HAL
open science

Déformation d'interfaces complexes : des architectures savonneuses aux mousses de particules

Pauline Petit

To cite this version:

Pauline Petit. Déformation d'interfaces complexes : des architectures savonneuses aux mousses de particules. Science des matériaux [cond-mat.mtrl-sci]. Université Claude Bernard - Lyon I, 2014. Français. NNT : 2014LYO10205 . tel-01128958

HAL Id: tel-01128958

https://theses.hal.science/tel-01128958v1

Submitted on 10 Mar 2015

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

THÈSE DE L'UNIVERSITÉ DE LYON

Délivrée par

l'Université Claude Bernard Lyon 1

École Doctorale Matériaux de Lyon

DIPLÔME DE DOCTORAT
(Arrêté du 7 Août 2006)

Soutenue publiquement le 16 Octobre 2014 par

Pauline PETIT

Déformation d'interfaces complexes : des architectures savonneuses aux mousses de particules

---

Institut Lumière Matière

Directrice de thèse :

Anne-Laure BIANCE

Jury :

Catherine BARENTIN	Présidente du jury
Anne-Laure BIANCE	Directrice de thèse
Jean-Christophe GÉMINARD	Examinateur
Olivier PITOIS	Rapporteur
David QUÉRÉ	Examinateur
Emmanuelle RIO	Rapporteuse

Institut Lumière Matière
UMR5306 CNRS
Université Claude Bernard Lyon 1
Domaine Scientifique de La Doua
Bâtiment Kastler, 10 rue Ada Byron
69622 Villeurbanne CEDEX, France

Remerciements

Le travail réalisé pendant ces trois années de thèse n'a pas été solitaire. Je tiens donc ici à remercier toutes les personnes qui m'ont aidée ou encouragée.

Tout d'abord, je souhaite remercier Anne-Laure pour m'avoir confié ce sujet et conseillé dessus. Merci pour ta disponibilité, les discussions régulières, ton dynamisme et ton enthousiasme communicatifs, ta patience et ta confiance. Merci surtout de m'avoir autant appris et d'avoir permis que ces trois années soient aussi enrichissantes qu'agréables !

Merci aux autres membres du jury d'avoir accepté de juger mon travail de thèse. Je remercie particulièrement Olivier Pitois et Emmanuelle Rio qui ont lu et commenté mon manuscrit dans le faible délai que je leur ai laissé.

Je voudrais aussi bien sûr remercier Carole pour m'avoir permis de venir travailler à Graz pendant 3 mois. Merci pour tes encouragements et tes conseils face aux expériences et surtout ton optimisme devant les courbes que je te montrais !

Merci Isabelle C. et Jacopo de m'avoir fait découvrir le monde du numérique. Merci pour votre patience et vos multiples explications. Je remercie Marie pour sa large participation à l'étude de l'éclatement des films de savon et pour sa patience. J'ai beaucoup apprécié le temps passé à travailler ensemble. Merci Élise pour toutes les discussions téléphoniques sur les radeaux de particules. Elles ont toujours permis d'apporter de nouvelles idées. Merci Gilles et Hans pour toutes les expériences que vous avez conçues. Aucunes de celles présentées dans cette thèse n'auraient pu être réalisées sans vous.

Merci Isabelle J., Pierre-Henri et Martin de m'avoir autorisée à inclure dans ma thèse le travail que j'ai réalisé avec Lafarge. J'ai beaucoup apprécié de discuter du monde concret des matériaux de construction au milieu d'études plus fondamentales.

Merci Pierre-Alain, j'ai été ravie de travailler avec toi pendant ton stage. Merci Louise, j'ai passé de très bons moments en ta compagnie dans la salle de manip autrichienne. Merci pour ton soutien et toutes les discussions sur les radeaux de particules mais aussi sur l'opéra et divers autres sujets. Et pour rester à Graz, je remercie Diogo avec qui j'ai passé de très bons moments au labo et en dehors.

Je souhaite également remercier Oriane pour sa gentillesse, son soutien lors des baisses de motivation, les discussions sur les bulles... Merci également à tous les permanents de l'équipe : Catherine B. pour avoir supporté de longues discussions dans son bureau mais aussi pour celles que nous avons eues, Loïc pour m'avoir éclairée sur les granulaires, Agnès pour sa bonne humeur et son dynamisme, Cécile, Charlotte, Christelle M., Christophe P., Christophe Y., Fabio, François D., Hélène, Jean, Jean-Paul, Luc, Lydéric, Osvanny, Rémy, Ruben, Stella...

Merci également à tous les thésards et postdocs pour la bonne ambiance qui règne au labo : Baudouin, Henri et Isaac pour vos blagues et vos réponses à (presque ?) toutes mes questions, Nicolas pour ton excellente compagnie pendant ces trois années (ainsi que pour les rallonges, les pauses autour du thé...), Pascal pour toutes les discussions sur les granulaires humides, Alexandra, Félix et Loren pour avoir agréablement remplacé mes anciens co-bureaux partis un an

avant moi, Antoine, Catherine S., Alexis, Andrea, Baptiste, Choonyeop, Christelle DL., Elisa, Florence, François B., Igor, Joseph, Julien, Kerstin, Kirsten, Ludivine, Marie-Julie, Mélodie, Menka, Nicolas B., Ramon, Renaud, Richard, Rodney, Ronan, Sébastien, Simon, Vasilica, Xixi...

Je remercie aussi mes amis et les musiciens du Concert de l'Hostel Dieu pour m'avoir encouragée pendant toute cette thèse, et surtout pendant la rédaction. Merci pour vos gentilles attentions.

Enfin, merci Agnès pour avoir permis d'ajouter une petite touche artistique à cette thèse, ainsi qu'à mon frère et surtout mes parents pour leur soutien pendant toutes mes études.

Agnès Petit, 2014

Table des matières

I Écoulements dans les films de savon **15**

1 Architectures savonneuses **17**
1.1 Les mousses liquides . . . 18
1.2 Des interfaces complexes . . . 19
1.2.1 La tension interfaciale . . . 19
1.2.2 Des agents tensioactifs . . . 20
1.2.2.1 Tensioactifs solubles . . . 20
1.2.2.2 Tensioactifs insolubles . . . 20
1.2.3 Propriétés mécaniques des interfaces . . . 20
1.2.3.1 Pression de surface . . . 20
1.2.3.2 Élasticité et viscosité de surface . . . 21
1.3 Des films de savon plus ou moins fins . . . 24
1.3.1 Films qui sont créés . . . 24
1.3.1.1 Loi de Frankel . . . 24
1.3.1.2 Déviations à la loi de Frankel . . . 26
1.3.2 Films qui se drainent . . . 27
1.3.3 Films à l'équilibre . . . 28
1.3.4 Films qui cassent : loi de Culick . . . 28
1.4 Des architectures modèles . . . 30
1.4.1 Les bords de Plateau . . . 30
1.4.2 La fraction liquide . . . 31
1.4.3 Mousses de Kelvin et mousses désordonnées . . . 31
1.5 Des mousses qui vieillissent et qui s'écoulent . . . 33
1.5.1 Vieillissement d'une mousse . . . 33
1.5.1.1 Mûrissement . . . 33
1.5.1.2 Coalescence . . . 34
1.5.1.3 Réarrangements topologiques . . . 34
1.5.1.4 Drainage gravitaire . . . 35
1.5.2 Rhéologie . . . 35
1.6 Quelques nombres sans dimension . . . 36
1.7 Conclusion . . . 37

2 Réarrangements topologiques de type T1 **39**
2.1 Introduction . . . 40
2.1.1 Géométries du T1 en 3D . . . 40
2.1.1.1 Architectures d'équilibre dans un cadre cubique . . . 40
2.1.1.2 Réarrangements T1 . . . 41
2.1.2 Réarrangements T1 et propriétés de la mousse . . . 43

2.1.2.1 Rhéologie gouvernée par les événements T1 43
2.1.2.2 Déstabilisation d'une mousse par réarrangements T1 44
2.2 Expériences 45
2.2.1 Cadre à T1 45
2.2.1.1 Montage expérimental 45
2.2.1.2 Description géométrique du réseau de films 46
2.2.2 Mesure des champs de vitesse par suivi de particules 47
2.2.3 Mesure d'épaisseur 47
2.2.3.1 Mesure par absorption 47
2.2.3.2 Mesure par interférométrie 48
2.2.3.3 Validation de la mesure d'épaisseur 49
2.2.4 Solutions savonneuses 49
2.3 Mécanisme de formation du nouveau film 50
2.3.1 Résultats expérimentaux 50
2.3.2 Deux mécanismes possibles : analyse dimensionnelle 52
2.3.3 Tirage : cas du liquide extrait des bords de Plateau 54
2.3.3.1 Approximation d'un écoulement stationnaire et d'une taille finie de film 55
2.3.3.2 Forme du bord de Plateau et rayon de courbure hors équilibre . 55
2.3.4 Élongation du film 56
2.3.4.1 Auto-similarité de l'épaisseur du film 56
2.3.4.2 Forme des profils d'épaisseur : effets instationnaires 58
2.4 Temps de relaxation du réarrangement T1 62
2.4.1 Dynamique du T1 : état de l'art 63
2.4.1.1 Modèle de Durand et Stone 63
2.4.1.2 Autres modèles 65
2.4.2 Résultats expérimentaux concernant la dynamique 65
2.4.2.1 Interfaces mobiles 66
2.4.2.2 Interfaces rigides 68
2.4.3 Un modèle moins générique 69
2.4.3.1 Force motrice 69
2.4.3.2 Dissipations 71
2.4.3.3 Effets négligées 72
2.4.3.4 Combinaison des deux mécanismes 74
2.4.4 Oscillations 78
2.5 Importance de la géométrie : cadre parallélépipédique 78
2.5.1 Description du réarrangement 78
2.5.2 Dézippage 79
2.5.3 Oscillations 80
2.5.4 Écoulement dans les bords de Plateau 82
2.6 Discussion sur la rupture d'un film du réseau 83
2.7 Conclusion 84

3 Rupture d'un film liquide suspendu 87
3.1 Éclatement de lames liquides 88
3.1.1 Instabilités dans le film de Taylor-Culick 88
3.1.2 Déviations à la loi de Taylor-Culick 89
3.1.3 Effet des tensioactifs 89

3.1.3.1 Expériences de McEntee et Mysels [1969] . . . 89
3.1.3.2 Modèle de Frankel et Mysels [1969] . . . 90
3.2 Expériences . . . 95
3.2.1 Montage . . . 95
3.2.2 Mécanisme en plusieurs étapes . . . 97
3.2.3 Premier régime : Ouverture élastique du film . . . 98
3.2.3.1 Vitesse d'ouverture initiale . . . 98
3.2.3.2 Fin du premier régime : apparition des plis . . . 99
3.2.3.3 Estimation de l'élasticité . . . 100
3.2.4 Régime de plis . . . 102
3.2.4.1 Hypothèses sur l'origine des plis . . . 102
3.2.4.2 Conséquences sur la dynamique . . . 103
3.2.4.3 Caractéristiques des plis . . . 103
3.3 Conclusion . . . 104

II Vers des mousses chargées en particules 105

4 Radeaux de particules 107
4.1 Introduction générale . . . 109
4.1.1 Des matériaux triphasiques : les mousses stabilisées par des particules . . 109
4.1.2 Des objets à armure : les gouttes enrobées . . . 109
4.1.3 Particules aux interfaces . . . 111
4.1.4 Des particules variées . . . 112
4.1.5 Une interface liquide recouverte de particules : modèle de granulaire 2D . 113
4.2 Propriétés mécaniques de radeaux de particules . . . 114
4.2.1 Définitions et expériences . . . 114
4.2.1.1 Préparation et caractérisation des particules . . . 114
4.2.1.2 Montage expérimental . . . 116
4.2.2 Structure des radeaux de particules pendant leur compression . . . 116
4.2.2.1 Description du radeau pendant sa compression . . . 116
4.2.2.2 Longueur d'onde des rides . . . 119
4.2.3 Mélanges bidisperses . . . 122
4.2.3.1 Fraction surfacique . . . 122
4.2.3.2 Rides . . . 124
4.2.3.3 Modèle de transition . . . 126
4.2.4 Propriétés mécaniques et aspect granulaire du radeau de particules . . . 127
4.2.4.1 Différentes méthodes pour mesurer de la pression de surface . . 127
4.2.4.2 Une mesure avec un élastique tendu . . . 128
4.2.4.3 Cycles de compression . . . 129
4.2.4.4 Effet Janssen . . . 134
4.3 Granulaires humides 2D . . . 139
4.3.1 Expérience . . . 139
4.3.1.1 Construction du radeau . . . 139
4.3.1.2 Répartition de l'huile déposée . . . 142
4.3.1.3 Observation des différents comportements . . . 144
4.3.1.4 Mesure de la pression de surface . . . 147
4.3.2 Radeau sec *vs* radeau humide . . . 147
4.3.3 Flambage du radeau . . . 149

4.3.3.1 Longueur d'onde . . . 149
4.3.3.2 Seuil de flambage . . . 149
4.3.4 Fracturation du radeau . . . 150
4.3.4.1 Résultats expérimentaux . . . 150
4.3.4.2 Essai brésilien . . . 151
4.3.4.3 Dynamique de fracturation . . . 152
4.4 Conclusion . . . 153

5 Génération et stabilité de bulles de ciment 155
5.1 Introduction . . . 156
5.2 Protocole expérimental . . . 158
5.2.1 Système modèle et système cimentaire . . . 158
5.2.2 Formation de la bulle . . . 160
5.3 Système modèle . . . 162
5.3.1 Choix du tensioactif . . . 162
5.3.2 Concentration en tensioactif . . . 162
5.3.3 Dynamique d'adsorption des particules . . . 164
5.4 Bulles de ciment . . . 165
5.4.1 Différentes particules . . . 166
5.4.2 Choix du tensioactif . . . 166
5.4.3 Concentration en SDS . . . 166
5.4.4 Mouillabilité . . . 167
5.4.5 Observation de la microstructure . . . 169
5.5 Conclusion . . . 170

A Mesures de l'épaisseur du film liquide 175
A.1 Mesures par absorption . . . 175
A.2 Mesures par interférométrie . . . 176

B Billes de verre 179
B.1 Préparation des billes de verre . . . 179
B.2 Distribution de taille des particules . . . 179

C Mesure de la force avec l'élastique 181
C.1 Préparation de l'élastique . . . 181
C.2 Déformation du fil extensible sous l'effet d'une force linéique . . . 181
C.2.1 Calibration de l'élastique . . . 181
C.2.2 Équations de déformation . . . 183
C.2.3 Calcul d'incertitude . . . 185

Introduction générale

Lorsque du liquide ruisselle le long d'une paroi solide, il s'écoule plus lentement que dans un jet car il a une vitesse nulle au niveau de la surface. De même, si un volume de liquide suffisamment faible est confiné entre des interfaces liquide/gaz, ses propriétés dépendent de phénomènes ayant lieu au contact de l'air. Cette condition hydrodynamique est présente dans différents objets tels que les gouttes, les bulles, ou à plus grande échelle les émulsions (mélanges de deux liquides non miscibles, dont l'un formant des gouttes) et les mousses (assemblées de bulles). L'étude des interfaces liquide/gaz, et leurs conséquences sur l'écoulement sous-jacent, peut être complexe en raison du confinement de molécules à l'interface qui en modifient les propriétés mécaniques. Ces molécules peuvent s'écouler comme dans un liquide 2D, ou bien se figer comme dans un solide bidimensionnel. Certaines interfaces ont également des propriétés intermédiaires dites visco-élastiques. Ainsi, selon la composition physico-chimique du liquide, ces objets possédant de grandes aires interfaciales se comporteront différemment.

