bulle de rayon  $R_1$  ( $x > 0$ ) grossit au détriment de la petite, autrement dit  $x$  augmente. On retrouve donc le mûrissement classique.

La figure 4.15 résume les résultats obtenus numériquement. Elle représente le volume final de deux bulles qui échangent du gaz en fonction du paramètre  $e$ . Tous les volumes sont normalisés par le volume moyen initial. Ce résultat est obtenu en résolvant  $g(e, x_0, x_f) = 0$ . Chaque couleur correspond à une polydispersité initiale.

Ainsi, la courbe noire correspond à des bulles initialement monodisperses. Dans ce cas, si le paramètre de Gibbs  $e$  est plus grand que  $1/2$ , les volumes finaux sont égaux, c'est-à-dire qu'il n'y a eu aucun mûrissement. Le critère de Gibbs est exactement vérifié. Au contraire, si le paramètre de Gibbs  $e < 1/2$ , il y a du mûrissement et les volumes finaux sont différents. Si l'élasticité est nulle, la plus petite bulle finit par disparaître. Sinon, les volumes se stabilisent à une valeur intermédiaire, dépendante de  $e$ .

Les courbes d'autres couleurs correspondent à une polydispersité initiale non nulle. Alors, si  $e = 0$ , la plus petite bulle disparaît. Mais dès que  $e$  est non nul, le mûrissement s'arrête à une certaine polydispersité. Si l'élasticité est suffisamment grande, le mûrissement s'arrête presque tout de suite et la polydispersité finale est presque la même que l'initiale.

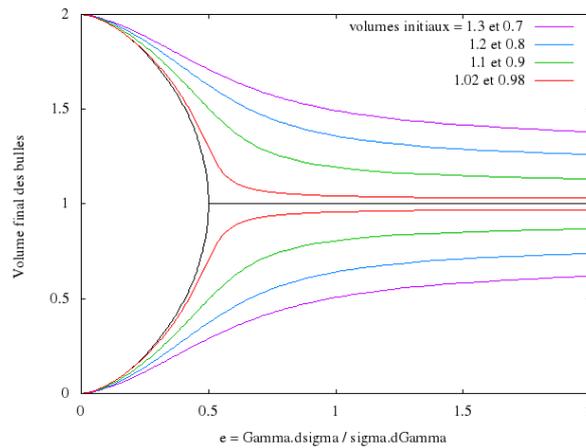


FIGURE 4.15 – Volume final des bulles en fonction de l'élasticité, pour quelques valeurs du volume initial. Pour les faibles polydispersités initiales, la polydispersité reste faible lorsque l'élasticité  $e$  est sensiblement supérieure à  $1/2$  (critère de Gibbs).

On peut déduire plusieurs choses de ce calcul :

- Le critère de Gibbs est exactement vérifié pour deux bulles parfaitement monodisperses.
- Dès qu'il y a une petite polydispersité, on doit observer du mûrissement au début et celui-ci devrait s'arrêter à une certaine polydispersité qui dépend à la fois de l'élasticité et de la polydispersité initiale.
- Dès lors, la valeur de  $1/2$  n'est plus particulière et ne semble pas être un critère clair.

Des expériences ont maintenant besoin d'être menées. Nous avons monté une expérience très simple (voir figure 4.16(a)) permettant de mettre en contact deux bulles de tailles différentes à un temps donné. Loin d'avoir des résultats quantitatifs, nous avons malgré tout monté une expérience préliminaire qui montre effectivement qu'en utilisant des tensioactifs insolubles (un mélange de particules de silice (Ludox) avec des tensioactifs à chaînes courtes) il était possible d'arrêter le mûrissement de deux bulles (voir figure 4.16(b)). Dans un second temps, nous pourrions observer le mûrissement de mousses 2D puis retourner au problème 3D. Cette augmentation progressive de l'échelle risque pourtant de s'avérer délicate. En effet, d'un point de vue théorique, le passage au collectif risque d'être compliqué [88]. En particulier, dans une mousse, les bulles sont en contact les unes avec les autres. Les pressions sont donc toutes interdépendantes. Par ailleurs, si il n'y a plus de différence de pression entre deux bulles, on ne voit pas bien comment l'interface pourrait être courbée et la loi de Laplace vérifiée (ce qui est la base du calcul présenté ci-dessus).

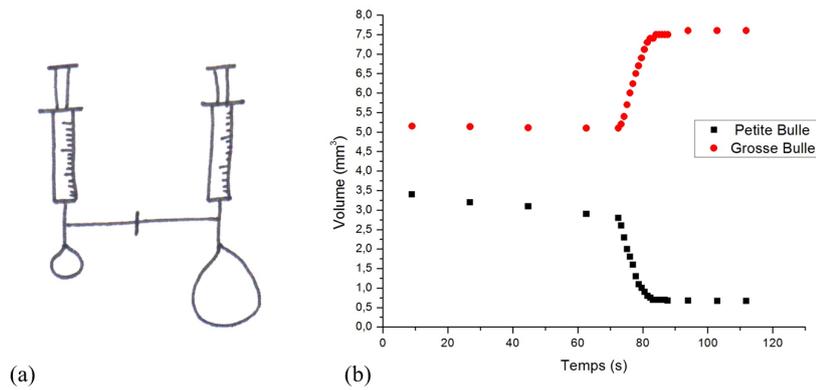


FIGURE 4.16 – Expérience de mûrissement sur deux bulles. (a) Montage expérimental. (b) Evolution du volume de chacune des bulles. On met les bulles en contact au bout d’un temps de l’ordre de 70 s. Ensuite les bulles commencent à mûrir et stoppent rapidement à un volume donné. Expériences A. Maestro.

### 4.3 Conclusion

Depuis maintenant presque dix ans le groupe est très actif dans la recherche sur les mousses stabilisées par des particules et sur le lien entre l’arrêt du mûrissement et la rhéologie de surface des couches [11, 10, 12, 13, 14, 89, 86, 15, 90]. L’utilisation de systèmes et de méthodes d’investigation variées pour regarder tant les mousses obtenues que les interfaces dopées de particules nous a permis d’avoir une idée des mécanismes importants à l’échelle de la mousse. En particulier, on note que :

- Les mousses très stables sont souvent très difficiles à générer car il n’y a pas d’équilibre thermodynamique entre surface et volume. Il faut donc forcer l’adsorption des objets stabilisants à la surface.
- Les mécanismes de rigidification de l’interface sont souvent accompagnés d’une viscosification et/ou gélification du volume. Ce mécanisme a l’avantage de diminuer le drainage et donc de reculer la coalescence aussi bien que le mûrissement, mais il complique la compréhension des mécanismes sous-jacents [15, 14].
- Pour expliquer le mûrissement, la rhéologie de surface doit être effectuée à fréquence nulle (ou en tous cas très faible) pour modéliser le mûrissement qui est un mécanisme d’évolution très lent.

C’est à cause de toutes ces difficultés que nous nous tournons actuellement vers le mûrissement de deux bulles en espérant être capables de complexifier le problème petit à petit.

### **Publications associées**

A. Cervantes Martinez, E. Rio, G. Delon, A. Saint-Jalmes, D. Langevin, and B. P. Binks. On the origin of the remarkable stability of aqueous foams stabilised by nanoparticles : link with microscopic surface properties. *Soft Matter*, 4(7) :1531–1535, 2008

Antonio Stocco, Wiebke Drenckhan, Emanuelle Rio, Dominique Langevin, and Bernard P. Binks. Particle-stabilised foams : an interfacial study. *Soft Matter*, 5(11) :2215–2222, 2009

Antonio Stocco, Francisco Garcia-Moreno, Ingo Manke, John Banhart, and Dominique Langevin. Particle-stabilised foams : structure and aging. *Soft Matter*, 7(2) :631–637, 2011



# Chapitre 5

## Viscosité de surface et écoulement de films minces

Ce travail est le fruit de la collaboration avec Benoît Scheid qui est maintenant à l'ULB (Bruxelles). Nous avons travaillé ensemble sur les films en configuration LLD [17] avec I. Cantat et B. Dollet à l'IPR (Rennes) ainsi qu'avec H. Stone et E. van Nierop à Harvard. Au laboratoire, nous avons travaillé avec F. Restagno, D. Langevin et J. Delacotte. La seconde partie porte sur la durée de vie des anti-bulles. Ce travail a été fait en collaboration avec S. Dorbolo au GRASP (Liège). L. Arriaga, alors post-doctorante au LPS, a participé.

Le contexte de ce travail est de contribuer à la comparaison entre modélisation dans les films de savon avec une condition aux limites semi-rigide et mesure expérimentale de la rhéologie de surface. Dans les deux travaux présentés par la suite, nous avons choisi de nous placer dans des configurations où seule la viscosité de surface joue un rôle, ce qui simplifie drastiquement l'écriture de la condition aux limites (voir paragraphe 1.3.3).

### 5.1 Retour vers la limite fluide de LLD

Comme nous l'avons vu dans le paragraphe 2.3, lorsqu'on tire une plaque hors d'un bain de solution de tensioactifs, il y a un épaissement  $\alpha = h/h_0$  par rapport à l'épaisseur  $h_0$  prédite par le modèle de LLD. Cet épaissement est toujours important à faible nombre capillaire car les épaisseurs de films sont minces et une toute petite élasticité suffit alors à pouvoir considérer les interfaces comme rigides. L'épaissement est alors important, proche de la valeur maximale,  $\alpha = 4^{2/3}$ .

Nous avons vu qu'une manière d'atteindre la limite fluide est d'utiliser un tensioactif ionique et très soluble, à très grande concentration, le C<sub>10</sub>TAB à 15 cmc pour lequel la concentration est tellement grande que l'élasticité est suffisamment faible pour s'éloigner de la limite rigide même à petite épaisseur. L'épaisseur normalisée par la longueur capillaire est représentée sur la figure 5.1 en fonction du nombre capillaire. On observe que l'épaisseur s'éloigne de plus en plus de la valeur maximale jusqu'à ce que l'épaissement se stabilise à une valeur très proche de 1 :  $\alpha = 1.057$ . Cette valeur est très proche de 1 mais (i) la très faible dispersion de nos points (1 %) et (ii) le calcul de la barre d'erreur (1 %) montrent qu'elle reste légèrement supérieure. Par ailleurs, un très faible épaissement persistant à haut capillaire avait déjà été observé avec le même tensioactif par Quéré et de Ryck [64].

Pour modéliser le faible épaissement, nous avons fait les hypothèses suivantes : (i) La concentration en tensioactifs est tellement grande que le repeuplement des interfaces est rapide devant le temps de l'expérience. On mesure alors les propriétés intrinsèques de la couche, soit la viscosité de surface. On peut alors récrire le modèle de Landau-Levich avec une condition aux limites visqueuse. L'équation de Stokes :

$$\eta \frac{\partial^2 u_x}{\partial y^2} + \gamma \frac{\partial^3 h}{\partial x^3} = 0 \quad (5.1)$$

où  $u_x$  est la vitesse du liquide dans la direction parallèle à la plaque, dans la direction  $x$  et

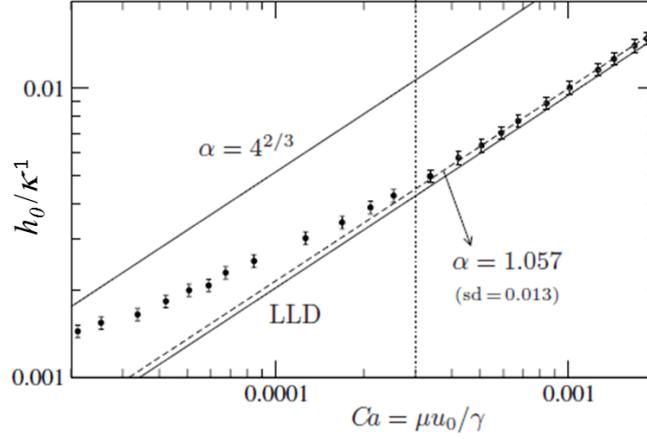


FIGURE 5.1 – Mesure de l'épaisseur de fil normalisée par la longueur capillaire en fonction du nombre capillaire. Les lignes noires représentent l'épaisseur  $h_0$  prédite par LLD (voir chapitre 2.3) et l'épaisseur maximale attendue pour une condition aux limites rigides à l'interface liquide/air  $4^{2/3}h_0$ . La valeur  $\alpha = 1.057$  est l'épaississement  $h/h_0$  mesuré à grand capillaire.

$y$  la direction perpendiculaire, combinée avec la condition aux limites visqueuse :

$$\eta \left. \frac{\partial u_x}{\partial y} \right|_{y=h} = \eta_s \frac{\partial^2 u_s}{\partial x^2} \quad (5.2)$$

permet de calculer l'épaisseur de film entraîné en présence d'une condition aux limites visqueuse :

$$h_{CLV} = \kappa^{-1} \frac{\sqrt{2}Bq}{\beta} Ca^{2/3} \quad (5.3)$$

où  $\beta$  est un paramètre permettant de calculer l'épaississement  $\alpha$  (figure 5.2) et  $Bq = \eta_s/\eta$  le nombre de Boussinesq. Ce modèle permet de prédire que, pour obtenir un épaississement  $\alpha = 1.057$ , il faut une viscosité de surface très faible, de l'ordre de  $2 \cdot 10^{-5}$  Pa.s.m, ce qui est en-dessous de la résolution de nos appareils de mesure (paragraphe 1.3.4) mais proche de valeurs obtenues dans la littérature [91, 92].

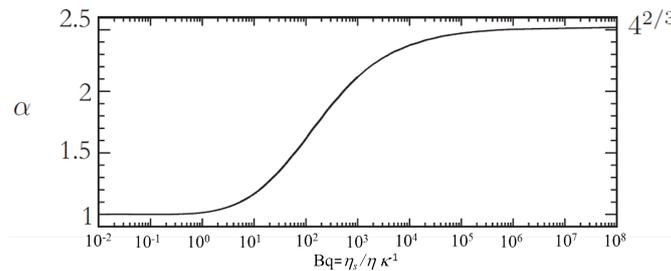


FIGURE 5.2 – Prédiction pour l'épaississement  $\alpha = h/h_0$  par rapport à LLD en fonction du nombre de Boussinesq.

#### Publication associée

Benoît Scheid, Jérôme Delacotte, Benjamin Dollet, Emmanuelle Rio, Frédéric Restagno, Ernst van Nierop, Isabelle Cantat, Dominique Langevin, and Howard A. Stone. The role of surface rheology in liquid film formation. *European Physics Letters*, 90 :24002, 2010

## 5.2 Durée de vie d'une antibulle

Les antibulles sont constituées d'une couche d'air entourée de liquide : une goutte de liquide est entourée d'une couche d'air, elle-même plongée dans une solution (voir figure 5.3). Cette configuration permet de s'affranchir complètement du confinement puisque les tensioactifs sont contenus dans le volume de liquide et non pas dans le film d'air où a lieu l'écoulement qui nous intéresse. Si, par ailleurs, les temps d'adsorption et de désorption des tensioactifs sont rapides devant le temps de l'expérience, on peut considérer que les échanges n'ont pas lieu et que l'on mesure uniquement les propriétés intrinsèques de la couche, soit la viscosité de surface.

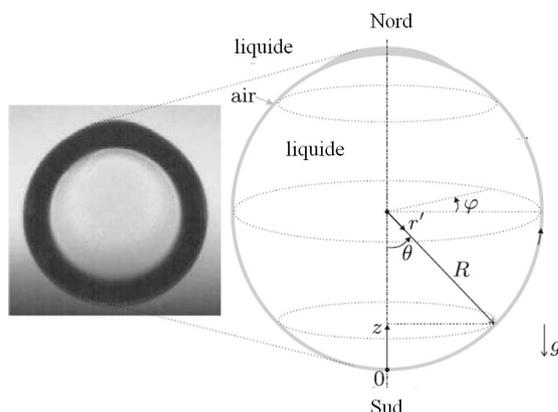


FIGURE 5.3 – Photographie (à gauche) et schéma (à droite) d'une antibulle (fine couche d'air piégée entre deux liquides).

Le drainage du film d'air a donc pu être complètement modélisé en prenant en compte la viscosité de surface [16]. L'antibulle étant sphérique, les équations doivent être écrites en coordonnées sphériques, ce qui complique singulièrement leur forme. On peut ainsi écrire l'équation de conservation :

$$\frac{\partial h}{\partial t} + \frac{1}{\sin(\pi\theta)} = \frac{\partial}{\partial \theta} \left( h \sin(\pi\theta) \left( u_s - \frac{h^2}{6} \frac{\partial p}{\partial \theta} \right) \right) \quad (5.4)$$

où  $p$  est la pression dans le film,  $h$  son épaisseur,  $\theta$  la position en coordonnées sphériques et  $u_s$  la vitesse de surface. Toutes les quantités sont adimensionalisées par  $h_0$ , l'épaisseur initiale, par  $p_0 = 2\rho R$ , par le temps de drainage  $\tau = \frac{\eta_{\text{air}}\pi^2 R}{\rho g h_0^2}$  et par la vitesse  $u_0 = \frac{\pi R}{\tau}$ . La différence de pression hydrostatique entre le pôle nord et le pôle sud, et la condition aux limites en ne prenant en compte que la viscosité de surface donnent :

$$h \frac{\partial p}{\partial \theta} = 2\text{Bq} \left( \frac{\partial}{\partial \theta} \left( \frac{1}{\sin(\pi\theta)} \frac{\partial}{\partial \theta} (\sin(\pi\theta) u_s) \right) + \pi^2 u_s \right) \quad (5.5)$$

où Bq est le nombre de Boussinesq, qui compare la viscosité de surface  $\epsilon$  et la viscosité de volume  $\eta_{\text{air}}$ , de l'air, soit, ici,  $\frac{\epsilon h_0}{\eta_{\text{air}} \pi^2 R^2}$ . Ce modèle permet, après simulation sous COMSOL des équations différentielles obtenues, d'obtenir le temps de vie des antibulles en fonction du nombre de Boussinesq (figure 5.4).

Pour comparer à l'expérience, nous avons choisi de travailler sur des solutions qui ont une très grande viscosité de surface. Il s'agit de deux mélanges de CAPB (cocoamidopropyl betaine) et de SLES (sodium lauryl-dioxyethylene sulfate) avec ou sans acide myristique [93]. Les temps de vie ont été mesurés par S. Dorbolo et on trouve des temps maximum de 480 s pour la solution CAPB + SLES et 750 s en ajoutant l'acide myristique.