Dans cette étude, nous nous intéressons tout particulièrement aux mousses, comportant des films liquides ayant des épaisseurs de l'ordre de 100 nm et donc une surface spécifique de plusieurs milliers de mètres carrés par litre. Les écoulements dans les films, et donc le comportement de ce matériau, sont alors très dépendants des propriétés de ses interfaces. Par conséquent, la mousse vieillira et se déformera différemment selon la catégorie d'espèces physico-chimiques qu'elle possède à ses interfaces. Par exemple, une mousse comportant des particules à ses interfaces est beaucoup plus stable qu'une mousse comportant des molécules savonneuses, mais elle est plus difficile à créer. On peut également citer les mousses formées avec des acides gras, qui sont plus stables que des mousses formées avec du produit vaisselle, mais qui s'écoulent plus lentement.

Dans un premier temps, nous nous sommes attachés à décrire des écoulements qui ont lieu dans les films liquides d'une mousse macroscopique, mais à une échelle locale. Deux événements antagonistes sont étudiés : la création d'un film de savon, pouvant avoir lieu suite au mouvement des bulles les unes par rapport aux autres, et la rupture d'un film de savon, pouvant avoir diverses origines telles que des instabilités ou des écoulements. Tandis que l'interface est étirée dans le premier cas, elles se retrouve comprimée dans le second. Les deux situations considérées concernent les échelles de temps les plus rapides dans la vie d'une mousse. Nous montrerons qu'à ces grandes vitesses de déformation de l'interface, l'écoulement et donc la dynamique globale de ces événements, qui peut varier de plusieurs ordres de grandeur, sont régis par les propriétés physico-chimiques des interfaces liquide/gaz.

Dans cette première partie, nous présenterons des éléments bibliographiques sur la structure et la vie d'une mousse. Nous nous intéresserons ensuite à la création d'un film liquide lors de réarrangements entre bulles impliqués dans le comportement macroscopique d'une mousse, qu'il s'agisse de son écoulement ou de sa stabilité. En particulier, l'étude concerne l'importance des propriétés physico-chimiques pour le mécanisme de formation du film et son influence sur l'échelle de temps mise en jeu. Nous verrons également que la géométrie du réarrangement est

un paramètre crucial pour comprendre le rôle de ces événements dans la vie d'une mousse. Enfin, des expériences seront présentées sur la rupture d'un film de savon comportant des interfaces aux propriétés visco-élastiques. Des comportements inattendus sont alors observés, en particulier l'apparition de rides ou de fractures dans le film liquide.

Dans une deuxième partie, nous avons voulu décrire les propriétés mécaniques des interfaces chargées en particules. Nous avons tout d'abord étudié une interface modèle, constituée de grains placés à la surface d'une cuve remplie d'eau. Cette surface a alors les propriétés d'un granulaire 2D, à l'origine de la résistance remarquable de cette "membrane" à la déformation. Nous proposons alors d'aller plus loin et de modifier l'interface en ajoutant une interaction entre les grains par le moyen de ponts capillaires.

Afin de profiter de ces propriétés mécaniques particulières pour optimiser le comportement de la mousse, cette interface doit être générée. En utilisant les propriétés physico-chimiques des solutions et des interfaces savonneuses, il est possible de former des bulles ultra-stables. Nous verrons alors comment le mécanisme étudié appliqué à des particules de ciment permet de créer des bulles solides, nécessaires ensuite à la fabrication d'une mousse cimentaire.

Première partie

Écoulements dans les films de savon

Chapitre 1

Architectures savonneuses

Sommaire

1.1 Les mousses liquides 18
1.2 Des interfaces complexes 19
1.2.1 La tension interfaciale 19
1.2.2 Des agents tensioactifs 20
1.2.3 Propriétés mécaniques des interfaces 20
1.3 Des films de savon plus ou moins fins 24
1.3.1 Films qui sont créés 24
1.3.2 Films qui se drainent 27
1.3.3 Films à l'équilibre 28
1.3.4 Films qui cassent : loi de Culick 28
1.4 Des architectures modèles 30
1.4.1 Les bords de Plateau 30
1.4.2 La fraction liquide 31
1.4.3 Mousses de Kelvin et mousses désordonnées 31
1.5 Des mousses qui vieillissent et qui s'écoulent 33
1.5.1 Vieillissement d'une mousse 33
1.5.2 Rhéologie 35
1.6 Quelques nombres sans dimension 36
1.7 Conclusion 37

Lorsque l'on retire un anneau d'un récipient rempli d'eau savonneuse, du liquide est entrainé formant une fine lame plane appelée film de savon. Il est alors amusant de souffler dessus pour obtenir une bulle de savon sphérique qui s'envole puis éclate au bout d'un certain temps. De la même façon, des réseaux de films d'architectures variables peuvent être créés en retirant par exemple des cadres cubiques, tetraédriques ou encore octaédriques de la solution. Ces géométries ont d'abord été étudiées par Plateau (1873), et "ont excité l'admiration de toutes les personnes à qui [il] les [a] fait voir". En effet, elles sont "d'une régularité parfaite, leurs arêtes liquides ont une finesse extrême, et leurs lames étalent après quelque temps les plus riches couleurs". Plus généralement, ces propriétés sont observées dans les mousses liquides rencontrées tous les jours, par exemple en faisant la vaisselle. Dans ce chapitre d'introduction, nous nous attacherons à décrire ces matériaux si particuliers mais cependant si courants.

1.1 Les mousses liquides

Les mousses liquides sont des systèmes diphasiques dans lesquels du gaz est enfermé dans du liquide (figure 1.1). Elles sont donc légères et possèdent une large interface liquide/gaz pouvant atteindre plusieurs milliers de mètres carrés par litre (Cantat *et al.*, 2010). Elles sont donc largement utilisées dans l'industrie agroalimentaire pour augmenter la saveur des aliments et modifier leur texture, ou encore dans les industries pharmaceutique et cosmétique pour augmenter la surface d'échange avec des produits actifs.

Une mousse tend à diminuer son aire interfaciale au cours du temps, jusqu'à disparaître, ce qui peut être néfaste pour certaines applications. Par exemple, des bétons moussés, permettant d'améliorer l'isolation thermique des bâtiments, sont fabriqués par solidification d'une mousse liquide qui doit subsister jusqu'à la prise. Cependant, dans d'autres applications comme la détergence, les produits utilisés ont souvent des propriétés moussantes, ce qui est inutile voire néfaste pour leur utilisation. En effet, la mousse peut accélérer le vieillissement des appareils, et des agents antimoussants sont ajoutés pour contrôler la formation de mousse. Il est donc important de pouvoir contrôler leur stabilité.

D'un point de vue mécanique, les mousses peuvent se comporter comme des solides, ce qui est observé pour la crème chantilly posée sur une coupe de glace, ou bien comme un liquide, lorsqu'elles s'écoulent dans le but de récupérer le pétrole d'un puits.

Ces propriétés et utilisations s'expliquent par la présence d'interfaces complexes ainsi que par le confinement du liquide et du gaz, ce que nous allons maintenant détailler.

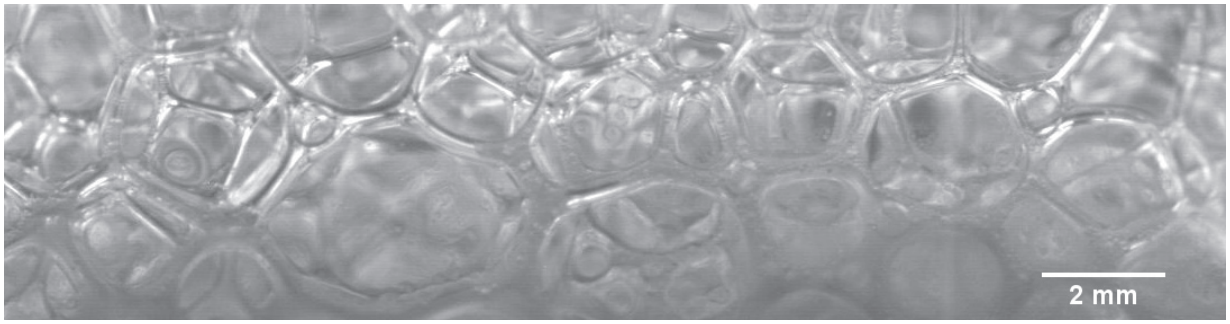


Fig. 1.1 – Photo d'une mousse.

1.2 Des interfaces complexes

1.2.1 La tension interfaciale

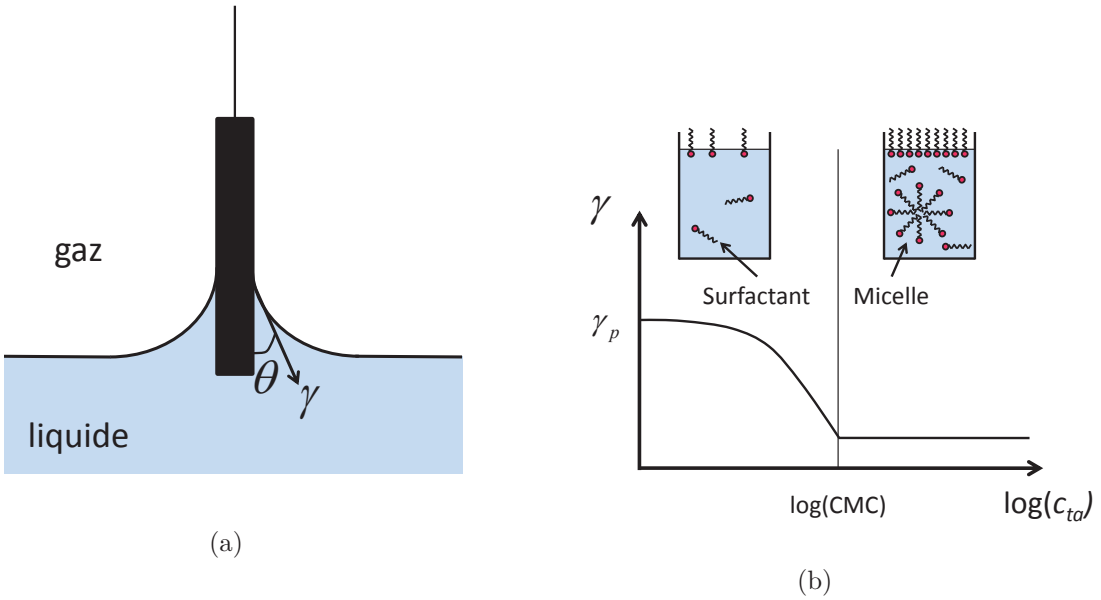
Lorsqu'une molécule de liquide se retrouve à l'interface liquide/gaz, elle perd la moitié de ses interactions cohésives et se situe donc dans un état énergétique moins favorable. Créer une interface liquide/gaz d'aire A coûte donc une énergie γA, ce qui définit la tension de surface γ. Elle représente donc une énergie par unité de surface (J.m^{-2}), mais aussi une force par unité de longueur (N.m^{-1}).

Par exemple, lorsqu'une plaque est plongée dans une solution (figure 1.2(a)), la force exercée dessus est due à la tension de surface, et vaut $\gamma p \cos\theta$. p représente le périmètre de la ligne d'intersection entre les interfaces plaque/gaz, plaque/liquide et liquide/gaz appelée ligne triple. θ est l'angle auquel l'interface liquide/gaz croise la surface solide, appelé angle de contact. Ainsi, la mesure de la force exercée sur la plaque au moment où le liquide se détache vaut γp, l'angle θ étant alors nul. La tension de surface peut en être déduite par la méthode dite de Wilhelmy.

Lorsqu'une interface courbée est traversée, une différence de pression ΔP est engendrée, reliée à la tension de surface par la loi de Laplace :

$$\Delta P = \gamma C \qquad \text{avec} \qquad C = \frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \tag{1.1}$$

où C, R_1 et R_2 sont respectivement la courbure et les rayons de courbure de l'interface. Le liquide présent à l'intérieur d'une goutte est alors en surpression.



(a) (b)

Fig. 1.2 – (a) Force de tension de surface sur une plaque plongée dans le liquide (plaque de Wilhelmy). (b) Tension de surface en fonction de $\log c_{ta}$ avec c_{ta} la concentration volumique en tensioactifs. γ_p est la tension de surface du liquide pur et CMC est la concentration micellaire critique.

1.2.2 Des agents tensioactifs

Afin de stabiliser les interfaces liquide/gaz, des agents tensioactifs peuvent être ajoutés. Ils permettent principalement de diminuer l'énergie interfaciale par la réduction de la tension de surface. Nous distinguerons les tensioactifs solubles dans le liquide des tensioactifs restant en surface donc insolubles.

1.2.2.1 Tensioactifs solubles

Dans un premier cas, les tensioactifs peuvent être solubles dans l'eau. Il s'agit principalement de molécules de faible masse moléculaire qui sont amphiphiles. Elles possèdent une tête hydrophile et une chaîne hydrophobe, et s'adsorbent à l'interface. Les tensioactifs sont dit anioniques, cationiques, ou neutres selon la charge de la tête polaire, ou amphotères si celle-ci varie avec le pH. Quand la concentration en tensioactifs augmente, la tension de surface décroit jusqu'à la saturation de l'interface par les particules amphiphiles. Au-dessus de cette concentration, la tension de surface reste constante (figure 1.2(b)). Comme la dispersion des tensioactifs dans l'eau implique un coût énergétique dû à la présence des chaînes hydrophobes, les molécules forment des agrégats sphériques appelés micelles au-delà d'une concentration critique. Cette concentration est nommée concentration micellaire critique, notée ici CMC.

1.2.2.2 Tensioactifs insolubles

Les tensioactifs peuvent également être des polymères comportant des parties hydrophiles et hydrophobes. Ces molécules ont des dynamiques d'adsorption et de réarrangement à l'interface plus lentes que les molécules de faible masse moléculaire, ce qui permet de varier les propriétés interfaciales que nous allons définir. Les mousses peuvent aussi être stabilisées par des particules solides, à condition de contrôler l'angle de contact de leur surface, ce qui sera détaillé dans le chapitre 5.

1.2.3 Propriétés mécaniques des interfaces

1.2.3.1 Pression de surface

Une interface chargée en molécules amphiphiles peut être considérée comme un milieu bidimensionnel. Ainsi, la pression de surface Π est définie par $-\partial F_{\text{film}}/\partial A$ de façon analogue à la pression 3D, où F_{film} est l'énergie libre du film de tensioactifs (Cabane et Hénon, 2003). Cette énergie est la différence entre l'énergie libre des interfaces recouvertes d'une monocouche de tensioactif F_{ta} et d'une interface pure F_0, d'où $F_{\text{film}} = F_{\text{ta}} - F_0 = (\gamma - \gamma_0)A$. Ici, γ et γ_0 sont respectivement les tensions des interfaces recouvertes de tensioactifs et des interfaces pures. Ainsi, une pression de surface Π peut être définie :

$$\Pi = \gamma_0 - \gamma \tag{1.2}$$

Une relation entre la tension de surface et la quantité de tensioactifs en solution doit être déterminée pour exprimer la pression de surface. Dans le cas de tensioactifs solubles, en-dessous de la CMC, l'isotherme d'adsorption de Gibbs relie la tension de surface aux concentrations en tensioactifs dans le volume c et en surface Γ, pour des solutions idéales sans interaction :

$$d\gamma = -\Gamma \mathrm{d}\mu = -\Gamma k_B T \mathrm{d}(\ln c) \tag{1.3}$$

où k_B est la constante de Boltzmann et T la température. Afin de déterminer une relation directe entre la concentration surfacique et la tension de surface, il est nécessaire de faire des hypothèses sur les échanges de tensioactifs entre le volume et l'interface. Un exemple de ce type de relation est donnée par le modèle de Langmuir, qui exprime simplement la cinétique d'adsorption et de désorption des tensioactifs à l'interface, respectivement de coefficients k_a et k_d. En négligeant les interactions entre les molécules, et en supposant que la concentration en volume près de l'interface est la même que loin de l'interface (Langevin, 2014), on en déduit :

$$\frac{\mathrm{d}\Gamma}{\mathrm{d}t} = k_a c \left(1 - \frac{\Gamma}{\Gamma_\infty}\right) - k_d \frac{\Gamma}{\Gamma_\infty} \tag{1.4}$$

avec Γ_∞ la concentration surfacique de saturation. À l'équilibre, Γ est constant, d'où :

$$\frac{k_a c}{k_d} = \frac{\Gamma/\Gamma_\infty}{1 - \Gamma/\Gamma_\infty} \tag{1.5}$$

Ainsi, en combinant les équations 1.3 et 1.5, l'équation d'état de l'interface est obtenue entre la pression de surface Π et la concentration surfacique Γ :

$$\Pi = \gamma_0 - \gamma = k_B T \Gamma_\infty \ln\left(\frac{\Gamma_\infty}{\Gamma_\infty - \Gamma}\right) \tag{1.6}$$

La pression et la tension de surface sont donc déterminées, à l'équilibre, par la concentration de la solution en tensioactifs et ses propriétés d'échange avec l'interface.

1.2.3.2 Élasticité et viscosité de surface

La présence de tensioactifs à l'interface en modifie les propriétés mécaniques. Lorsque l'interface est déformée, elle est généralement en même temps dilatée/comprimée et cisaillée (figure

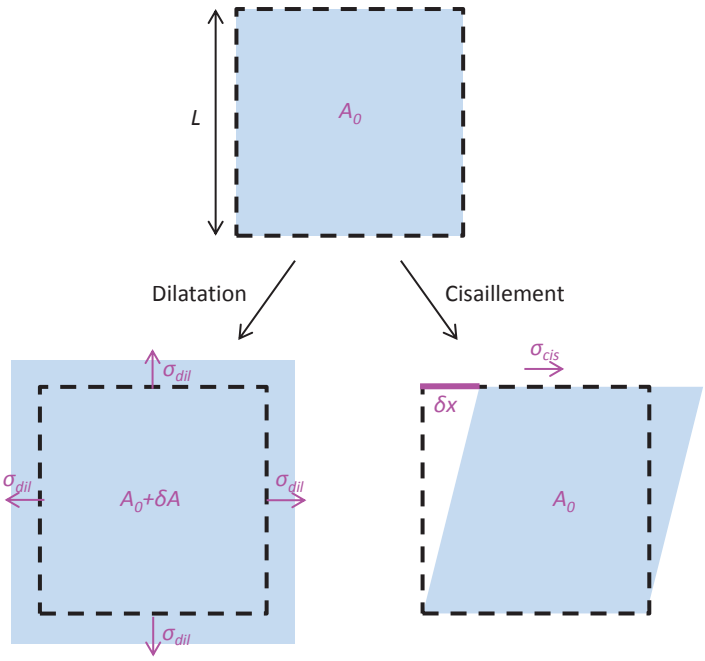


Fig. 1.3 – Déformation d'une interface d'aire A_0 en dilatation et en cisaillement.

1.3). Nous allons dans la suite séparer les deux types de déformation.

(a) Dilatation/compression

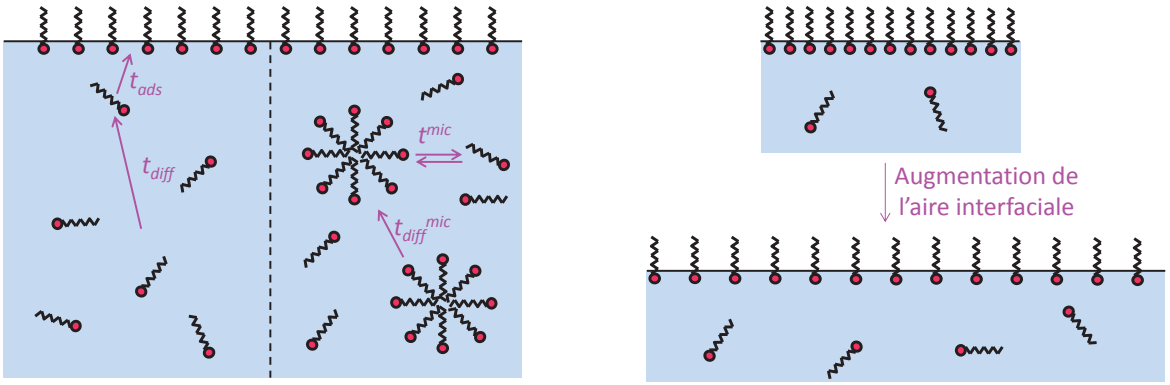
Dans le cas d'une dilatation rapide de l'interface d'aire initiale A_0, les molécules amphiphiles situées en volume ne s'adsorbent pas immédiatement, pour différentes raisons (figure 1.4.(a)) :

- Les tensioactifs mettent un temps de l'ordre de $t_{\text{diff}} = h^2/D$ à diffuser du volume vers l'interface, avec h la longueur d'une zone de déplétion et D le coefficient de diffusion. Pour des tensioactifs usuels de faible masse moléculaire, D est de l'ordre de $10^{-10}\,\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$, et h de l'ordre de $1\,\mu$m (Cantat *et al.*, 2010), d'où un temps caractéristique d'adsorption de 10 ms.
- Lorsque les tensioactifs arrivent à l'interface, ils doivent franchir une barrière énergétique due aux forces électrostatiques ou stériques pour s'adsorber. Cette étape peut être reliée à une cinétique t_{ads}.
- Au-delà de la CMC, il faut également prendre en compte le temps caractéristique de diffusion des micelles $t_{\text{diff}}^{\text{mic}}$ et le temps d'échange entre une micelle et une molécule seule t^{mic}.

Ainsi, quand l'interface est brusquement dilatée ou comprimée, la concentration surfacique en tensioactifs diminue ou augmente (figure 1.4(b)). Par analogie à la rhéologie 3D, on définit une contrainte de surface de dilatation/compression σ_{dil}, de même dimension que la tension de surface, et une déformation $\epsilon_{\text{dil}} = \delta A/A_0$. Dans le cas d'interfaces purement élastiques, il en résulte une élasticité dilatationnelle de surface E_{dil} :

$$\sigma_{\text{dil}} = E_{\text{dil}}\epsilon_{\text{dil}} \tag{1.7}$$

Pour une monocouche de tensioactifs insolubles, la contrainte nécessaire à la dilatation ou à la compression est égale à la différence de tension de surface entre les deux états, et le module élastique est alors égal au module de Gibbs-Marangoni E_{GM} :



(a) (b)

Fig. 1.4 – (a) Différents temps caractéristiques à l'origine de l'adsorption des tensioactifs à l'interface. (b) Augmentation de l'aire de l'interface plus rapide que le temps d'adsorption des tensioactifs.

$$E_{GM} = \frac{\mathrm{d}\gamma}{\mathrm{d}\ln A} \tag{1.8}$$

L'élasticité de surface caractérise donc une tension de surface dynamique due à la variation d'aire de l'interface.

Il est possible de définir de la même façon une viscosité dilatationnelle de surface μ_{dil} pour une interface purement visqueuse et newtonienne :

$$\sigma_{\mathrm{dil}} = \mu_{\mathrm{dil}}\dot{\epsilon}_{\mathrm{dil}} \tag{1.9}$$

Cependant, dans le cas de tensioactifs solubles, il faut tenir compte de la dynamique des tensioactifs entre l'interface et le volume. La réponse de l'interface dépend alors de l'échelle de temps de la sollicitation : l'interface est dite non-newtonienne. Par un modèle viscoélastique tel que celui de Kelvin-Voigt, il est possible d'introduire un module complexe de dilatation de surface E^*_{dil}, dépendant de la fréquence d'excitation ω, tel que $\sigma^*_{\mathrm{dil}} = E^*_{\mathrm{dil}}\epsilon^*_{\mathrm{dil}}$:

$$E^*_{\mathrm{dil}}(\omega) = E'(\omega) + iE''(\omega) \tag{1.10}$$

où la partie réelle E' est le module élastique en phase avec la déformation, et le module $E'' = \omega\mu_{\mathrm{dil}}$ le module de perte en opposition de phase. Ces propriétés sont dues aux interactions entre les molécules amphiphiles et à la dynamique d'adsorption/désorption des tensioactifs prises en compte dans certains modèles tels que celui de van den Tempel pour estimer le module complexe (Cantat *et al.*, 2010). Ces propriétés interfaciales sont généralement mesurées dans un régime de faibles déformations, en faisant osciller l'aire de la surface d'une goutte. La forme de la goutte permet alors d'accéder à sa tension de surface dynamique, et donc aux modules élastiques et visqueux de l'interface.

(b) Dilatation inhomogène et effet Marangoni

Parfois, l'interface est dilatée de façon inhomogène, sans que les tensioactifs en solution n'aient le temps de s'adsorber à l'interface. Dans ce cas, la concentration interfaciale en molécules amphiphiles n'est pas constante à la surface, et des gradients de tension de surface apparaissent. Une force dite de Marangoni F_{Ma} en résulte, et vaut, suivant une coordonnée x (Langevin, 2014) :

$$F_{\mathrm{Ma},x} = \frac{\partial\gamma}{\partial x} \tag{1.11}$$

Cette force est analogue à un gradient de pression en volume. Elle peut également être considérée comme une force de rappel élastique (Cantat *et al.*, 2010). Quand l'élasticité augmente, cette force est plus importante, et l'interface est plus résistante même aux petites déformations. Cette variation de tension de surface induit également un écoulement du liquide situé dans le volume sous l'interface, permettant d'alimenter celle-ci en tensioactifs. Ce couplage entre l'interface et le volume est appelé effet Marangoni.

(c) Cisaillement

De façon analogue à la dilatation, une élasticité et une viscosité de cisaillement de surface peuvent être définis. Dans ce cas, la déformation vaut $\epsilon_{\mathrm{cis}} = \delta x/L$ (figure 1.3) et la contrainte est reliée à l'élasticité et à la viscosité de surface par :

$$\sigma_{\text{cis}} = E_{\text{cis}}\epsilon_{\text{cis}} + \mu_{\text{cis}}\dot{\epsilon}_{\text{cis}} \tag{1.12}$$

Comme dans le cas de la dilatation, la réponse de l'interface dépend de la fréquence de sollicitation, et un module complexe $G^*_{\text{cis}}(\omega) = G'(\omega) + iG''(\omega)$ peut être défini. Cependant, à la différence du cas précédent, il n'y a pas de changement d'aire interfaciale, donc la concentration surfacique en tensioactifs n'est pas affectée par la déformation. Seules les interactions entre les particules sont à l'origine des propriétés élastiques et visqueuses de l'interface.

Pour des tensioactifs solubles, l'élasticité en cisaillement est nulle, et la viscosité interfaciale est plus faible de deux ordres de grandeurs par rapport à la viscosité en dilatation/compression (Cantat *et al.*, 2010). Il est donc généralement raisonnable de négliger les propriétés interfaciales en cisaillement, dès lors que des modifications (même petites) d'aire interfaciale sont présentes.

Pour conclure, les déformations rapides de structures savonneuses sollicitent les interfaces à des fréquences auxquelles les tensions de surface n'ont pas le temps de s'équilibrer, ce qui procure des propriétés mécaniques complexes à l'interface.

(d) Interfaces mobiles ou rigides

Ces propriétés mécaniques d'interfaces permettent de définir deux comportements limites. Dans le cas où la viscosité et l'élasticité interfaciales sont faibles, les interfaces sont aisément déformables ou en écoulement : elles sont dites mobiles. Il s'agit généralement d'interfaces stabilisées par des tensioactifs de faible masse moléculaire, solubles en solution aqueuse.

Dans le cas contraire, la viscosité ou l'élasticité interfaciales sont grandes, et les interfaces peuvent être rigides, car la condition aux limites y est une vitesse de fluide nulle. Il peut s'agir de molécules de grande masse moléculaire comme les protéines. Il est aussi possible d'utiliser des molécules non solubles, mélangées avec des molécules solubles pour les mettre en solution. Les dynamiques d'échange avec l'interface sont alors très lentes.

Varier les propriétés mécaniques des interfaces en modifiant le tensioactif utilisé permet de changer les conditions hydrodynamiques aux interfaces liquide/gaz. Il en résulte différents comportements, observables aux différentes échelles de la mousse, allant du film liquide à la mousse macroscopique.

1.3 Des films de savon plus ou moins fins

Nous présentons ici la création et le vieillissement d'un film liquide isolé, afin de mieux comprendre ensuite son comportement au sein d'une mousse.