Nous avons mesuré, grâce au bicône (voir paragraphe 1.3.4), la viscosité de cisaillement des solutions. Cette viscosité varie avec la fréquence et nous avons utilisé l'extrapolation à

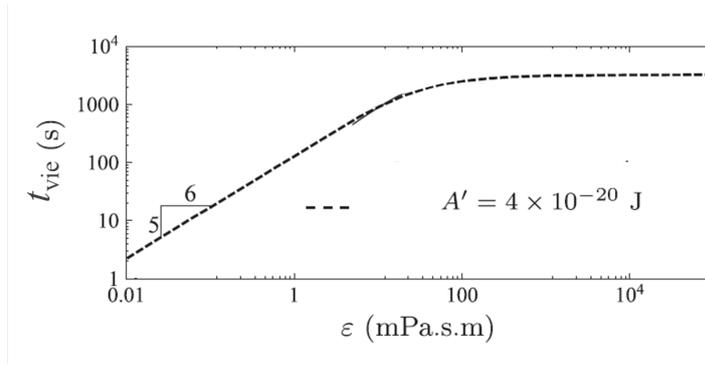


FIGURE 5.4 – Temps de vie d’une antibulle en fonction de la viscosité de surface  $\epsilon$ .

basse fréquence de nos données car la fréquence caractéristique de l’expérience est de l’ordre de 0.01 Hz. On obtient respectivement une valeur de  $\epsilon$  de l’ordre de 2.3 et 6.9 mPa.S.m (figure 5.5), sans et avec acide myristique, ce qui prédit des temps de vie de 487 s et 842 s, tout à fait comparables à ce qui est observé expérimentalement.

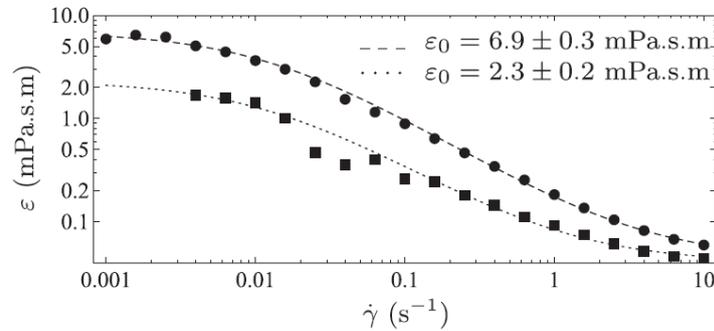


FIGURE 5.5 – Viscosité de surface des deux solutions utilisées mesurées avec le bicône. Les données sont ajustées par un modèle de Maxwell pour obtenir la viscosité à basse fréquence.

#### Publication associée

Benoit Scheid, Stéphane Dorbolo, Laura R. Arriaga, and Emmanuelle Rio. Antibubble dynamics : The drainage of an air film with viscous interfaces. *Physical Review Letters*, 109(26) :264502, 2012

Dans les deux expériences précédentes, il a fallu négliger complètement l’élasticité  $E'$  et la viscosité  $\kappa$  de compression d’une part et l’élasticité de cisaillement d’autre part. L’approximation la plus forte est certainement de négliger les termes de compression. Pour justifier cette approximation, il faudrait mesurer expérimentalement les modules élastiques et de perte en compression à des fréquences de l’ordre de 0.01 Hz pour l’antibulle et de l’ordre 50 Hz pour LLD. Une perspective à court terme de ces travaux est donc de mesurer ces valeurs. C’est pour ce faire que nous sommes allés à Leuven, chez Jan Vermant pour effectuer des premières mesures. Une perspective à plus long terme est d’inclure tous ces modules dans le modèle. Pour ce faire, nous allons passer par plusieurs étapes de modélisation. Afin de comparer modèles et expériences, nous allons commencer des expériences sur un système modèle : les tensioactifs insolubles. Ceci est détaillé dans le chapitre suivant.

# Chapitre 6

## Conclusion et projet

Finalement, ces quelques années au Laboratoire de Physique des Solides m’ont permis de me spécialiser dans le couplage entre hydrodynamique et physico-chimie. D’une part, je me suis attachée à travailler sur des systèmes physico-chimiques propres et suffisamment simples pour pouvoir comprendre les mécanismes microscopiques qui contrôlent l’hydrodynamique. D’autre part, j’ai aussi travaillé sur des systèmes variés, plus complexes et plus proches des applications. Les résultats majeurs obtenus sont les suivants :

- Nous avons pu montrer qu’un film de savon, lors de sa génération, se décomposait en deux zones : une zone d’épaisseur constante et stationnaire en bas et une zone qui draine au cours du temps en haut. Ce travail nous a permis de mieux poser la définition d’une surface rigide ou fluide. Une surface est rigide (resp. fluide) quand la condition aux limites  $V = 0$  (resp. contrainte nulle) est un bon modèle pour un système et une expérience donnés. Le travail sur la génération des films de savon a montré que, pour une élasticité de surface donnée, la surface pouvait être considérée comme rigide uniquement à faible épaisseur. Le confinement des solutions savonneuses a donc deux effets différents : (i) il déplete le volume en tensioactifs, augmentant ainsi l’élasticité (ii) il rend les surfaces plus proches du modèle rigide à élasticité fixée.
- Nous avons étudié la rupture des films de savon et montré que le temps de vie d’un film pendant sa génération était essentiellement un problème hydrodynamique, avec peu d’influence de la physicochimie. Ceci est justement dû au fait que les tensioactifs peuvent très souvent être considérés comme rigides dans cette configuration expérimentale. Nous avons proposé un premier mécanisme de rupture impliquant des variations d’épaisseur du film lors de son drainage.
- En collaboration avec B. Scheid, nous avons commencé des comparaisons entre simulations numériques et expériences afin de lier les conditions aux limites hydrodynamiques à des paramètres physico-chimiques mesurables indépendamment.
- Nous avons développé une expertise de groupe sur les mousses stabilisées par des particules. Celles-ci nous ont conduit à introduire le critère de Gibbs pour comprendre leur lent mûrissement. Nous avons montré que ce critère est bien corrélé au ralentissement du mûrissement. Nous avons commencé à explorer plus précisément ce critère en travaillant sur une expérience à deux bulles pour laquelle, effectivement, le mûrissement peut être stoppé.

Tout au long de ce manuscrit s’est donc posée la question d’une relation entre la rhéologie de surface et les propriétés macroscopiques des mousses liquides (essentiellement leur stabilité). Ceci dit, comme je l’ai dit au chapitre 1, il est difficile aujourd’hui de dire s’il existe bien un rapport de causalité. La figure 1.20 montrée précédemment est particulièrement représentative du problème posé. Il semble bien y avoir un lien entre élasticité de surface et temps de vie d’une mousse mais les bons paramètres ne sont manifestement pas pris en compte (sinon, il serait possible d’observer une courbe maîtresse universelle). Plusieurs raisons sont possibles :

- Il n’y a en fait aucun lien entre stabilité et rhéologie de surface et seul le fait que les deux paramètres sont souvent des fonctions monotones de la concentration crée

artificiellement une corrélation. C'est le fait qu'il existe des mécanismes physiques qui pourraient expliquer cette corrélation (influence sur la condition aux limites, atténuation des fluctuations) qui questionne cette hypothèse.

- Ce n'est pas le bon paramètre qui est porté en abscisse. La rhéologie de surface est en effet décrite par 4 paramètres ( $E'$ ,  $G'$ ,  $\kappa$  et  $\epsilon$ ), tous fonctions de la fréquence de sollicitation et il est possible de se tromper.
- Ce n'est pas le bon paramètre sur l'axe des ordonnées. Dans les études variées qui ont été effectuées sur le sujet, il y a en effet de nombreux paramètres qui ont été mesurés : la quantité d'air qui peut être incorporée dans une mousse [48, 49], le temps de demi-vie d'une mousse [50, 51], le temps passé par une bulle dans une mousse avant d'en atteindre le sommet [52, 53], la hauteur de mousse générée à un débit donné [54, 55], l'apparition de l'interface liquide/air au sommet de la mousse [56]... Si tous les autres paramètres (taille des bulles, fraction liquide...) ne sont pas parfaitement contrôlés par ailleurs, ce qui peut s'avérer très difficile si la physico-chimie varie, cela peut expliquer que les courbes ne se superposent pas.

Par conséquent il est nécessaire (i) d'identifier les mécanismes physiques à l'origine du phénomène que l'on veut regarder et (ii) de savoir exactement quels paramètres de rhéologie de surface sont censés avoir un rôle dans cette même expérience. C'est le but de mon projet à court et moyen terme. En nous appuyant sur nos connaissances accumulées sur les films de savon, nous allons identifier les paramètres physiques qui contrôlent la génération et la rupture et utiliser la modélisation numérique pour sonder l'importance relative de tous les coefficients de rhéologie de surface. Afin de simplifier la modélisation et la compréhension du phénomène, nous allons travailler, pour commencer, sur des tensioactifs insolubles dont la rhéologie de surface est considérablement plus simple car il n'y a aucun échange surface/volume. Cette partie du projet s'appuie sur les collaborations déjà existantes avec A. Salonen, D. Langevin, F. Restagno et B. Scheid. Ceci est l'objet du sujet de thèse de L. Champougny.

À plus long terme, en espérant que cette partie du projet me permettra d'avoir une vision plus claire des mécanismes de rupture de films, j'orienterai mon projet vers le contrôle de la connectivité dans les mousses solides. Ce projet est en collaboration avec W. Drenckhan et A. Salonen.