1.3.1 Films qui sont créés

1.3.1.1 Loi de Frankel

Lorsqu'une plaque solide est retirée d'un bain de liquide à vitesse constante, elle entraîne un film dont l'épaisseur est exprimée par la loi de Landau Levich Derjaguin, dans certaines gammes de vitesse (de Gennes *et al.*, 2004). En s'inspirant de cette théorie, Frankel (Mysels et Frankel, 1978) a pu estimer l'épaisseur d'un film de savon tiré à partir d'une solution de tensioactifs : un film stationnaire est tiré à la vitesse V, et est relié au ménisque statique d'équilibre par un

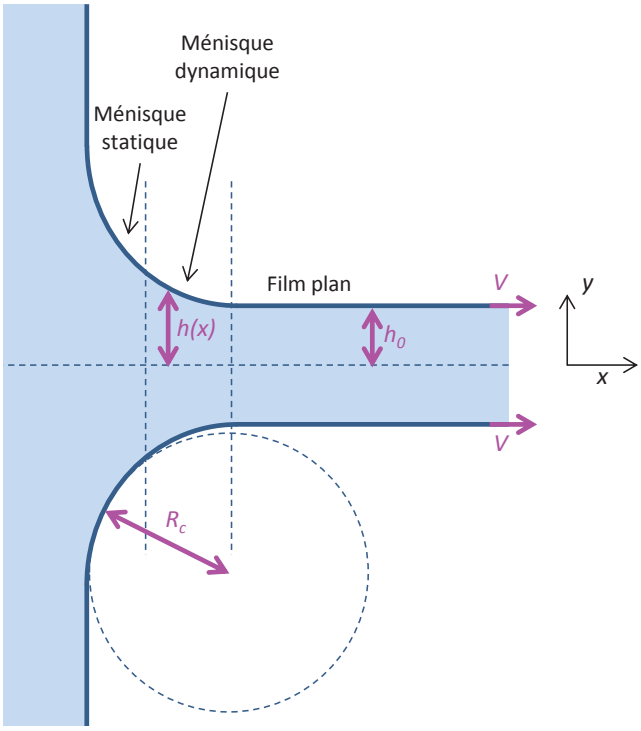


Fig. 1.5 – Schéma d'un film liquide tiré à vitesse constante, et des notations utilisées pour le calcul de Frankel.

ménisque dynamique, dont l'épaisseur vaut $2h(x)$ (figure 1.5). Afin de résoudre le problème, plusieurs hypothèses sont réalisées :

- le système est quasi-stationnaire ;
- les interfaces sont rigides, et la vitesse du liquide à l'interface est supposée égale à la vitesse de tirage V ;
- le film est horizontal, donc la gravité est négligée ;
- la variation d'épaisseur est faible dans le ménisque dynamique, ce qui permet d'y utiliser l'approximation de lubrification.

Le problème est résolu dans un demi-film. Ainsi, dans le ménisque dynamique, l'équation de Stokes relie la pression à la vitesse du fluide par :

$$\eta \frac{\mathrm{d}^2 u}{\mathrm{d}y^2} = \frac{\mathrm{d}p}{\mathrm{d}x} \tag{1.13}$$

avec η la viscosité de volume, et p la pression à la coordonnée x :

$$p(x) = P_0 - \gamma \frac{\mathrm{d}^2 h}{\mathrm{d}x^2} \tag{1.14}$$

puisque $\mathrm{d}^2h/\mathrm{d}x^2$ correspond à la courbure de l'interface dans l'hypothèse des faibles pentes. Par intégration de l'équation 1.13, avec la condition limite à l'interface $u(y = h(x)) = V$ et la condition de symétrie $\frac{\mathrm{d}u}{\mathrm{d}y}(y = 0) = 0$, le profil de vitesse s'écrit :

$$u(y) = \frac{\gamma}{2\eta}\frac{\mathrm{d}^3 h}{\mathrm{d}x^3}(x)(h^2(x) - y^2) + V \tag{1.15}$$

Le débit dans le ménisque dynamique est alors donné par :

$$q_{\text{dynamique}} = \int_0^{h(x)} u(y)dy = \frac{\gamma}{3\eta}\frac{\mathrm{d}^3 h}{\mathrm{d}x^3}(x)h^3(x) + Vh(x) \tag{1.16}$$

Dans le demi-film stationnaire, supposé plan et d'épaisseur h_0, le débit est donné par :

$$q_{\text{film}} = Vh_0 \tag{1.17}$$

Par conservation du débit, l'équation du ménisque dynamique est obtenue :

$$\frac{\gamma}{3\eta}\frac{\mathrm{d}^3 h}{\mathrm{d}x^3}(x)h^3(x) = V(h_0 - h(x)) \tag{1.18}$$

Cette équation est adimensionnée par $H = h/h_0$ et $X = xCa^{1/3}/h_0$, avec $Ca = \frac{\eta V}{\gamma}$ le nombre capillaire. La forme du ménisque est donnée par :

$$\frac{\mathrm{d}^3 H}{\mathrm{d}X^3} = 3\frac{1-H}{H^3} \tag{1.19}$$

Les conditions nécessaires à l'intégration numérique de cette équation sont telles que l'épaisseur entraînée est constante égale à h_0, et que la courbure du film plan créé est nulle : $H(X \to +\infty) = 1$, $\frac{\mathrm{d}H}{\mathrm{d}X}(X \to +\infty) = 0$ et $\frac{\mathrm{d}^2 H}{\mathrm{d}X^2}(X \to +\infty) = 0$. Le profil d'épaisseur obtenu tend vers une courbure constante 1.34 quand l'épaisseur du film augmente, pour $H \approx 10$ (Seiwert, 2010). Afin d'en déduire l'épaisseur du demi-film, le ménisque dynamique est raccordé pour ses grandes épaisseurs au ménisque statique par l'égalité des courbure :

$$\frac{1}{R_c} = \left(\frac{\mathrm{d}^2 h}{\mathrm{d}x^2}\right)^{\text{dynamique}}_{h\to+\infty} \tag{1.20}$$

où R_c est le rayon de courbure du ménisque statique. On peut ainsi en déduire la loi de Frankel qui estime l'épaisseur du film créé :

$$2h_0 = 2.68 R_c Ca^{2/3} \tag{1.21}$$

Pour estimer l'ordre de grandeur de l'épaisseur des films créés, des viscosités et des tensions de surface respectivement de l'ordre de 1 mPa·s et 30 mN·m^{-1} sont considérées. Pour des nombres capillaires compris entre 10^{-6} et 10^{-3} (vitesses de tirage comprises entre 30 μm·s^{-1} et 30 mm·s^{-1}) et des rayons de courbure de ménisques compris entre 100 μm et 500 μm, les épaisseurs des films créés peuvent varier de 30 nm à 10 μm.

1.3.1.2 Déviations à la loi de Frankel

En réalité, les expériences de tirage de films donnent des résultats comparables à la loi de Frankel pour une gamme limitée de nombres capillaires (van Nierop *et al.*, 2008). À bas nombre capillaire, l'épaisseur du film prédite atteint la limite à laquelle les deux interfaces liquide/gaz sont suffisamment proches pour que les interactions entre elles soient à prendre en compte. Cette épaisseur critique sera détaillée dans la suite (paragraphe 1.3.3). À plus haute vitesse, des effets inertiels sont à prendre en compte (de Ryck et Quéré, 1998).

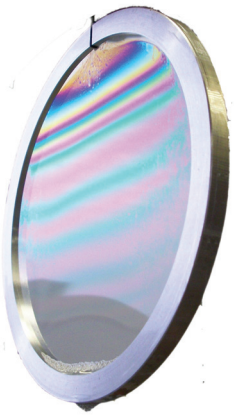
Par ailleurs, les mesures donnent des épaisseurs plus faibles que l'épaisseur de Frankel pour des grands nombres capillaires (Lal et Di Meglio, 1994; Saulnier *et al.*, 2011). La principale hypothèse du calcul de Frankel concerne la rigidité des interfaces, et donc une vitesse uniforme de l'interface, égale à la vitesse de tirage. Afin de mieux décrire ces expériences, il faut considérer les propriétés viscoélastiques des interfaces qui permettent d'expliquer ces déviations (Seiwert *et al.*, 2014). Pour rester rigide, l'interface doit pouvoir supporter un gradient de contrainte surfacique $\delta\sigma$, sans induire une déformation de l'interface trop importante. Ceci est possible dans le cas de grandes élasticités ou viscosités interfaciales. Cette différence de contrainte s'écrit (Seiwert *et al.*, 2014) : $\delta\sigma = 1.85\gamma(3Ca)^{2/3}$, ce qui correspond à des gradients de tension de surface compris entre 10^{-2} et $1\,\mathrm{mN{\cdot}m^{-1}}$ pour le système considéré dans le paragraphe 1.3.1.1 précédent.

La loi de Frankel prédit également l'épaisseur du nouveau film dans le cas où l'écoulement est stationnaire. Si un film est créé à partir d'un film initial, son épaisseur ne correspond généralement pas à celle prédite par la loi de Frankel. Il existe donc un régime instationnaire transitoire entre le film initial et le film de Frankel (Seiwert *et al.*, 2013).

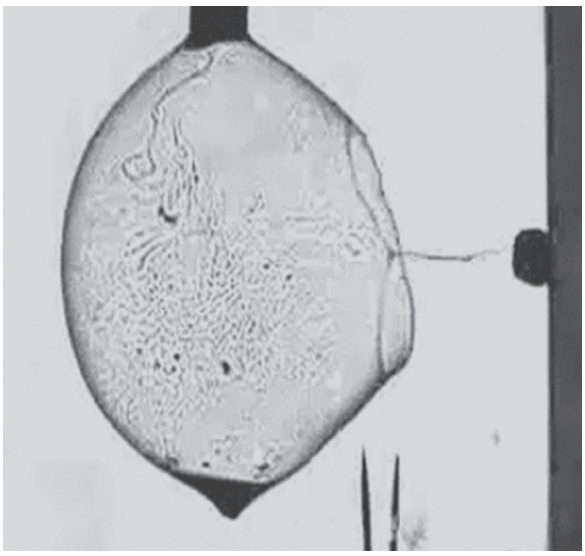
1.3.2 Films qui se drainent

Quand le film est créé verticalement, des franges d'interférence horizontales colorées sont observées avec une lumière blanche (figure 1.6(a)). Elles traduisent une variation de l'épaisseur, et caractérisent donc l'effet du drainage gravitaire. Celui-ci tend à amincir la partie supérieure du film, et à en épaissir la partie inférieure (Saulnier *et al.*, 2014).

Les films placés horizontalement se drainent également en raison de la pression capillaire. En effet, la pression dans le film plan est égale à la pression du gaz contenu dans les bulles, tandis que le liquide contenu dans les ménisques est en dépression. Il se crée donc un écoulement du film vers le ménisque, qui induit une diminution de l'épaisseur du film au cours du temps. La dynamique de ce drainage dépend des propriétés interfaciales procurées par le tensioactif



(a)



(b)

Fig. 1.6 – (a) Photo d'un film soumis au drainage gravitaire sur un cadre de diamètre 22 cm. Chaque couleur correspond à une épaisseur. (b) Éclatement d'une bulle lors du passage d'un projectile. Le cliché a été pris en 1904 avec un chronophotographe par Lucien Bull.

utilisé. Ainsi les temps caractéristiques de drainage capillaire pour les interfaces mobiles τ_{mobile} et pour les interfaces rigides τ_{rigide} sont donnés par (Rio et Biance, 2014) :

$$\tau_{\text{mobile}} = \frac{4\eta R_c}{\gamma} \qquad \text{et} \qquad \tau_{\text{rigide}} = \frac{3\eta R_c^2}{4\gamma h} \tag{1.22}$$

où h est l'épaisseur totale du film. Ainsi, le film créé précédemment (paragraphe 1.3.1) draine en 10 à 70 μs si ses interfaces sont mobiles. Si les tensioactifs utilisés sont rigides, le film atteindra une épaisseur de 100 nm en un temps caractéristique de 1 à 70 ms.

Expérimentalement, des mesures réalisées au laboratoire montrent qu'un film de 5 mm de large se draine en $t \sim$300 s si les interfaces sont mobiles et en $t \sim$6000 s si elles sont rigides.

1.3.3 Films à l'équilibre

Lorsque le film s'amincit, les deux interfaces liquide/gaz se rapprochent. En l'absence de tensioactifs, elles s'attirent par interactions de Van der Waals, ce qui conduit naturellement à la déstabilisation du film liquide. Lorsque des tensioactifs chargés sont présents aux interfaces, la répulsion électrostatique entre les deux interfaces devient importante. Dans ce cas, cet effet stabilisant est observé à partir d'une distance critique appelée longueur de Debye, ce qui permet d'obtenir des films de 10 à 80 nm pour des tensioactifs de faible masse moléculaire (Cantat *et al.*, 2010). Les films sont alors appelés films noirs communs, ne pouvant plus être colorés en raison d'interférences destructives. Si la dépression des bords de Plateau est suffisamment grande, le film s'amincit au-delà de cette position d'équilibre, et peut atteindre des épaisseurs nanométriques (2 à 4 nm), où la répulsion stérique entre les deux interfaces de tensioactifs stabilise le film. Il s'agit du film noir de Newton.

1.3.4 Films qui cassent : loi de Culick

Malgré ces épaisseurs d'équilibre en présence de tensioactifs, les films liquides sont fragiles et peuvent casser à différents instants de leur vie :

- pendant leur formation, par exemple à cause de la gravité lorsqu'ils sont créés verticalement (Saulnier *et al.*, 2014) ;
- à leur position d'équilibre, car des instabilités (fluctuations thermiques ou mécaniques) entraînent des variations locales d'épaisseur du film et de concentration surfacique en tensioactifs (Rio et Biance, 2014).

La rupture de films a été largement étudiée, depuis la première observation de l'éclatement d'une bulle au chronophotographe par Lucien Bull en 1904 (figure 1.6(b)). Les premières analyses théoriques ont été réalisées parallèlement par Taylor et Culick (Taylor, 1959; Culick, 1960). Lorsqu'un trou est percé, il s'agrandit avec un rayon r, et le liquide initialement contenu dans le

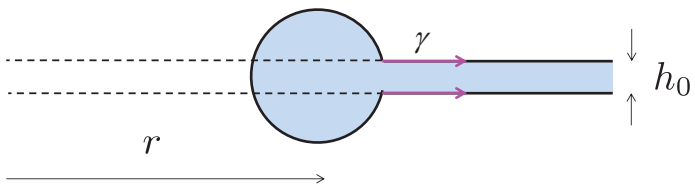


Fig. 1.7 – Modèle de Taylor-Culick.

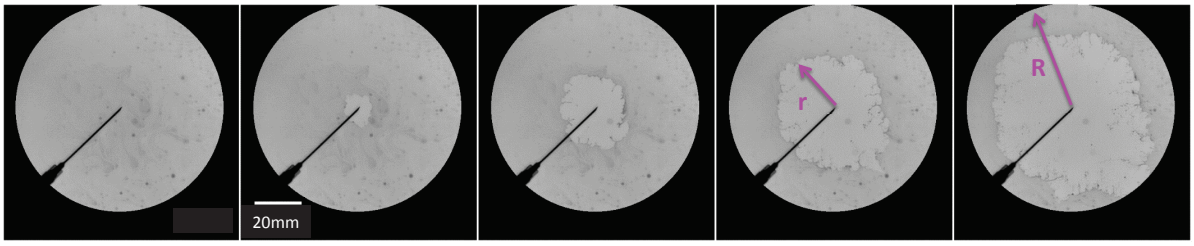


Fig. 1.8 – Éclatement d'un film de savon d'épaisseur 1.4 μm, obtenu avec une solution de SDS. Les images sont espacées de 1 ms.

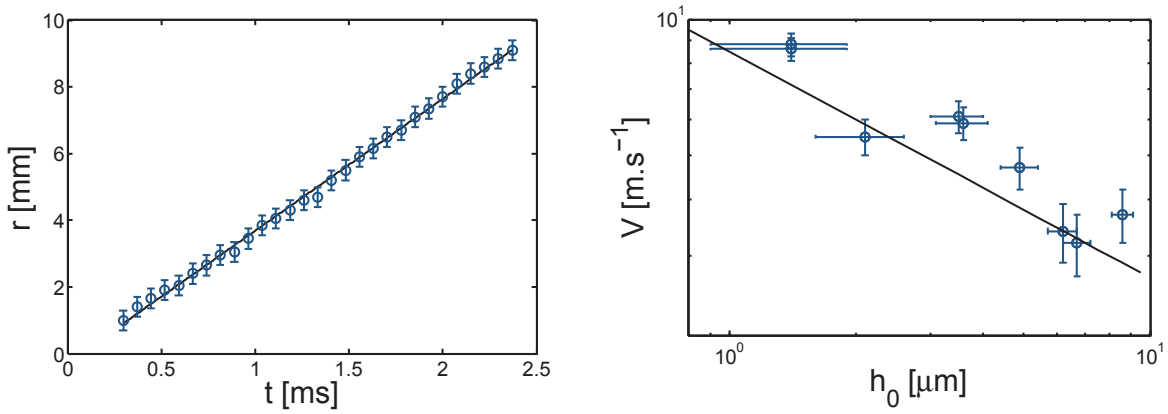
trou est collecté dans un bourrelet (figure 1.7). Ainsi, il est possible d'écrire un bilan de quantité de mouvement entre l'inertie du bourrelet, dont la masse augmente pendant l'ouverture du trou, et la force de tension de surface :

$$\frac{\mathrm{d}(m\dot{r})}{\mathrm{d}t} = 2\gamma(2\pi r) \qquad \text{avec} \qquad m = \rho h_0 \pi r^2 \tag{1.23}$$

avec m la masse de liquide dans le bourrelet 2D, r le diamètre du trou, ρ la masse volumique du liquide et h_0 l'épaisseur totale du film. Cette équation a une solution à vitesse constante V_{Culick}, et qui s'écrit :

$$V_{\text{Culick}} = \sqrt{\frac{2\gamma}{\rho h_0}} \tag{1.24}$$

Ce calcul a bien été confirmé par les résultats expérimentaux de McEntee et Mysels (1969). Cependant, dans ce mécanisme, il est important de remarquer que l'énergie n'est pas conservée. En effet, l'énergie interfaciale perdue vaut $2A\gamma$, où A est l'aire du trou, tandis que l'énergie cinétique gagnée vaut $Ah_0\rho V_{\text{bourrelet}}^2/2$. La vitesse d'ouverture serait donc deux fois plus grande si l'énergie était conservée.



(a) (b)

Fig. 1.9 – (a) Rayon du trou créé en fonction du temps pour $h_0 = 8.5 \pm 1\,\mu$m. L'ajustement linéaire montre une vitesse d'ouverture constante. (b) Mesure de la vitesse d'ouverture du trou pour différentes épaisseurs de films. La droite représente la loi de Culick.

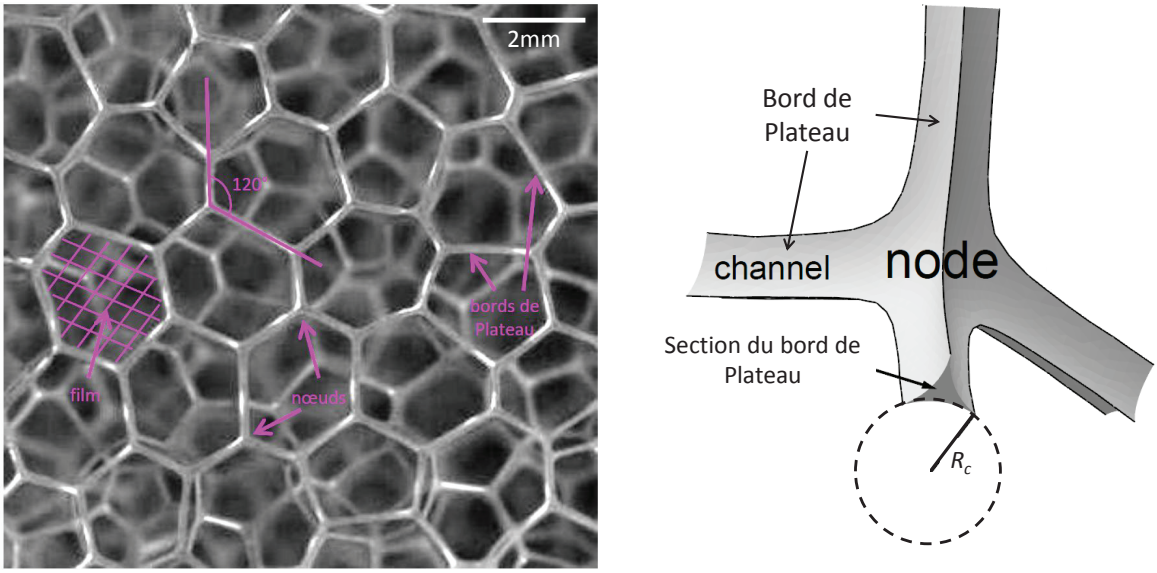
Des mesures de vitesse d'avancée du bourrelet ont été réalisées, et une séquence d'images est montrée en figure 1.8. Le montage expérimental sera présenté dans le chapitre 3. Les résultats montrent un bon accord avec le modèle, puisque la vitesse est bien constante (figure 1.9(a)) et qu'elle suit bien la loi de Taylor-Culick (figure 1.9(b)). Ainsi, pour un film de 2 mm de diamètre et d'épaisseur comprise entre 30 nm et 10 μm, un film disparaît en 20 à 500 μs.

Par ailleurs, comme observé sur la figure 1.8, le bourrelet se déstabilise pendant l'ouverture en formant des gouttelettes satellites de tailles et de longueurs d'ondes contrôlées, sans modifier la dynamique (Lhuissier et Villermaux, 2009b).

1.4 Des architectures modèles

Après cette présentation d'un film liquide isolé, nous allons détailler sa structure à l'intérieur d'une mousse.

1.4.1 Les bords de Plateau



(a) (b)

Fig. 1.10 – (a) Photo d'une mousse. (b) Représentation d'un nœud et de la section d'un bord de Plateau (extrait de Koehler *et al.* (1999)).

Une bulle unique est sphérique, car sa forme est déterminée par son minimum d'énergie, donc par son aire interfaciale. Dans une mousse, les bulles sont mises en contact, ce qui induit une modification de leur structure. L'équilibre local est de nouveau atteint si l'énergie des interfaces est à son minimum local, et les bulles adoptent des formes polyhédriques (figure 1.10(a)), gouvernées par les lois de Plateau (1873) :

- les films liquides séparent deux bulles,
- trois films se rencontrent avec un angle de 120° pour former un canal liquide appelé bord de Plateau ;

– un nœud, également appelé vertex, constitue l'intersection entre quatre bords de Plateau, qui se rencontrent avec un angle de 109.5° (figure 1.10(b)).

Le bord de Plateau est un élément particulièrement important pour la mousse. Il s'agit d'un canal de liquide situé à la jonction entre les films, dont la section a une forme triangulaire aux côtés concaves (figure 1.10(b)). La courbure du bord de Plateau fixe la dépression du liquide présent. Son inverse est appelé rayon de courbure du bord de Plateau, noté R_c. La pression capillaire P_c dans la mousse est alors définie comme étant la différence de pression entre l'air de la bulle et le liquide du bord de Plateau. Elle est donnée par la loi de Laplace (équation 1.1) :

$$P_c = \frac{\gamma}{R_c} \tag{1.25}$$

Un calcul géométrique permet de calculer les projections de la largeur des bords de Plateau suivant différentes orientations, qui sont proportionnelles à R_c. L'aire de la section du bord de Plateau S_{BdP} est alors donnée par :

$$S_{\mathrm{BdP}} = \left(\sqrt{3} - \frac{\pi}{2}\right) R_c^2 \tag{1.26}$$

Ainsi, quand le rayon de courbure augmente, le volume de liquide présent dans les bords de Plateau augmente également : la fraction liquide est plus grande pour une pression capillaire plus faible.

1.4.2 La fraction liquide

Lorsque le rayon de courbure du bord de Plateau augmente, sa section et donc son volume augmentent. Pour des rayons de courbure compris entre 100 et 500 μm, le volume d'un bord de Plateau entourant un film de diamètre 2 mm est de l'ordre de 10-250 nL. Ce film, s'il est à l'équilibre, a un volume de 0.03-0.3 nL, qui est largement inférieur à celui du bord de Plateau. Le volume de liquide V_{liquide} présent dans la mousse est donc majoritairement concentré dans le réseau de bords de Plateau et de nœuds. Ainsi, lorsque le rayon de courbure des bords de Plateau varie, la quantité de liquide présent dans la mousse varie également, et est quantifiée par la fraction liquide ϕ_l :

$$\phi_l = \frac{V_{\mathrm{liquide}}}{V_{\mathrm{mousse}}} \tag{1.27}$$

Lorsque la fraction liquide est inférieure à 5%, les bulles sont des polyèdres dont la géométrie est bien déterminée par les lois de Plateau (Cantat *et al.*, 2010) (droite de la figure 1.11). La mousse est dite sèche. Quand la fraction liquide augmente, le rayon de courbure augmente également, donc la bulle se rapproche d'une forme sphérique mais déformée, et la mousse est humide (gauche de la figure 1.11). Lorsque la fraction volumique d'air atteint l'empilement compact de sphères dures, les bulles deviennent complètement sphériques, et on parle alors de liquide bulleux. Cette transition correspond à des fractions liquides de 36% pour des mousses monodisperses désordonnées et 26% si elles sont ordonnées.

1.4.3 Mousses de Kelvin et mousses désordonnées

Dans le cas des mousses sèches contenant des tailles de bulles monodisperses (toutes les bulles ont le même volume), la structure de la mousse peut être modélisée par une cellule de Kelvin (figure 1.12). C'est une géométrie qui permet de remplir tout l'espace par des bulles identiques, et a été considérée pendant un siècle comme étant la solution pour minimiser l'aire

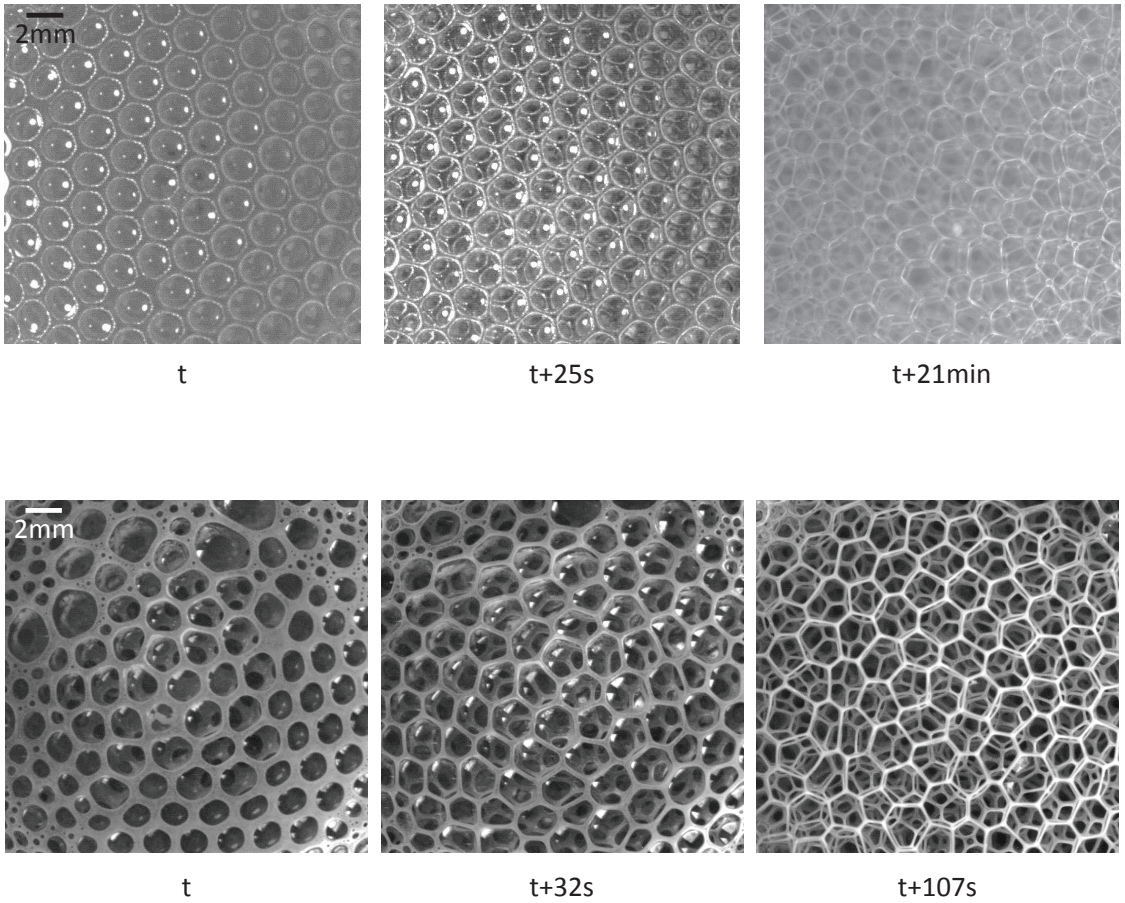


Fig. 1.11 – Photos de deux mousses à différents instants. Elles sont soumises au drainage gravitaire, donc leur fraction liquide varie au cours du temps.