## 6.1 Rupture de films stabilisés par des tensioactifs insolubles

À court et moyen terme, nous allons donc travailler sur une modélisation plus poussée de la condition aux limites par les paramètres physicochimiques. De nombreux travaux existent déjà sur ce sujet et, pour aller plus loin, il est important de comparer théorie et expérience. C'est pourquoi nous allons ajouter les ingrédients petit à petit dans le modèle en nous attachant à avoir toujours des systèmes expérimentaux comparables.

Il nous semble désormais possible d'identifier de façon plus précise des expériences encore plus « modèles » que celles réalisées jusqu'à présent. Il s'agit d'un challenge expérimental : l'observation systématique de films de savon stabilisés par des tensioactifs insolubles en contrôlant la pression de surface *via* une cuve de Langmuir-Blodgett. Cette expérience permet de déposer une quantité contrôlée de tensioactifs à l'interface liquide/air. Les tensioactifs s'étalent et forment une couche qui peut ensuite être comprimée par des barrières et on peut tirer simultanément un film à vitesse contrôlée. L'utilisation de vidéo couplée à la mesure de l'épaisseur par spectromètre multi-longueur d'ondes nous permettra de caractériser le film de savon obtenu. La cuve de Langmuir-Blodgett est habituellement utilisée pour recouvrir une plaque solide par une épaisseur contrôlée d'une substance chimique donnée. Elle va être légèrement modifiée pour tirer des films suspendus (configuration Frankel) à la place de plaques solides (configuration LLD).

Dans un premier temps, nous utiliserons des acides gras (DPPC), très utilisés dans la littérature. Nous pourrions caractériser leur rhéologie de surface. En effet, la compression de la couche en cuve de Langmuir-Blodgett permet d'obtenir la variation de la tension de

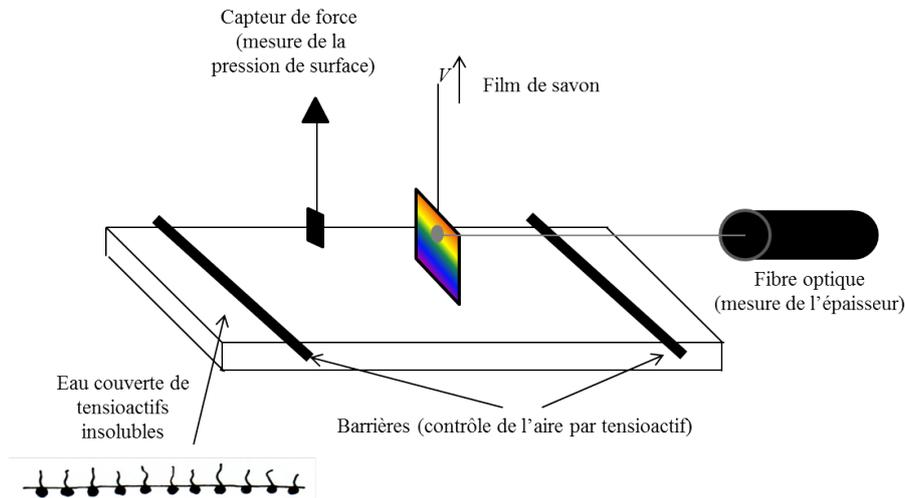


FIGURE 6.1 – Montage expérimental : compression d’une monocouche de tensioactifs insolubles dans une cuve de Langmuir Blodgett. La présence d’un bain au centre permet de plonger un cadre et de contrôler la vitesse à laquelle ce cadre est sorti du bain pour former un film de savon.

surface  $\gamma$  avec la concentration de surface  $\Gamma$ . La dérivée de cette courbe permet d’obtenir l’élasticité de surface  $E'$  à fréquence nulle. Les barrières permettant de comprimer la couche peuvent osciller ce qui nous permettra de mesurer  $E'$  mais aussi  $\kappa$ , la viscosité de surface en compression, en fonction de la fréquence. La viscosité de surface en cisaillement  $\epsilon$  sera mesurée par la méthode du bicône. On pourra varier un peu la fréquence mais on n’attend pas de variation aussi drastique que pour les tensioactifs solubles où le temps caractéristique de l’expérience contrôle les échanges. *A priori*, la couche est liquide et ne devrait pas avoir d’élasticité de cisaillement (ce que l’on pourra vérifier en utilisant le bicône).

Le DPPC est un système modèle qui peut s’avérer très riche. En effet, il est possible de marquer ces acides gras pour les rendre fluorescents. Ceci devrait nous permettre d’observer directement la dynamique des tensioactifs à la surface liquide/air. Pour cette partie du projet, la présence de F. Restagno, déjà très impliqué dans le travail sur les films, devrait s’avérer précieuse étant donné son expertise sur le marquage et la mesure de dynamique à l’interface.

En parallèle de ces expériences, nous utiliserons des simulations numériques effectuées sous COMSOL pour décrire complètement la dynamique des films de savon. Nous pourrions étudier le cas limite d’interfaces complètement rigides ou introduire la rhéologie de surface. Nous introduirons l’instationnarité de l’écoulement, ce qui est une originalité de ce projet motivée par deux faits expérimentaux (i) l’observation de profils de films instationnaires à haut nombre capillaire et (ii) l’observation de la rupture de films pendant leur génération. Tous ces résultats seront confrontés à l’expérience. Après avoir modélisé la condition aux limites en présence de tensioactifs insolubles, nous pourrions faire un pas de plus en revenant aux tensioactifs solubles dans la même géométrie en ajoutant petit à petit des échanges surface/volume.

## 6.2 Des films liquides vers les mousses solides

À plus long terme, j’aimerais orienter mon projet de recherche vers les nouveaux matériaux. Ceci s’inscrit dans une dynamique plus large en collaboration avec A. Salonen et W. Drenckhan qui a obtenu un financement de l’ERC pour la fabrication de matériaux poreux aux propriétés bien contrôlées. Il s’agit d’utiliser l’auto-organisation des mousses tant en volume qu’aux interfaces pour contrôler la structure des matériaux poreux (taille et organisation des pores) et leurs propriétés de surface (glissement et mouillabilité).

Les mousses solides sont des réseaux complexes de bulles piégées dans une matrice solide.

Elles peuvent être interconnectées comme dans une éponge (cellules ouvertes) ou séparées par des films minces (cellules fermées), différence fondamentale pour les applications. Pourtant, le contrôle de cette connectivité est presque exclusivement empirique. Ma participation à ce projet consiste à contrôler la connectivité des matériaux, ce qui est présenté sur la figure 6.2.

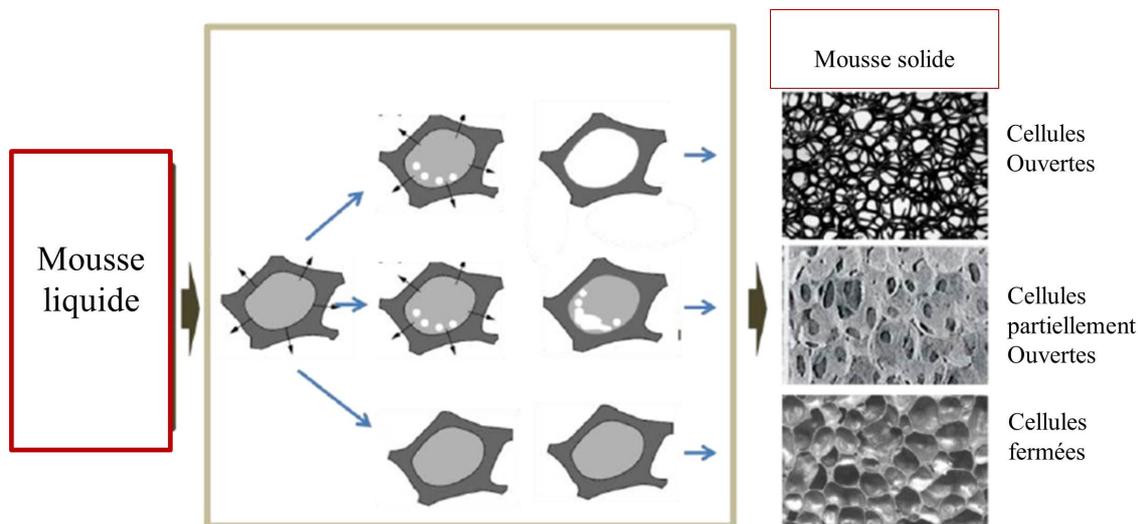


FIGURE 6.2 – Principe du projet de contrôle de la connectivité des mousses liquides. Il s’agit de se placer au niveau des films de savon et de contrôler la compétition entre la polymérisation des films, leur drainage et leur rupture.

Pour obtenir une mousse solide, on part souvent de mousses liquides qui sont solidifiées par la suite. La mousse doit être générée plus rapidement qu’elle n’est solidifiée pour conserver sa structure mais la connectivité est contrôlée par le rapport temps de rupture/temps de solidification. Le projet est de comparer le temps de rupture au temps de génération, d’une part et au temps de solidification, d’autre part. En ce qui concerne le temps de rupture, sa prédiction est très liée à la partie du projet présentée dans le paragraphe précédent. Comme cela a été expliqué en conclusion du chapitre 3, la prédiction du temps de rupture nécessite en effet une bien meilleure compréhension de l’évolution globale du film pendant sa génération. Le but final est de prédire la rupture de films visqueux de polymères en train de réticuler mais nous nous approcherons de ce but par étapes en commençant par travailler avec des tensioactifs insolubles avant d’introduire un système soluble modèle (le  $C_{12}E_6$ ) puis des polymères (le polyol), éventuellement en présence d’un réticulant (le glyoxal).

Dans un second temps, des études rhéologiques seront faites pour extraire un temps caractéristique de polymérisation et le comparer aux temps de rupture obtenus précédemment (voir figure 6.3). Cette comparaison devrait nous permettre d’établir des conditions expérimentales optimum pour obtenir soit des films qui rompent avant la fin de leur solidification, soit des films qui se solidifient avant de rompre. Ces conditions différentes seront utilisées pour se rapprocher petit à petit des mousses en observant la solidification de radeaux de bulles, puis de mousses 2D confinées entre deux plaques, puis de mousses réelles.

### 6.3 Après tout, les mousses sont-elles bien utiles ?

Avant de conclure, j’aimerais mentionner un projet que l’on mène dans un contexte industriel. Toujours en collaboration avec D. Langevin et F. Restagno, nous commençons un travail avec L’Oréal sur la question suivante : « Les mousses ont elles une fonction dans la détergence ? ». Il s’agit de savoir si la présence des mousses lors du nettoyage est uniquement un produit secondaire dû à la présence des tensioactifs ou si, au contraire, sa présence modifie l’efficacité du nettoyage.

Avec Sian Jones qui en post-doctorat avec nous sur ce sujet, nous mettons en place des

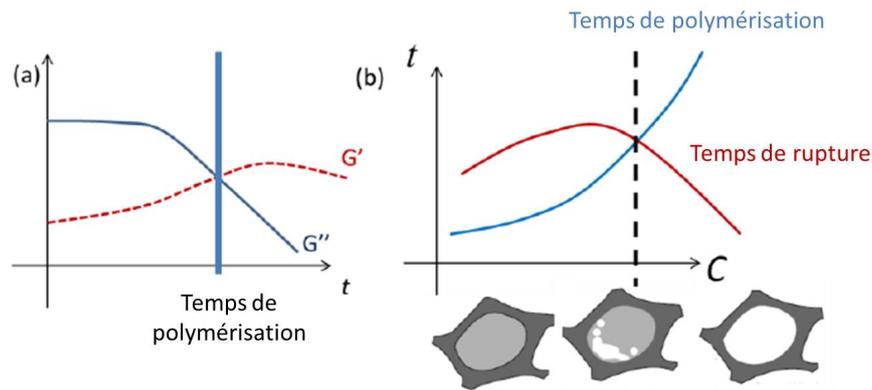


FIGURE 6.3 – (a) étude rhéologique de la solidification des polyols en présence de glyoxal. (b) comparaison du temps de rupture et du temps de solidification dans le but d’obtenir des films ouverts ou fermés.

expériences permettant de comparer la détergence de l’eau pure, d’une solution moussante et d’une mousse. Les supports sont des wafers de silicium silanisés pour être aussi hydrophobes que les cheveux et sur lesquels on dépose une couche de sebum par spin-coating. Nous sommes en train de mettre en place des tests permettant de nettoyer ces wafers sans créer de mousse afin de pouvoir comparer la détergence des trois solutions citées ci-dessus.

Nous avons identifié un certain nombre de mécanismes qui peuvent effectivement mener à une détergence différente de la mousse. La mousse est plus visqueuse que la solution dont elle est issue et ceci peut augmenter la détergence. Par ailleurs, les mousses contiennent beaucoup de surface, ce qui a plusieurs implications (i) il y a de la succion capillaire dans les bords de Plateau qui peut aspirer les impuretés, (ii) il y a une grande quantité de tensioactifs concentrés à la surface qui peut permettre de générer des micelles et d’évacuer des particules de graisse. Les expériences en cours montrent effectivement un comportement complexe et en particulier une grande importance de l’interface.

## 6.4 Conclusion

J’ai profité de mes premières années de recherche pour accumuler une certaine expérience tout d’abord en hydrodynamique puis en physico-chimie, grâce à l’expertise de D. Langevin. Ceci m’a permis d’occuper une place riche humainement et scientifiquement entre des numériciens hydrodynamiciens et des physico-chimistes. Les résultats récents que nous avons obtenus ainsi que mon projet à court terme sont le fruit de cette position particulière et vont permettre de mettre ensemble des simulations numériques qui me semblent très prometteuses si elles sont comparées à des expériences. La collaboration proche que nous avons avec B. Scheid permet de construire pas à pas des expériences et des modèles comparables, ce que nous étions incapables de faire précédemment. L. Champougny qui a commencé à la fois des expériences et des simulations, joue un rôle central dans cette construction.

À plus long terme, mon projet s’inscrit dans celui de l’équipe qui contribue à la fabrication de nouveaux matériaux poreux modèles. Ce projet, en collaboration avec W. Drenckhan et A. Salonen, va bénéficier de l’expérience accumulée sur les films de savon mais nous allons revenir vers des systèmes moins modèles (films en train de solidifier) et des systèmes plus complexes (mousses) afin de transformer l’essai de l’utilisation, sur des systèmes réels, de notre compréhension des systèmes modèles.



# Bibliographie

- [1] E. Rio, A. Daerr, and L. Limat. Probing with a laser sheet the contact angle distribution along a contact line. *Journal of Colloid and Interface Science*, 269(1) :164–170, 2004.
- [2] E. Rio, A. Daerr, B. Andreotti, and L. Limat. Boundary conditions in the vicinity of a dynamic contact line : Experimental investigation of viscous drops sliding down an inclined plane. *Physical Review Letters*, 94(2) :024503, 2005.
- [3] Jacco H. Snoeijer, Emmanuelle Rio, Nolwenn Le Grand, and Laurent Limat. Self-similar flow and contact line geometry at the rear of cornered drops. *Physics of Fluids*, 17(7) :072101, 2005.
- [4] E. Rio, A. Daerr, F. Lequeux, and L. Limat. Moving contact lines of a colloidal suspension in the presence of drying. *Langmuir*, 22(7) :3186–3191, 2006.
- [5] Kaare H. Jensen, Emmanuelle Rio, Rasmus Hansen, Christophe Clanet, and Tomas Bohr. Osmotically driven pipe flows and their relation to sugar transport in plants. *Journal of Fluid Mechanics*, 636 :371–396, 2009.
- [6] Jérôme Delacotte, Emmanuelle Rio, Frédéric Restagno, Cagri Uzüm, Regine von Klitzing, and Dominique Langevin. Viscosity of polyelectrolytes solutions in nanofilms. *Langmuir*, 26(11) :7819–7823, 2010.
- [7] Jérôme Delacotte, Lorraine Montel, Frédéric Restagno, Benoît Scheid, Benjamin Dollet, Howard A. Stone, Dominique Langevin, and Emmanuelle Rio. Plate coating : Influence of concentrated surfactants on the film thickness. *Langmuir*, 28(8) :3821–3830, 2012.
- [8] Laurie Saulnier, Frédéric Restagno, Jérôme Delacotte, Dominique Langevin, and Emmanuelle Rio. What is the mechanism of soap film entrainment ? *Langmuir*, 27(22) :13406–13409, 2011.
- [9] J. W. Gibbs. *The scientific papers of J. Willard Gibbs*. Oxbow press, Woodridge, 1993.
- [10] Antonio Stocco, Wiebke Drenckhan, Emmanuelle Rio, Dominique Langevin, and Bernard P. Binks. Particle-stabilised foams : an interfacial study. *Soft Matter*, 5(11) :2215–2222, 2009.
- [11] A. Cervantes Martinez, E. Rio, G. Delon, A. Saint-Jalmes, D. Langevin, and B. P. Binks. On the origin of the remarkable stability of aqueous foams stabilised by nanoparticles : link with microscopic surface properties. *Soft Matter*, 4(7) :1531–1535, 2008.
- [12] D. Zang, E. Rio, D. Langevin, B. Wei, and B. Binks. Viscoelastic properties of silica nanoparticle monolayers at the air-water interface. *The European Physical Journal E : Soft Matter and Biological Physics*, 31(2) :125–134, 2010.
- [13] D. Y. Zang, E. Rio, G. Delon, D. Langevin, B. Wei, and B. P. Binks. Influence of the contact angle of silica nanoparticles at the air-water interface on the mechanical properties of the layers composed of these particles. *Molecular Physics*, 109(7-10) :1057–1066, 2011.
- [14] D. Varade, D. Carriere, L. R. Arriaga, A. L. Fameau, E. Rio, D. Langevin, and W. Drenckhan. On the origin of the stability of foams made from catanionic surfactant mixtures. *Soft Matter*, 7(14) :6557–6570, 2011.
- [15] Laura R. Arriaga, Wiebke Drenckhan, Anniina Salonen, Jhonny A. Rodrigues, Ramon Iniguez-Palomares, Emmanuelle Rio, and Dominique Langevin. On the long-term stability of foams stabilised by mixtures of nano-particles and oppositely charged short chain surfactants. *Soft Matter*, 8(43) :11085–11097, 2012.