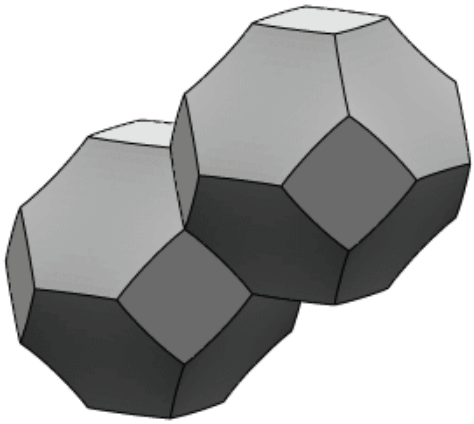


Fig. 1.12 – Cellule de Kelvin (`http://www.susqu.edu/brakke/kelvin/kelvin.html`).

interfaciale. Elle comprend 8 faces hexagonales, 6 faces carrées et 36 arêtes de même longueur l_{BdP}. Afin de respecter le lois de Plateau, les arêtes des carrés sont courbées, tout en induisant également une courbure des arêtes de l'hexagone. Les bords de Plateau se rencontrent alors avec un angle de 109.5°, tandis que les films restent plan.

Par un calcul géométrique et numérique minimisant l'aire interfaciale à l'aide du logiciel *Surface Evolver*, une relation entre la fraction liquide, le rayon de courbure du bord de Plateau et la taille de la cellule peut être déduite (Cantat *et al.*, 2010) :

$$\phi_l \approx 0.171 \frac{R_c^2}{l_{\mathrm{BdP}}^2} \tag{1.28}$$

La loi de Laplace (équation 1.1) permet donc de relier la fraction liquide à la pression dans les bords de Plateau P_{BdP} :

$$P_{\mathrm{BdP}} = P_a - \frac{\gamma}{l_{\mathrm{BdP}}} \sqrt{\frac{0.171}{\phi_l}} \tag{1.29}$$

avec P_a la pression de l'air dans les bulles. De nouveau, les bords de Plateau sont d'autant plus en dépression que la fraction liquide est faible.

Une géométrie permettant de mieux minimiser l'énergie interfaciale d'une mousse monodisperse est en réalité la structure de Weaire-Phelan (Weaire et Phelan, 1994), composée de deux polyèdres différent : le premier est composé de 12 pentagones et de deux hexagones, tandis que le deuxième est un dodécahèdre à faces pentagonales. Cette géométrie n'a été observée expérimentalement que récemment (Gabbrielli *et al.*, 2012), car la structure de Kelvin est préférentiellement choisie près des parois d'un récipient.

Cependant, les mousses sont rarement monodisperses, et les deux géométries présentées ici ne sont pas les seules rencontrées dans des mousses désordonnées. Dans ce cas, des simulations numériques utilisant *Surface Evolver* montrent que l'expression 1.28 reste une bonne approximation.

1.5 Des mousses qui vieillissent et qui s'écoulent

1.5.1 Vieillissement d'une mousse

Une mousse macroscopique est intrinsèquement instable en raison de sa large aire interfaciale. Elle vieillit donc au cours de sa vie pour réduire son énergie, par les différents mécanismes présentés dans ce paragraphe.

1.5.1.1 Mûrissement

Lorsqu'une mousse est à l'équilibre, la distribution de taille des bulles n'est jamais parfaitement monodisperse. La pression du gaz contenu dans les petites bulles est donc plus élevée que dans les grandes bulles, en raison de la pression de Laplace. Le gradient de pression entraîne une dissolution et un transport du gaz à travers les films liquides. Ce phénomène est appelé mûrissement d'Ostwald : au cours du temps, le volume des petites bulles diminue jusqu'à ce qu'elles disparaissent, tandis que les plus grandes bulles grossissent. Ce phénomène a lieu sur une échelle de temps de l'ordre de quelques heures, qui dépend de la fraction liquide, de la taille moyenne des bulles et de la physico-chimie du gaz et du liquide (Cantat *et al.*, 2010). Comme la taille des bulles varie, l'architecture de la mousse est modifiée, tout en restant dans

son minimum local d'énergie. Ceci peut conduire à des mouvements entre les bulles, qui sont de moins en moins présents au cours du temps (Cohen-Addad *et al.*, 2013).

1.5.1.2 Coalescence

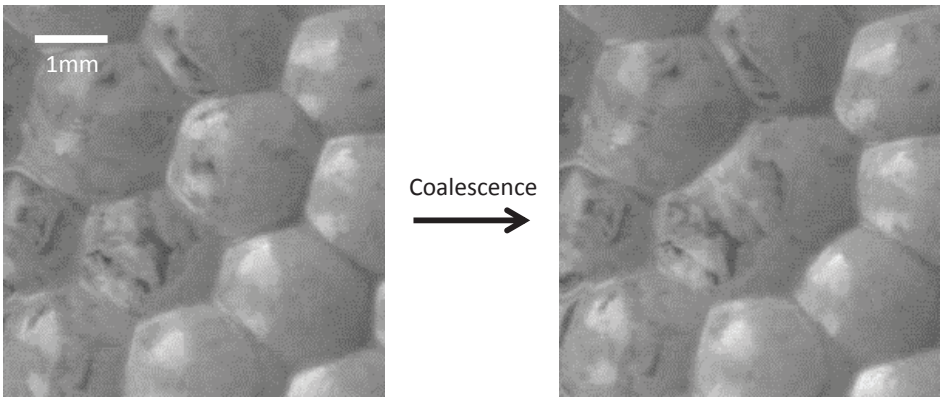


Fig. 1.13 – Observation d'un événement de coalescence.

Comme présenté dans le paragraphe 1.3.4, les films séparant deux bulles peuvent se casser tout au long de leur vie, entraînant des événements de coalescence (figure 1.13). Il s'agit de deux bulles côte à côte qui se transforment en une seule bulle. Le liquide contenu dans les anciens bords de Plateau situés entre les deux bulles se redistribue sur les films et se draine. Les autres bords de Plateau entourant les bulles se réarrangent afin de minimiser l'énergie locale. Ces mouvements, modifiant la géométrie du réseau de films, se propagent sur quelques bulles pour réduire l'aire interfaciale. Comme vu précédemment, la rupture a lieu en quelques dizaines ou centaines de μs, et la géométrie est modifiée sur des temps de l'ordre de la seconde.

1.5.1.3 Réarrangements topologiques

Au cours du vieillissement de la mousse, les deux phénomènes présentés précédemment entraînent un mouvement des bulles les unes par rapport aux autres. Des bords de Plateau ou

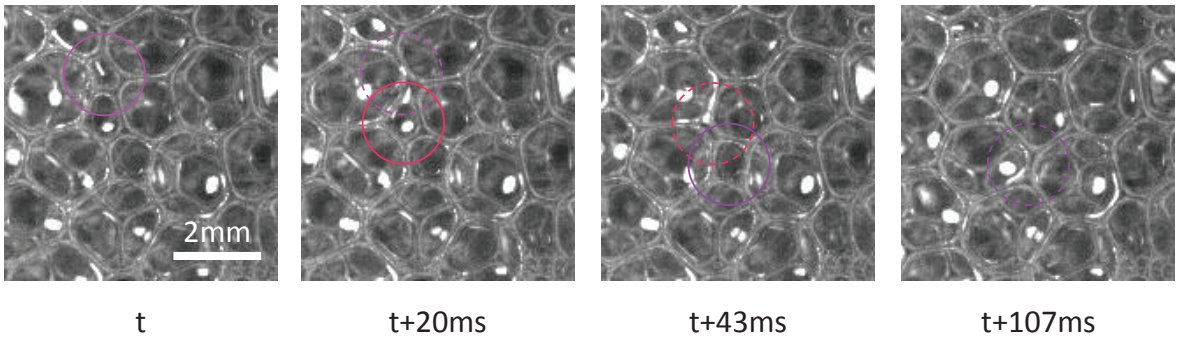


Fig. 1.14 – Observation et propagation de réarrangements topologiques T1 dans une mousse.

des bulles peuvent alors disparaître. Ces événements modifient la topologie de la mousse, et sont donc appelés réarrangements topologiques. Il y a deux types de réarrangements possibles, en plus de la coalescence :

- **Réarrangement de type T1** : dans ce cas, des bulles changent de voisine afin que la mousse retrouve sa configuration d'énergie minimale (figure 1.14). Différents types de géométrie conduisent à ces réarrangements, ce qui sera détaillé dans le chapitre 2. Généralement, il y a disparition et création d'un film et/ou d'un bord de Plateau. Au cours de cet événement, la géométrie des bulles environnantes est également modifiée, ce qui peut conduire à une propagation des réarrangements, comme observé sur la figure 1.14.
- **Réarrangement appelé T2** : lors du mûrissement, des bulles disparaissent, ce qui conduit à un réarrangement topologique de type T2.

1.5.1.4 Drainage gravitaire

Pendant la vie d'une mousse, le liquide situé dans les bords de Plateau tend à s'écouler vers le bas de la mousse et à s'accumuler dessous. La fraction liquide diminue donc au cours du temps, et la taille de ses bords de Plateau en surface diminue (figure 1.11). Par ailleurs, lorsqu'une colonne est remplie de mousse, le drainage entraîne une inhomogénéité de la fraction liquide dans la mousse qui sera sèche en haut et humide en bas. Comme la stabilité des films diminue avec la dépression des bords de Plateau, et donc avec la fraction liquide, la probabilité de rupture du haut de la mousse est plus élevée.

Ainsi, dans la vie d'une mousse au repos, différents événements conduisent à des modifications de la géométrie locale et globale de la mousse. Les propriétés topologiques et de stabilité de la mousse sont alors modifiées. Par ailleurs, ces propriétés de vieillissement des mousses présentés précédemment dépendent fortement des tensioactifs utilisés (Cantat *et al.*, 2010). Les propriétés rhéologiques des interfaces modifient donc fortement le comportement de la mousse macroscopique.

1.5.2 Rhéologie

À la suite de la génération d'une mousse, il est généralement important de la transvaser. Cependant, les mousses peuvent se comporter comme des solides ou des liquides selon leur fraction liquide et l'échelle de déformation sur laquelle elles sont sollicitées.

Lorsque la fraction liquide est inférieure à une fraction liquide critique, la mousse a un comportement de solide élastique à faible contrainte σ imposée (Cohen-Addad *et al.*, 2013). Cette élasticité provient de la déformation des bulles et de l'augmentation de l'aire associée. La mousse peut alors revenir à la position d'équilibre lorsqu'elle est de nouveau mise au repos (figure 1.15(a) et (b)). Dimensionnellement, l'élasticité s'écrit comme γ/R, où R est le rayon des bulles.

Cependant, au-delà d'une contrainte ou d'une déformation critiques appelées contrainte seuil σ_y et déformation seuil, la mousse commence à s'écouler comme un liquide. Ces deux seuils diminuent quand la fraction liquide augmente, jusqu'à s'annuler. Cette transition entre un comportement solide et liquide correspond à la contrainte nécessaire pour générer un réarrangement topologique de type T1, qui est l'événement local permettant une déformation plastique (figure 1.15(b-c-d)). Au-dessus du seuil de déformation, la mousse se déforme par des réarrangements isolés. Pour des déformations plus importantes, les réarrangements deviennent simultanés et l'écoulement devient continu.

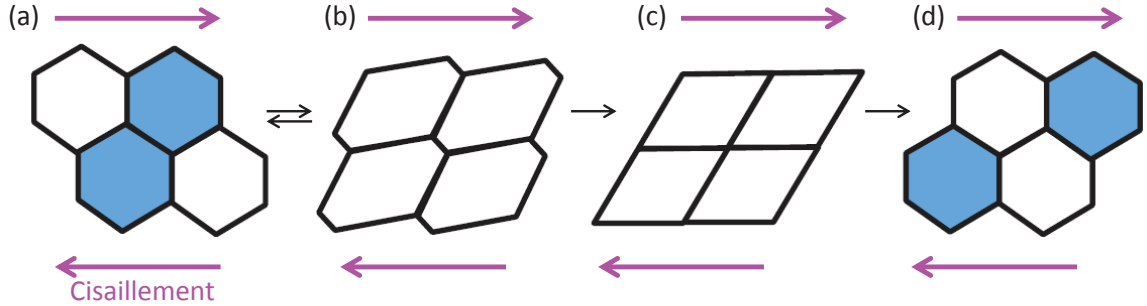


Fig. 1.15 – Représentation d'une assemblée bidimensionnelle de quatre bulles au cours d'un cisaillement (Cohen-Addad *et al.*, 2013). En-dessous d'une contrainte seuil (b), les bulles sont simplement déformées, et le matériau se comporte comme un solide élastique. Au-delà, le cisaillement induit un réarrangement topologique de type T1 (c-d).

La loi de comportement des mousses suit un modèle d'Herschel-Bulkley permettant de décrire classiquement un fluide à seuil non-newtonien (Cohen-Addad *et al.*, 2013) :

$$\sigma = \sigma_y + k_c \dot{\epsilon}^n \tag{1.30}$$

avec $\dot{\epsilon}$ le taux de déformation du matériau, k_c sa consistance et $n < 1$ l'exposant de la loi de puissance qui décrit le comportement rhéofluidifiant de la mousse. La consistance et l'exposant dépendent des dynamiques de réarrangement entre bulles. L'exposant n varie fortement avec les propriétés des interfaces, et en particulier avec leur rigidité (Denkov *et al.*, 2009; Cohen-Addad *et al.*, 2013).

1.6 Quelques nombres sans dimension

Pour les différentes situations rencontrées dans la suite, il est intéressant de déterminer quels sont les effets physiques pertinents. Nous introduisons donc certains nombres sans dimension :

- Le nombre de Reynolds $Re = \frac{\rho V L}{\eta}$ nous permet de déduire si les effets inertiels sont dominants par rapport aux effets visqueux. V et L sont respectivement la vitesse et la longueur caractéristique de l'écoulement, ρ est la masse volumique du liquide et η sa viscosité.
- Le nombre capillaire $Ca = \frac{\eta V}{\gamma}$ est le rapport des effets visqueux et de tension de surface, déterminant dans la plupart des expériences présentées dans la suite.
- Le nombre de Boussinesq $Bq = \frac{\mu_s^*}{\eta L}$ estime l'importance relative des effets de viscosité de surface et de volume. μ_s^* est la viscosité interfaciale.
- Le nombre de Marangoni $Ma = \frac{E}{\gamma_{\text{eq}}}$ (Champougny *et al.*, 2014) compare tension de surface dynamique à travers l'élasticité interfaciale E, avec la tension de surface d'équilibre [1].