- [16] Benoit Scheid, Stéphane Dorbolo, Laura R. Arriaga, and Emmanuelle Rio. Antibubble dynamics : The drainage of an air film with viscous interfaces. *Physical Review Letters*, 109(26) :264502, 2012.
- [17] Benoît Scheid, Jérôme Delacotte, Benjamin Dollet, Emmanuelle Rio, Frédéric Restagno, Ernst van Nierop, Isabelle Cantat, Dominique Langevin, and Howard A. Stone. The role of surface rheology in liquid film formation. *European Physics Letters*, 90 :24002, 2010.
- [18] I. Cantat, S. Cohen-Addad, F. Elias, F. Graner, R. Hoehler, O. Pitois, F. Rouyer, and A. Saint-Jalmes. *Les mousses : structure et dynamique*. Belin, 2010.
- [19] Pierre-Gilles de Gennes, Françoise Brochard-Wyart, and David Quéré. *Gouttes, bulles, perles et ondes*. Belin, 2002.
- [20] F. E. C. Culick. Comments on ruptured soap films. *Journal of applied physics*, 31(6) :1128–1129, 1960.
- [21] Sylvie Henon and Bernard Cabane. *Liquides : solutions, dispersions, émulsions, gels*. Belin, 2007.
- [22] J. Lucassen. Anionic surfactants : physical chemistry of surfactant action. surfactant science series., chapter dynamic properties of free liquid films and foams. *Marcel Dekker*, 11 :217, 1981.
- [23] J. Lucassen and M. Van Den Tempel. Longitudinal waves on visco-elastic surfaces. *Journal of Colloid and Interface Science*, 41(3) :491–498, 1972.
- [24] S. Frankel J. Mysels, K. Shinoda. *Soap Films : studies of their thinning*. Pergamon Press, New York - London - Paris - Los Angeles, 1959.
- [25] Leonard M. C. Sagis. Dynamic properties of interfaces in soft matter : Experiments and theory. *Reviews of Modern Physics*, 83(4) :1367–1403, 2011.
- [26] David A. Edwards, Howard Brenner, and Darsh T. Wasan. *Interfacial Transport Processes and Rheology*. Interfacial Transport Processes and Rheology. Butterworth-Heinemann, chemical engineering edition, 1991.
- [27] Ernst A. van Nierop, Benoit Scheid, and Howard A. Stone. On the thickness of soap films : an alternative to frankel’s law. *Journal of Fluid Mechanics*, 602 :119–127, 2008.
- [28] Seiwert Jacopo, Dollet Benjamin, and Cantat Isabelle. *Private communication*, 2013.
- [29] Steven Vandebril, Aly Franck, Gerald G. Fuller, Paula Moldenaers, and Jan Vermant. A double wall-ring geometry for interfacial shear rheometry. *Rheol. Acta*, 49 :131–144, 2010.
- [30] Manouk Abkarian, Anand Bala Subramaniam, Shin-Hyun Kim, Ryan J. Larsen, Seung-Man Yang, and Howard A. Stone. Dissolution arrest and stability of particle-covered bubbles. *Physical Review Letters*, 99(18) :188301, 2007.
- [31] Isabelle Cantat and Benjamin Dollet. Liquid films with high surface modulus moving in tubes : dynamic wetting film and jumpy motion. *Soft Matter*, 8(30) :7790–7796, 2012.
- [32] Hern Ritacco, Flavien Kiefer, and Dominique Langevin. Lifetime of bubble rafts : Cooperativity and avalanches. *Physical Review Letters*, 98(24) :244501, 2007.
- [33] E. Rio and D. Langevin. *Coalescence in Foams and Emulsions in Encyclopedia of Surface and Colloid Science*. Taylor and Francis, 2012.
- [34] A. Colin. *Coalescence in Foams*, chapter 4, pages 75–90. John Wiley & Sons, 2012.
- [35] A. A. Sonin, A. Bonfillon, and D. Langevin. Role of surface elasticity in the drainage of soap films. *Physical Review Letters*, 71(14) :2342, 1993.
- [36] A. A. Sonin, A. Bonfillon, and D. Langevin. Thinning of soap films : The role of surface viscoelasticity. *Journal of Colloid and Interface Science*, 162(2) :323–330, 1994.
- [37] A. Aradian, E. Raphaël, and P.-G. de Gennes. "marginal pinching" in soap films. *EPL (Europhysics Letters)*, 55(6) :834, 2001.

- [38] A. Vrij. Possible mechanism for spontaneous rupture of thin free liquid films. *Discussions of the Faraday Society*, 42 :23, 1966.
- [39] S. Berg, E. A. Adelizzi, and S. M. Troian. Images of the floating world : Drainage patterns in thinning soap films. *Physics of Fluids*, 16(9), 2004.
- [40] D. Exerowa, D. Kashchiev, and D. Platikanov. Stability and permeability of amphiphile bilayers. *Advances in Colloid and Interface Science*, 40 :201–256, 1992.
- [41] Vance Bergeron. Disjoining pressures and film stability of alkyltrimethylammonium bromide foam films. *Langmuir*, 13(13) :3474–3482, 1997.
- [42] S.T. Tobin, A. J. Meagher, B. Bulfin, and M. Möbius S. Hutzler. A public study of the lifetime distribution of soap films. *American Journal of Physics*, 79(8), 2011.
- [43] V. Carrier and A. Colin. Coalescence in draining foams. *Langmuir*, 19(11) :4535–4538, 2003.
- [44] Anne-Laure Biance, Aline Delbos, and Olivier Pitois. How topological rearrangements and liquid fraction control liquid foam stability. *Physical Review Letters*, 106(6) :068301, 2011.
- [45] S. Tcholakova, N. D. Denkov, and A. Lips. Comparison of solid particles, globular proteins and surfactants as emulsifiers. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 10(12) :1608–1627, 2008.
- [46] J. Bibette, D. C. Morse, T. A. Witten, and D. A. Weitz. Stability criteria for emulsions. *Physical Review Letters*, 69(16) :2439, 1992.
- [47] Pierre-Gilles de Gennes. Some remarks on coalescence in emulsions or foams. *Chemical Engineering Science*, 56(19) :5449–5450, 2001.
- [48] H. Fruhner, K. D. Wantke, and K. Lunkenheimer. Relationship between surface dilational properties and foam stability. *Colloids and Surfaces A : Physicochemical and Engineering Aspects*, 162(1–3) :193–202, 2000.
- [49] Sandrine Rouimi, Catherine Schorsch, Céline Valentini, and Sophie Vaslin. Foam stability and interfacial properties of milk protein–surfactant systems. *Food Hydrocolloids*, 19(3) :467–478, 2005.
- [50] Daniela Georgieva, V’eronique Schmitt, Fernando Leal-Calderon, and Dominique Langevin. On the possible role of surface elasticity in emulsion stability. *Langmuir*, 25(10) :5565–5573, 2009.
- [51] Aurora Pinazo, Lourdes Pérez, Maria Rosa Infante, and Elias I. Franses. Relation of foam stability to solution and surface properties of gemini cationic surfactants derived from arginine. *Colloids and Surfaces A : Physicochemical and Engineering Aspects*, 189(1–3) :225–235, 2001.
- [52] K. Malysa, K. Lunkenheimer, R. Miller, and C. Hempt. Surface elasticity and dynamic stability of wet foams. *Colloids and Surfaces*, 16(1) :9–20, 1985.
- [53] K. Wantke, K. Malysa, and K. Lunkenheimer. A relation between dynamic foam stability and surface elasticity. *Colloids and Surfaces A : Physicochemical and Engineering Aspects*, 82(2) :183–191, 1994.
- [54] Amitabha Bhattacharyya, Francisco Monroy, Dominique Langevin, and Jean-François Argillier. Surface rheology and foam stability of mixed surfactant-polyelectrolyte solutions. *Langmuir*, 16(23) :8727–8732, 2000.
- [55] Cécile Monteux, Gerald G. Fuller, and Vance Bergeron. Shear and dilational surface rheology of oppositely charged polyelectrolyte/surfactant microgels adsorbed at the air/water interface. influence on foam stability. *The Journal of Physical Chemistry B*, 108(42) :16473–16482, 2004.
- [56] Liguang Wang and Roe-Hoan Yoon. Effects of surface forces and film elasticity on foam stability. *International Journal of Mineral Processing*, 85(4) :101–110, 2008.

- [57] D. J. Mitchell, B. W. Ninham, and B. A. Pailthorpe. Solvent structure in particle interactions. part 2.—forces at short range. *Journal of Chemical Society, Faraday Trans. 2*, 74 :1116, 1978.
- [58] R. G. Horn and J. N. Israelachvili. Direct measurement of structural forces between two surfaces in a nonpolar liquid. *Journal of chemical Physics*, 75 :1400, 1981.
- [59] Khr Khristov, D. Exerowa, and P. M. Kruglyakov. Multilayer foam films and foams from surfactant solutions with high solubilizing ability. *Colloids and Surfaces A : Physicochemical and Engineering Aspects*, 78(0) :221–227, 1993.
- [60] D. Langevin. Complex fluids in confined environment. *Physic Journal*, 3(8-9) :67–70, 2004.
- [61] Peter Heinig, César Márquez Beltrán, and Dominique Langevin. Domain growth dynamics and local viscosity in stratifying foam films. *Physical Review E*, 73(5) :051607, 2006.
- [62] L. Landau Levich and B. Dragging of a liquid by a moving plate. *Acta Physico-chim. USSR*, 17(42), 1942.
- [63] B. Derjaguin. On the thickness of the liquid film adhering to the walls of a vessel after emptying. *Acta physico-chim. USSR*, 20 :349, 1943.
- [64] D. Quéré and A. de Ryck. Lemouillage dynamique des fibres. *Annales de physique*, 23(1) :1–149, 1998.
- [65] Jyotsana Lal and Jean-Marc di Meglio. Formation of soap films from insoluble surfactants. *Journal of Colloid and Interface Science*, 164(2) :506–509, 1994.
- [66] Benoit Scheid, Ernst A. van Nierop, and Howard A. Stone. Thermocapillary-assisted pulling of thin films : Application to molten metals. *Applied Physics Letters*, 97(17) :171906–3, 2010.
- [67] Chang-Won Park. Influence of soluble surfactants on the motion of a finite bubble in a capillary tube. *Physics of Fluids A : Fluid Dynamics*, 4(11) :2335–2347, 1992.
- [68] Laurie Saulnier. *Étude de la coalescence et du mûrissement dans les mousses liquides : des expériences modèles à différentes échelles*. PhD thesis, Paris Sud, 2012.
- [69] P. G. de Gennes. Young soap films. *Langmuir*, 17(8) :2416–2419, 2001. doi : 10.1021/la001538l.
- [70] Henri Lhuissier and Emmanuel Villermaux. Bursting bubbles. *Physics of Fluids*, 21(9) :091111, 2009.
- [71] L. Saulnier, G. Bastien, F. Restagno, D. Langevin, and E. Rio. A study of generation and rupture of soap films. *submitted*, 2013.
- [72] J. Duplat, B. Bossa, and E. Villermaux. On two-dimensional foam ageing. *Journal of Fluid Mechanics*, 673 :147–179, 2011.
- [73] C. Gay, P. Rognon, D. Reinelt, and F. Molino. Rapid plateau border size variations expected in three simple experiments on 2d liquid foams? *The European Physical Journal E*, 34(1) :1–11, 2011.
- [74] Muruganathan Ramanathan, Hans Joachim Müller, Helmuth Mohwald, and Rumen Krastev. Foam films as thin liquid gas separation membranes. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 3(3) :633–637, 2011.
- [75] W. Ramsden. Separation of solids in the surface layers of solutions and suspensions. *Proceedings of the Royal Society of London*, 72 :156, 1903.
- [76] Spencer Umfreville Pickering. Cxcvi.-emulsions. *Journal of the Chemical Society, Transactions*, 91(0) :2001–2021, 1907.
- [77] BP Binks and TS Horozov. Aqueous foams stabilized solely by silica nanoparticles. *Angew. Chem.*, 117 :3788–3791, 2005.
- [78] B. P. Binks. Colloidal particles at liquid interfaces. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 9(48) :6298–6299, 2007.

- [79] Andre R. Studart, Urs T. Gonzenbach, Ilke Akartuna, Elena Tervoort, and Ludwig J. Gauckler. Materials from foams and emulsions stabilized by colloidal particles. *Journal of Materials Chemistry*, 17(31) :3283–3289, 2007.
- [80] Myung Han Lee, Varesh Prasad, and Daeyeon Lee. Microfluidic fabrication of stable nanoparticle-shelled bubbles. *Langmuir*, 26(4) :2227–2230, 2009.
- [81] Hua jin Jin, Weizheng Zhou, Jian Cao, Simeon D. Stoyanov, Theodoros B. J. Blijdenstein, Peter W. N. de Groot, Luben N. Arnaudov, and Edward G. Pelan. Super stable foams stabilized by colloidal ethyl cellulose particles. *Soft Matter*, 8(7) :2194–2205, 2012.
- [82] Tommy S. Horozov and Bernard P. Binks. Particle-stabilized emulsions : A bilayer or a bridging monolayer? *Angewandte Chemie*, 118(5) :787–790, 2006.
- [83] Robert Aveyard, John H. Clint, and Tommy S. Horozov. Aspects of the stabilisation of emulsions by solid particles : Effects of line tension and monolayer curvature energy. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 5(11) :2398–2409, 2003.
- [84] A. Saint-Jalmes, M. U. Vera, and D. J. Durian. Uniform foam production by turbulent mixing : new results on free drainage vs. liquid content. *The European Physical Journal B - Condensed Matter and Complex Systems*, 12(1) :67–73, 1999.
- [85] Mathieu Destribats, Véronique Schmitt, and Reñal Backov. Thermostimulable wax-sio<sub>2</sub> core-shell particles. *Langmuir*, 2009.
- [86] Antonio Stocco, Francisco Garcia-Moreno, Ingo Manke, John Banhart, and Dominique Langevin. Particle-stabilised foams : structure and aging. *Soft Matter*, 7(2) :631–637, 2011.
- [87] Valeria Garbin, John C. Crocker, and Kathleen J. Stebe. Nanoparticles at fluid interfaces : Exploiting capping ligands to control adsorption, stability and dynamics. *Journal of Colloid and Interface Science*, 387(1) :1–11, 2012.
- [88] William Kloek, Ton van Vliet, and Marcel Meinders. Effect of bulk and interfacial rheological properties on bubble dissolution. *Journal of Colloid and Interface Science*, 237(2) :158–166, 2001.
- [89] Jhonny A. Rodrigues, Emmanuelle Rio, Julien Bobroff, Dominique Langevin, and Wiebke Drenckhan. Generation and manipulation of bubbles and foams stabilised by magnetic nanoparticles. *Colloids and Surfaces A : Physicochemical and Engineering Aspects*, 384(1–3) :408–416, 2011.
- [90] A. Testouri, L. R. Arriaga, C. Honorez, M. Ranft, J. Rodrigues, A. van der Net, A. Lecchi, A. Salonen, E. Rio, R. M. Guillemic, D. Langevin, and W. Drenckhan. Generation of porous solids with well-controlled morphologies by combining foaming and flow chemistry on a lab-on-a-chip. *Colloids and Surfaces A : Physicochemical and Engineering Aspects*, 413(0) :17–24, 2012.
- [91] Paul Stevenson. Remarks on the shear viscosity of surfaces stabilised with soluble surfactants. *Journal of Colloid and Interface Science*, 290(2) :603–606, 2005.
- [92] R. K. Prudhomme and S. A. Khan. *Foams : Theory, Measurements, and Applications*. CRC Press, 1995.
- [93] K. Golemanov, N. D. Denkov, S. Tcholakova, M. Vethamuthu, and A. Lips. Surfactant mixtures for control of bubble surface mobility in foam studies. *Langmuir*, 24(18) :9956–9961, 2008.



## Chapitre 7

# Curriculum Vitæ

## Titres universitaires

---

**2002** Diplôme d'ingénieur de l'ESPCI (Ecole Supérieure de Physique et de Chimie Industrielle (Paris))

Diplôme d'Etudes Approfondies (DEA) de Physique des Liquides, Université Paris 6

**2005** Diplôme de doctorat de l'Université Paris VI. Thèse intitulée « *Gouttes, Flaques et Arches sèches, des lignes de contact en présence d'un écoulement* », effectuée à l'ESPCI et encadrée par Laurent Limat (DR, laboratoire MSC, Paris VII)

## Parcours

---

**2002-2005** Thèse à l'ESPCI (directeur Laurent Limat)

**2005-2006** Post-doctorat à l'Université Technologique du Danemark dans l'équipe de Tomas Bohr. *Expériences de modélisation de la descente de la sève dans les arbres.*

**2006-** Maître de conférence à l'Université Paris Sud.

## Activités d'enseignements (192h/an)

---

**Travaux Pratiques** Optique (L1), Matériaux (L3, Polytech 3<sup>ème</sup> année).

**Travaux dirigés** Electromagnétisme (Magistère, L3), Matière condensée (Magistère L1), Cristallographie (Polytech, 1<sup>ère</sup> année, L3 Papp), Thermodynamique (Cycle PEIP, 2<sup>ème</sup> année), Loi d'évolution de la physique (L1), Optique (L1).

**Cours** Adhésion (Polytech 3<sup>ème</sup> année), Loi d'évolution de la physique (L1), Optique (L1), Mousses (M2).

## Vulgarisation

---

**Conférences dans les lycées et collèges**

**Petite participation à Wikipédia** (adhésion, mousses)

**Fête de la science**

**Experte pour « Incroyables expériences » et « Sciences et Vie »**

## Activités liées à l'administration

---

**2009-** membre du conseil de laboratoire

**2010-2012** membre de la CCSU 60

**2011-** membre du CNU 28

## Encadrement

---

## Stage de M2

---

**2010** *Pierre-Elie Larré* : étude du mûrissement de mousses 2D. Mise en place de l'expérience et premiers résultats.

## Thèses

---

**2007-2009** *Jérôme Delacotte*, soutenue en octobre 2009. 3 publications en commun. Co-encadrement 30% avec D. Langevin et F. Restagno.

**2007-2008** *Alfredo Cervantes* (thèse en co-tutelle). 1 publication en commun. Co-encadrement 10% avec D. Langevin.

**2007-2010** *DuYang Zang* (thèse en co-tutelle). 2 publications en commun. Co-encadrement 10% avec D. Langevin.

**2009-2012** *Laurie Saulnier*, soutenue en décembre 2012. 2 publications en commun + 1 soumis. Co-encadrement 50% avec D. Langevin et F. Restagno.

**2013** *Lorène Champougny*, Co-encadrement 60% avec D. Langevin, F. Restagno et W. Drenckhan.

## Post Docs

---

**2008-2009** *Johnny Rodrigues*. Co-encadrement avec D. Langevin et W. Drenckhan 25%. 1 publication en commun.

**2008-2009** *Antonio Stocco*. Co-encadrement avec D. Langevin et W. Drenckhan 25%. 1 publication en commun.

**2009-2010** *Anniina Salonen*. Co-encadrement avec D. Langevin et W. Drenckhan 20%. 1 publication en commun.

**2009-2010** *Dharmesh Varade*. Co-encadrement avec D. Langevin, W. Drenckhan et A. Salonen 10%. 1 publication en commun.