Dans les situations expérimentales explorées, nous déterminerons les phénomènes dominants à prendre en compte en fonction de ces nombres sans dimension ou de leur combinaison.

1. Ce nombre est parfois défini comme le rapport des effets d'élasticité et de viscosité de volume.

1.7 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons introduit les principales notions nécessaires pour décrire le comportement d'une mousse, un matériau multi-échelle. Ses propriétés mécaniques globales sont largement régies par ses interfaces liquide/gaz, caractérisées par leur tension et leur module visco-élastique de surface. Lorsque deux interfaces sont face à face, comme au sein d'une mousse, un film de savon est formé. Nous rappelons alors les mécanismes mis en œuvre lors de leur formation et de leur déstabilisation. Au-delà des films, une mousse a une structure statique complexe, qui vieillit avec le temps par mûrissement, coalescence et drainage, et qui peut s'écouler. Tous ces mécanismes induisent des réarrangements entre les bulles, afin que la mousse se situe toujours dans une position d'équilibre locale.

Cependant, de nombreuses questions restent non résolues. Par exemple, comment un film se forme-t-il dans son environnement, au sein de la structure d'une mousse ? Ce mécanisme dépend-il des propriétés mécaniques des interfaces ? Par ailleurs, lors de leur rupture qui a lieu lors des événements de coalescence, quel est le rôle des propriétés interfaciales ? C'est ce que nous étudierons dans la suite à travers des expériences modèles.

Chapitre 2

Réarrangements topologiques de type T1

Sommaire

2.1 Introduction **40**
2.1.1 Géométries du T1 en 3D 40
2.1.2 Réarrangements T1 et propriétés de la mousse 43
2.2 Expériences **45**
2.2.1 Cadre à T1 45
2.2.2 Mesure des champs de vitesse par suivi de particules 47
2.2.3 Mesure d'épaisseur 47
2.2.4 Solutions savonneuses 49
2.3 Mécanisme de formation du nouveau film **50**
2.3.1 Résultats expérimentaux 50
2.3.2 Deux mécanismes possibles : analyse dimensionnelle 52
2.3.3 Tirage : cas du liquide extrait des bords de Plateau 54
2.3.4 Élongation du film 56
2.4 Temps de relaxation du réarrangement T1 . . . . . **62**
2.4.1 Dynamique du T1 : état de l'art 63
2.4.2 Résultats expérimentaux concernant la dynamique 65
2.4.3 Un modèle moins générique 69
2.4.4 Oscillations 78
2.5 Importance de la géométrie : cadre parallélépipédique **78**
2.5.1 Description du réarrangement 78
2.5.2 Dézippage 79
2.5.3 Oscillations 80
2.5.4 Écoulement dans les bords de Plateau 82
2.6 Discussion sur la rupture d'un film du réseau **83**
2.7 Conclusion **84**

Les réarrangements topologiques de type T1 sont cruciaux pour comprendre la rhéologie et la stabilité des mousses. Cependant, ces événements sont encore mal compris car il est difficile de les observer dans une mousse macroscopique. Les différentes géométries de réarrangement sont nombreuses et leur mécanisme hydrodynamique n'a quasiment pas été étudié. Après une présentation des principales études concernant les T1s, nous allons nous attacher à étudier, à l'échelle locale, le mécanisme de formation d'un film pendant le réarrangement, ainsi que la dynamique de relaxation correspondante.

2.1 Introduction

2.1.1 Géométries du T1 en 3D

Lors de son étude sur les architectures savonneuses, Plateau (1873) a utilisé différents cadres macroscopiques qui lui ont permis d'en déduire les lois qui portent son nom. Parmi ces différents cadres, certains permettent d'induire des réarrangements topologiques, ce sont les prismes représentés sur la figure 2.1.

2.1.1.1 Architectures d'équilibre dans un cadre cubique

Le réseau de films obtenu par Plateau dans un cadre cubique est peu intuitif. En effet, la géométrie d'équilibre est rendue asymétrique par la présence d'un film liquide central comportant des côtés courbés (figure 2.1(b)). De plus, les films qui s'accrochent au cadre ne sont pas plans. Cette géométrie s'explique par les lois de Plateau qui imposent l'angle de rencontre entre les films et entre les arêtes. Dans ce cadre, trois géométries sont stables car le film central peut choisir entre trois positions orthogonales équivalentes.

Ces configurations d'équilibre peuvent être simulées numériquement avec le logiciel *Surface Evolver* qui minimise l'aire d'une architecture savonneuse. L'énergie correspondante peut alors être calculée afin de déterminer si la géométrie obtenue correspond à un minimum local d'énergie, donc si elle est stable. Une étude du cadre cubique (Brakke, 2005) confirme que l'architecture représentée sur la figure 2.1(b) mise en évidence par Plateau (1873) est stable à faible fraction liquide. Cette analyse montre également que les lois de Plateau ne sont plus valables à

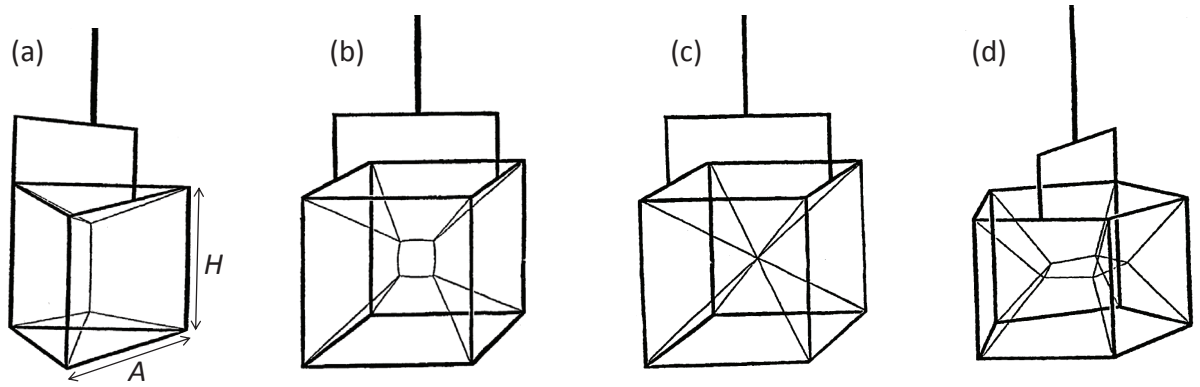


Fig. 2.1 – Cadres de Plateau permettant de réaliser un réarrangement topologique T1 : prisme triangulaire (a), cadre cubique avec un réseau de films stable (b) ou métastable (c), et prisme pentagonal (d) (extrait de Plateau (1873)).

grande fraction liquide, où un vertex symétrique peut se former spontanément (figure 2.1(c)). Dans ce cas, 8 bords de Plateau se rejoignent en un point et les lois de Plateau ne sont plus respectées, pour des fractions liquides supérieures à 0.0103. Cette géométrie se situe cependant dans un minimum local d'énergie jusqu'à des fractions liquides de 0.000278.

Cette architecture, apparemment instable dans les conditions expérimentales classiques, avait cependant déjà été observée par Plateau (1873). Il a obtenu la géométrie symétrique de la figure 2.1(c) en tendant un fil de fer très fin d'un sommet du cadre au sommet opposé, puis en retirant lentement du liquide. Lorsque le liquide est retiré des bords de Plateau trop rapidement, une instabilité apparaît : un nouveau film se crée orthogonalement au précédent, il se produit un T1. Ensuite le système peut osciller par une succession de T1s jusqu'à atteindre son équilibre.

Depuis les travaux de Plateau, les différentes géométries d'équilibre possibles dans le cadre cubique ont été étudiées pour différentes fractions liquides. Par exemple, il est possible de stabiliser la géométrie symétrique de la figure 2.1(c) en imposant un écoulement avec un débit supérieur à un débit critique (Panhuis *et al.*, 1998), ou bien en microgravité pour une fraction liquide supérieure à une valeur critique de 0.022 ± 0.005 (Barrett *et al.*, 2008). Ce résultat est en bon accord avec le calcul de *Surface Evolver* mentionné précédemment (Brakke, 2005).

2.1.1.2 Réarrangements T1

Les réarrangements topologiques de type T1 sont définis comme étant des modifications du nombre de bords de Plateau ou de films, sans qu'il n'y ait de modification du nombre de bulles (paragraphe 1.5.1.3). L'architecture savonneuse passe alors d'une configuration stable à une autre. En réalité, il existe différentes géométries de réarrangements T1 observées dans des cadres (Weaire *et al.*, 2007) :

- Dans l'exemple du cadre cubique, il s'agit de la disparition du film central de la figure 2.1(b), du passage par la forme symétrique présentée sur la figure 2.1(c) qui est instable dans les conditions expérimentales classiques, d'où l'évolution du système vers une géométrie plus stable comportant un film central orthogonal au film initial.
- Dans le prisme triangulaire 2.1(a), deux configurations d'équilibre possibles ont été déterminées par *Surface Evolver*. Pour un rapport d'aspect $H/A \gtrsim 0.49$ (Hutzler *et al.*, 2008), un bord de Plateau est présent parallèlement à la hauteur du prisme, comme représenté sur la figure de Plateau 2.1(a), et sur la figure 2.2(b). Lorsque $H/A \lesssim 0.41$, le bord de Plateau central est remplacé par un film central qui lui est orthogonal, comme représenté

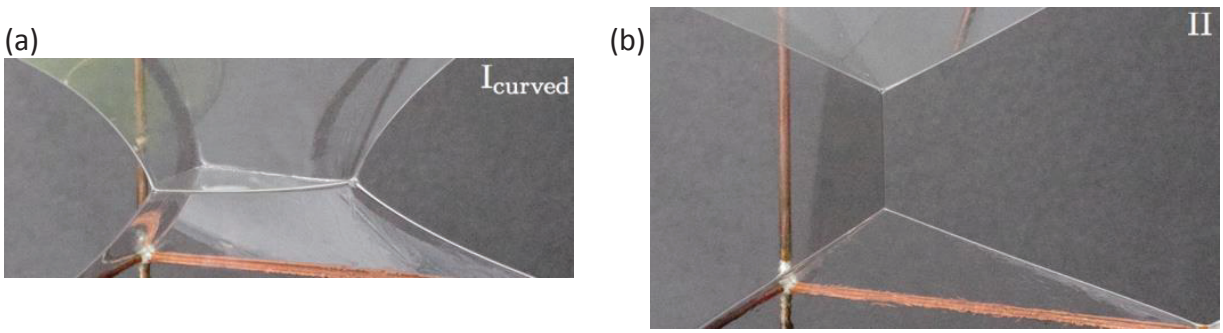


Fig. 2.2 – Configurations d'équilibre du réseau de films dans un prisme triangulaire de côté 10 cm (figure 2.1(a)). La géométrie dépend du rapport d'aspect du cadre, qui varie avec la hauteur du prisme (extrait de Vandewalle *et al.* (2011)).

figure 2.2(a). Dans ce cas, la photo montre des bords de Plateau courbés, nécessaires pour respecter les lois de Plateau. Expérimentalement, lorsque le rapport d'aspect varie entre ces deux valeurs critiques, les deux configurations sont possibles. La géométrie est modifiée lorsqu'elle devient instable, d'où l'apparition d'un hystérésis (Vandewalle *et al.*, 2011).

– Des réarrangements T1 peuvent aussi avoir lieu dans un prisme pentagonal (figure 2.1(d)). Pour des prismes de polygones de plus de 6 côtés, le réarrangement ne peut plus être observé (Hutzler *et al.*, 2008).

D'autres géométries de réarrangement ont été observées dans des assemblées de bulles ou dans les mousses. Si l'on considère une assemblée de 4 bulles (Biance *et al.*, 2009), un film initial est observé au centre du cluster (figure 2.3(a)). Lorsque ce système est cisaillé, ce film disparaît pour former un unique bord de Plateau (figure 2.3(b)). La relaxation conduit ensuite à la formation d'un nouveau film orthogonal au précédent (figure 2.3(c)).

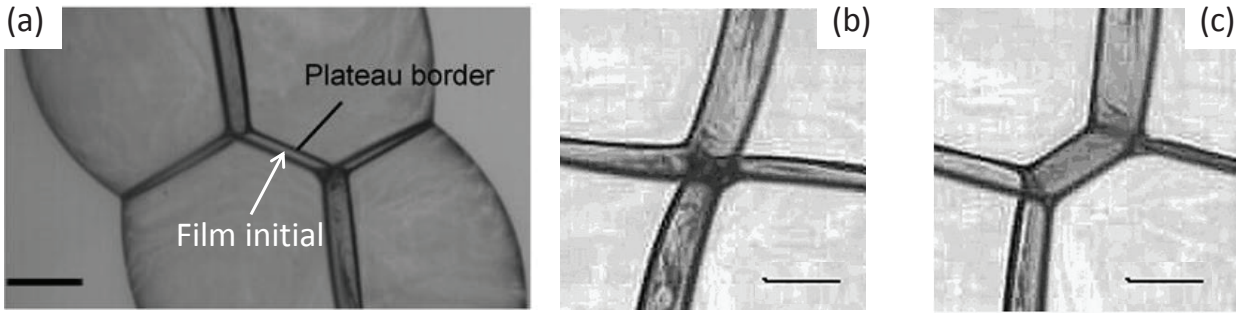


Fig. 2.3 – Réarrangement T1 dans une assemblée de 4 bulles. A l'état initial, un film oblique est présent au milieu du cluster (a). Ce film disparaît en un bord de Plateau (b) puis relaxe par la création d'un nouveau film orthogonal au film initial (c). Les traits représentent 3 mm (extrait de Biance *et al.* (2009)).

La géométrie des réarrangements dans une mousse macroscopique n'a pas pu être étudiée expérimentalement de façon précise. Le logiciel *Surface Evolver* a cependant permis d'estimer quels sont les T1s les plus présents pour une structure de Weaire-Phelan (Reinelt et Kraynik, 2000). Dans cette étude, les auteurs calculent le nombre de côtés que comportent les faces des bulles au cours d'un écoulement, en partant d'une structure de faces pentagonales et hexagonales. Les films obtenus après la déformation comportent majoritairement 5 côtés, mais des films à 4 et 6 côtés sont créés en bien plus grand nombre que les films triangulaires[1]. Ainsi, lorsque la géométrie du réarrangement conduit à un triangle, une combinaison permet de créer des films plus stables à 4 côtés ou plus. Ceci montre également que les réarrangements conduisant à des films rectangulaires sont présents dans les mousses. Par ailleurs, les auteurs montrent que le cisaillement peut conduire à l'apparition de cellules de Kelvin, où le réarrangement de type T1 passe parfois par la formation d'un vertex, évoluant en un film carré. Le réarrangement observé dans un cadre cubique est donc un système modèle raisonnable, principalement présent dans les mousses ordonnées.