**2010-2011** *Laura Arriaga*. Co-encadrement avec D. Langevin, W. Drenckhan et A. Salonen 10%. 2 publications en commun.

**2010-2012** *Armando Maestro*. Co-encadrement avec D. Langevin, A. Salonen, W. Drenckhan 30%. 1 publication en commun.

**2013-** *Sian Jones*, Co-encadrement avec D. Langevin et F. Restagno 30%.

## Production Scientifique

---

	Total
RICL	21
ACL	2
Chapitres de livre	1
Oraux dans des conférences internationales	9

## Chapitres de livre

---

[1] E. Rio and D. Langevin, Coalescence in Foams and Emulsions in Encyclopedia of Surface and Colloid Science (Taylor and Francis, 2012).

## Revue Internationale à Comité de Lecture

---

### Articles de revue

[1] A. Stocco, E. Rio, B. P. Binks and D. Langevin, "Aqueous foams stabilized solely by particles", *Soft Matter*, Advance Article, 2011.

### Articles standards

[20] A. Maestro, W. Drenckhan, E. Rio, R. Hohler, "Liquid dispersions under gravity: volume fraction profile and osmotic pressure", *Soft Matter*, **9** (8), 2531-2540, 2013.

[19] B. Scheid, S. Dorbolo, L. Arriaga, E. Rio, "Antibubble dynamics: the drainage of an air film with viscous interfaces.", *Phys. Rev. Letters*, **109**, 264502, 2012.

[18] L. R. Arriaga, W. Drenckhan, A. Salonen, J. A. Rodrigues, R. Iniguez-Palomares, E. Rio and D. Langevin, "On the long-term stability of foams stabilised by mixtures of nano-particles and oppositely charged short chain surfactants", *Soft Matter*, **8**, 11085, 2012.

[17] J. Delacotte, L. Montel, F. Restagno, B. Scheid, B. Dollet, H. A. Stone, D. Langevin, and E. Rio, "Plate Coating: Influence of Concentrated Surfactants on the Film Thickness", *Langmuir*, **28**, 3821–3830, 2012.

[16] A. Salonen, R. Lhermerout, E. Rio, D. Langevin and A. Saint-Jalmes, "Dual gas and oil dispersions in water: production and stability of foamulsion." *Soft Matter*, **8**, 699-706, 2012.

[15] J. A. Rodrigues, E. Rio, J. Bobroff, D. Langevin, W. Drenckhan, "Generation and manipulation of bubbles and foams stabilised by magnetic nanoparticles", *Coll. Sur. A*, **384** (1-3), 408–416, 2011.

[14] D. Varade, D. Carriere, L. R. Arriaga, A.-L. Fameau, E. Rio, D. Langevin and W. Drenckhan, "On the origin of the stability of foams made from cationic surfactant mixtures", *Soft Matter*, **7**(14): 6557-6570, 2011.

[13] D. Y. Zang, E. Rio, G. Delon, D. Langevin, B. Wei, B. P. Binks, "Influence of the contact angle of silica nanoparticles at the air–water interface on the mechanical properties of the layers composed of these particles", *Molecular Physics*, **109** (7-10), 2011.

[12] L. Saulnier, F. Restagno, J. Delacotte, D. Langevin, E. Rio, "What is the mechanism of soap film entrainment?", *Langmuir*, **27** (22), 13406-13409, 2011.

[11] D. Zang, E. Rio, D. Langevin, B. Wei, and B. P. Binks, "Viscoelastic properties of silica nanoparticle monolayers at the air-water interface." *Eur. Phys. J. E*, **31** (2): 125-134, 2010.

[10] J. Delacotte, E. Rio, F. Restagno, C. Uzüm, R. von Klitzing and D. Langevin, "Viscosity of Polyelectrolytes Solutions in Nanofilms", *Langmuir*, **26** (11), 7819–7823, 2010.

- [9] B. Scheid, J. Delacotte, B. Dollet, E. Rio, F. Restagno, E. A. van Nierop, I. Cantat, D. Langevin and H. A. Stone, "The role of surface rheology in liquid film formation", *Eur. Phys. Lett.*, **90**, 24002, 2010.
- [8] K. H. Jensen, E. Rio, R. Hansen, C. Clanet, T. Bohr, "Osmotically driven pipe flows and their relation to sugar transport in plants", *J. Fluid, Mech.*, **636**, 371-396, 2010.
- [7] A. Stocco, W. Drenckhan, E. Rio, D. Langevin and B. P. Binks, "Particle-stabilised foams: an interfacial study", *Soft Matter*, **5**, 2215-2222, 2009.
- [6] A. Cervantes Martinez, E. Rio, G. Delon, A. Saint-Jalmes, D. Langevin and B.P. Binks, "On the origin of the remarkable stability of aqueous foams stabilised by nanoparticles: Link with microscopic surface properties", *Soft Matter*, **4**, 1531 – 1535, 2008.
- [5] E. Rio, L. Limat, "Wetting hysteresis of a dry patch left inside a flowing film", *Phys. Fluids.*, **18**, 032102, 2006.
- [4] E. Rio, A. Daerr, F. Lequeux, L. Limat, "Moving contact lines of colloidal suspension in presence of drying", *Langmuir*, **22**, 3186, 2006.
- [3] E. Rio, A. Daerr, B. Andreotti, L. Limat, "Boundary Conditions in the Vicinity of a Dynamic Contact Line: Experimental Investigation of Viscous Drops Sliding Down an Inclined Plane", *Phys. Rev. Lett.*, **94**, 024503, 2005.
- [2] J. Snoeijer, E. Rio, N. Le Grand, L. Limat, "Self-similar flow and contact line geometry at the rear of cornered drops", *Physic of Fluids*, **17**, 072101, 2005.
- [1] E. Rio, A. Daerr, L. Limat, "Probing with a laser sheet the contact angle distribution along a contact line", *J. Coll. Int. Sc.*, **269**, 164-170, 2004.

### **Actes de congrès à Comité de Lecture**

---

- [2] A. Testouri, L.R. Arriaga, C. Honorez, M. Ranft, J. Rodrigues, A. van der Net, A. Lecchi, A. Salonen, E. Rio, R.-M. Guillermic, D. Langevin, W. Drenckhan, "Generation of porous solids with well-controlled morphologies by combining foaming and flow chemistry on a Lab-on-a-Chip", *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **413**, 17-24, 2012. (25th Meeting of the European-Colloid-and-Interface-Society (ECIS))
- [1] N. Vandewalle, H. Caps, G. Delon, A. Saint-Jalmes, E. Rio, L. Saulnier, M. Adler, A.-L. Biance, O. Pitois, S. Cohen-Addad, R. Hohler, D. Weaire, S. Hutzler, D. Langevin, "Foam Stability in Microgravity", *Journal of Physics Conference Series*, **327**, 012024, 2011.

### **Conférences**

---

Je fais le choix, dans la suite, de ne mettre que les conférences auxquelles j'ai participé et présenté moi-même mon travail et celui de mes collaborateurs.

### **Présentations orales**

- 2011 **American Physical Society-DFD** (Baltimore, USA): "How does a soap film burst during generation?".

- 2010 **Eufoam** (Sofia, Bulgarie), “*Indestructible magnetic foams under magnetic fields*”
- 2008 **Liquid Matter** (Lund, Sweden), “*On the Origin of the Remarkable Stability of Aqueous Foams Stabilised by Nano-Particles* “
- Eufoam** (Nordwick, Netherlands), “*On the Origin of the Remarkable Stability of Aqueous Foams Stabilised by Nano-Particles* “
- 2006 **European Fluid Mechanics Conference** (Stockholm, Sweden), “*Stick-slip motion of a contact line*”
- 2004 Journées de **physique statistique** (Paris, France), “*Distribution de l'angle de contact autour d'une goutte en écoulement*”
- Workshop** "Pattern Formation through instabilities in thin liquid films (Dresden, Germany), “*Probing the boundary conditions in the vicinity of a dynamic contact line*”
- American Physical Society-DFD** (Seattle, USA), “*Probing the boundary conditions in the vicinity of a dynamic contact line*”
- 2003 Journées de **physique statistique** (Paris, France), “*Qu'arrive-t-il lorsqu'une nappe Laser coupe une ligne de contact ?*”
- European Fluid Mechanics Conference** (Toulouse, France), “*Wetting hysteresis of a film flowing on an inclined plane*”
- European Coating Symposium** (Friburg, Switzerland), “*Hysteresis and distribution of contact angle around the perimeter of a dry patch left inside a flowing film*”
- 2002 Journées de **physique statistique** (Paris, France)

## Poster

- 2009 **Bubbles and Drops** (Thessalonik, Grèce), “*Génération of thin films: the importance of surface rheology*”
- 2007 **European Coating Symposium** (Paris, France), “*Advancing Contact Lines in presence of Colloids*”

## Invitation à des séminaires

---

- 2012 Saint-Gobain recherche (Saint-Denis)  
IPR (Rennes)
- 2011 MSC (Paris)
- 2010 ULB (Bruxelles)  
ENS (Lyon)

## **Principaux contrats de recherche obtenus**

---

2012 Contrat de recherche avec L'oreal porté par F. Restagno (participante au projet)

2012 ANR Jeune chercheur (porteuse)

2007 ANR « New Foam » (partenaire)

2007- Contrat CNES « Mousse humides en microgravité »