Nous avons listé les géométries dans lesquelles des réarrangements T1 ont été observés individuellement. Cependant, à l'intérieur d'une mousse macroscopique, d'autres configurations

1. La proportion des différentes géométries de films dans la mousse déformée dépend du déplacement imposé.

existent probablement. Dans notre étude, nous nous limiterons à deux de ces géométries, présentes dans les mousses macroscopiques (Reinelt et Kraynik, 2000) : un cadre cubique, et un cadre parallélépipédique imitant la géométrie de l'assemblée de 4 bulles, afin de déduire les mécanismes conduisant à la création du nouveaux films lors de la relaxation.

2.1.2 Réarrangements T1 et propriétés de la mousse

Lors de l'écoulement ou du vieillissement de la mousse, des réarrangements topologiques de type T1 se produisent. Les propriétés des mousses sont en partie contrôlées par ces événements.

2.1.2.1 Rhéologie gouvernée par les événements T1

Comme pour d'autres systèmes complexes caractérisés par leur structure multi-échelle, la rhéologie des mousses a été largement étudiée (Cohen-Addad *et al.*, 2013).

Différents modèles analytiques et numériques tentent de relier les propriétés locales des fluides complexes à leurs propriétés macroscopiques (Goyon *et al.*, 2008; Martens *et al.*, 2012). Cependant, la réponse locale et en particulier l'échelle de temps locale sont nécessaires pour modéliser et prédire les propriétés rhéologiques macroscopiques de chaque système. Quelques modèles concernent plus précisément les mousses liquides sèches :

- Le seuil de déformation des mousses est caractérisé par la déformation critique à laquelle le cisaillement commence à induire des réarrangements T1 (Rouyer *et al.*, 2003). À l'échelle microscopique, ceci correspond à la déformation nécessaire pour que deux bulles initialement en contact se séparent (Biance *et al.*, 2012).
- En-dessous du seuil, le modèle de Buzza *et al.* (1995), l'un des premiers proposés, estime les différentes dissipations qui ont lieu localement dans la mousse. Les effets de la viscosité de volume et des propriétés des tensioactifs sont prises en compte.
- Au-dessus du seuil, le modèle analytique de Denkov *et al.* (2008) prend principalement en compte la dissipation qui a lieu dans les films liquides. Pour cela, les auteurs supposent un cisaillement homogène de la mousse, et donc l'apparition d'un gradient de vitesse local dans le film dû au mouvement relatif des bulles. La structure peut se réarranger, puisque les films sont formés quand les bulles se rapprochent et qu'elles entrent en collision, tandis qu'ils disparaissent quand les bulles se détachent, entraînées par l'écoulement. Ce modèle est en bon accord, dans le cas d'interfaces mobiles, avec l'exposant de la loi d'Herschel-Bulkley obtenu expérimentalement, et qui vaut 1/2. Pour les interfaces rigides, Tcholakova *et al.* (2008) prennent en compte la dissipation à l'interface due à la déformation des bulles, ce qui donne un exposant plus faible, de nouveau en corrélation avec l'expérience. Cependant, ce modèle a quelques limites, par exemple la condition initiale d'épaisseur lors de la création des films qui est fixée par le cisaillement appliqué.
- Il est également possible de modéliser la rhéologie des mousses par simulation numérique (Cantat, 2011). Il est alors nécessaire de déterminer à chaque boucle si un réarrangement entre bulles doit être induit, et de tenir compte du temps nécessaire pour retrouver la position d'équilibre.

Ainsi, dans tous ces modèles, il est important de connaître la dynamique des réarrangements topologiques T1, qui sont les événements élémentaires plastiques associés à l'écoulement d'une mousse. En particulier, la déformation seuil induisant le T1 et son temps de relaxation sont cruciaux.

Différentes expériences ont été réalisées sur la dynamique des T1s dans les mousses. Les résultats en 2D (Durand et Stone, 2006) et dans une assemblée de 4 bulles (Biance *et al.*, 2009) ont permis de proposer un mécanisme générique de la relaxation du T1. De plus, l'échelle de

temps associée est gouvernée par un équilibre entre la force motrice due à la tension de surface, et la dissipation due aux propriétés viscoélastiques de l'interface. Ainsi, modifier le type de tensioactif permet de changer le temps caractéristique du réarrangement de plusieurs ordres de grandeur. Un effet de la viscosité de volume a été observé (Biance *et al.*, 2009), mais a été attribué à la variation des propriétés de surface de la solution de tensioactifs. Comme la dissipation de surface est le principal mécanisme ayant lieu dans la dynamique du T1, l'épaisseur du film et la structure de son écoulement ne sont pas discutés dans ces modèles.

Ces études semblent cependant controversées par des résultats concernant la rhéologie des mousses macroscopiques, où le type de tensioactif modifie non seulement l'échelle de temps impliquée, mais plus fondamentalement le processus rhéologique. En effet, l'exposant d'Herschel-Bulkley est fortement affecté par les tensioactifs utilisés, comme présenté précédemment dans le modèle de Tcholakova *et al.* (2008). De plus, des expériences récentes (Le Merrer *et al.*, 2012, 2013) ont été réalisées sur des dynamiques de réarrangement par diffusion de la lumière dans des mousses liquides. Elles ont montré que le type de tensioactifs utilisé modifie la dynamique du T1, ainsi que sa dépendance avec la pression capillaire et le rayon des bulles. Même si la structure de la mousse, et en particulier sa pression interne, est cruciale pour prévoir la dynamique du T1, l'hydrodynamique locale du film fraîchement formé manque encore pour prédire l'échelle de temps de la relaxation T1. En effet, ces expériences suggèrent qu'un mécanisme générique à tous les types de tensioactifs ne peut pas être valide pour la dynamique des T1s.

2.1.2.2 Déstabilisation d'une mousse par réarrangements T1

Un film isolé reste stable grâce à la présence de tensioactifs en-dessous d'une pression capillaire critique, qui semble donc déterminer la stabilité d'une mousse (Rio et Biance, 2014). Cependant, des expériences récentes sur des mousses macroscopiques ont montré que leur stabilité est plutôt déterminée par une fraction liquide critique $0.0005 < \phi_l^c < 0.0008$, indépendante de la taille des bulles. Dans ce cas, la pression capillaire au moment de la rupture d'un film est largement plus petite que la pression critique (Carrier et Colin, 2003; Biance *et al.*, 2011). L'indépendance de la taille des bulles avait déjà été observée sur une expérience d'avalanche de coalescence (Vandewalle *et al.*, 2001), et montre que le critère de pression critique n'est pas suffisant pour expliquer la déstabilisation d'une mousse.

En-dessous de cette fraction liquide critique, la génération d'événements dynamiques dans la mousse induit son effondrement (Biance *et al.*, 2011). Ainsi, un paramètre qui semble essentiel pour comprendre la durée de vie d'une mousse, et en particulier la coalescence, est la création de nouveaux films liquides pendant des événements T1 (Carrier et Colin, 2003; Biance *et al.*, 2011).

Afin de dégager des explications pour ces différents phénomènes de rhéologie ou de stabilité observés sur les mousses, il apparaît crucial de sonder la structure du film généré pendant un réarrangement topologique. Est-il raisonnable de proposer un mécanisme générique pour la dynamique des T1s ? Quelles sont les conditions de rupture des films ? Pour répondre à ces questions, nous allons reproduire un événement T1 dans un système modèle (assemblée de films dans un cadre cubique), et nous allons étudier la structure du film nouvellement formé.

2.2 Expériences

2.2.1 Cadre à T1

2.2.1.1 Montage expérimental

Le réarrangement topologique T1 est généré à l'aide du cadre cubique de Plateau (Weaire *et al.*, 2007; Barrett *et al.*, 2008), constitué de deux carrés face à face reliés par des tiges métalliques coulissantes. Ainsi, le parallélépipède formé possède deux côtés de longueur fixe L_f et un côté de longueur variable L_s (figure 2.4(a) et 2.4(b)). Trois tailles de cadre L_f ont été testées : 4, 8 et 16 mm. Quand le cadre est placé dans une configuration telle que $L_s < L_f$, et qu'il est retiré d'une solution moussante, un réseau de films est créé. Il comporte 12 films s'accrochant au cadre, et se rejoignant en un film central vertical. Tous ces films se rejoignent en 12 bords de Plateau (figure 2.1(b), et image de gauche de la figure 2.4(b)). Le rayon de courbure du bord de Plateau est modifié en retirant du liquide de l'assemblée de films à l'aide d'un papier absorbant.

En augmentant la longueur L_s de façon quasistatique avec une vis micrométrique, la taille du film central décroit, jusqu'à ce qu'il disparaisse, en formant un nœud où se rejoignent 8 bords de Plateau. Ce réseau étant instable dans nos conditions expérimentales, le système évolue spontanément vers une nouvelle configuration stable. Un nouveau film est alors créé orthogonalement au précédent (figure 2.4(b)). Une légère asymétrie du cadre est ajoutée en

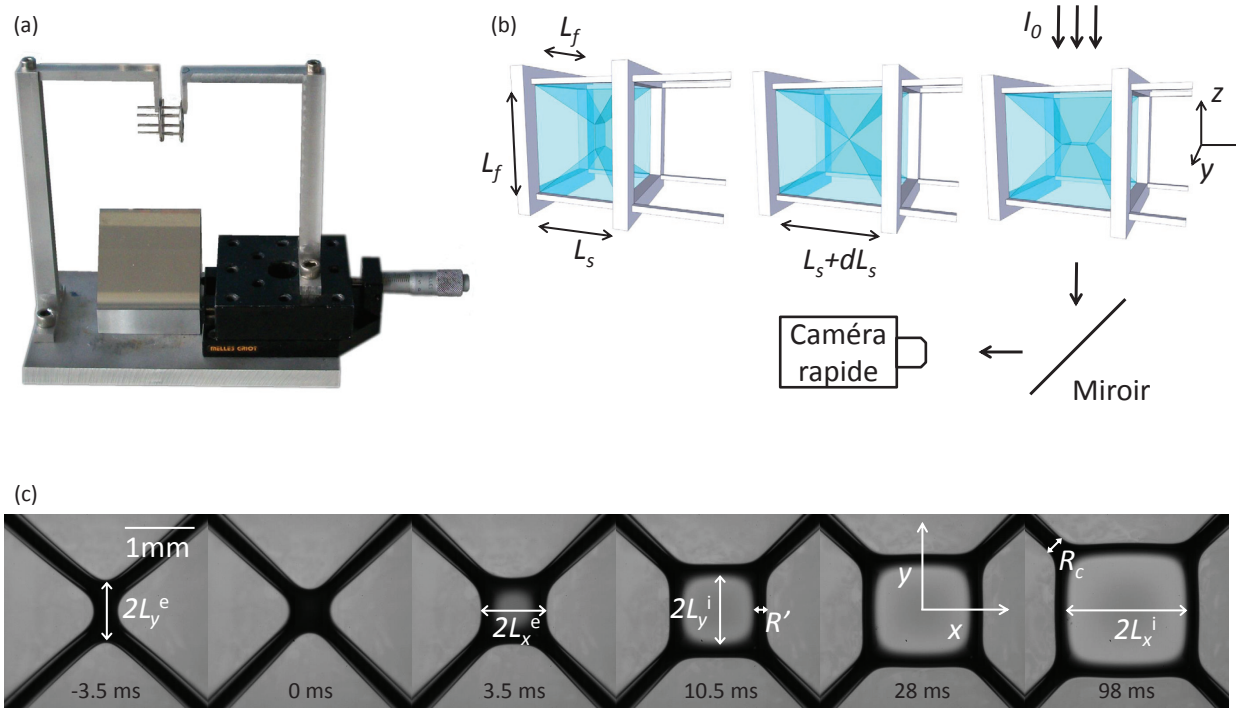


Fig. 2.4 – (a) Photo du cadre utilisé, comportant une vis micrométrique et un miroir. (b) Réseau de films créés dans le cadre avant l'événement T1 (gauche), dans sa position métastable (milieu) et à la fin du réarrangement (droite). (c) Séquence d'images du film fraîchement créé. R_c est le rayon de courbure du bord de Plateau, L_x^i et L_y^i les largeurs du film suivant x et y, L_x^e et L_y^e les largeurs du film prenant en compte les bords de Plateau suivant x et y. R' correspond à une deuxième méthode de mesure du rayon de courbure du bord de Plateau.

allongeant les côtés horizontaux des carrés de 0.4 mm, afin de former systématiquement des films horizontaux. Les effets gravitaires sont alors négligeables dans ce processus. Dans cette situation, la transition a lieu quand le parallélépipède a une taille de 8x8.4x8.7 mm.

Le cadre est éclairé par le haut, et le nouveau film peut être observé directement au cours de sa formation par une caméra rapide (Photron SA-4) jusqu'à 2000 fps.

2.2.1.2 Description géométrique du réseau de films

La figure 2.4(c) montre une séquence d'images de la création et de l'agrandissement du nouveau film. Avant la transition, seul un bord de Plateau du film vertical est visible. Sa longueur et sa largeur sont appelées L_x^e et L_y^e, et sont représentées sur la figure 2.4(c). Le temps initial est défini comme étant l'instant où L_y^e est minimum, c'est-à-dire quand le vertex est symétrique. Le nœud est alors dans une position métastable où 8 films se rejoignent.

L'agrandissement d'un nouveau film carré, aux côtés arrondis, est ensuite observé. Deux tailles peuvent être définies suivant chaque direction : les largeurs du film comprenant les bords de Plateau sont notées L_x^e et L_y^e, et les largeurs réelles du film notées L_x^i et L_y^i (figure 2.4(c)).

Lorsque le film a fini d'évoluer, les longueurs des bords de Plateau créés $l_{\mathrm{BdP}} \approx L_{x,\mathrm{fin}}^e$ définissent une position d'équilibre, l'indice "fin" indiquant une mesure à la fin du T1. Afin de comparer les caractéristiques du réseau de films à une mousse réelle, une taille de bulle équivalente R_b est déterminée en considérant la cellule de Kelvin équivalente (Cantat *et al.*, 2010) :

$$R_b \approx l_{\mathrm{BdP}} \left(\frac{6\sqrt{2}}{\pi} \right)^{1/3} \tag{2.1}$$

Ainsi, les cadres de largeur 4, 8 et 16 mm correspondent respectivement à des longueurs l_{BdP} de 1.22 ± 0.05, 2.44 ± 0.1, et 4.88 ± 0.2 mm, et donc des diamètres de bulles équivalents de 1.7 ± 0.1, 3.4 ± 0.2 et 6.8 ± 0.3 mm.

Par ailleurs, le rayon de courbure des bords de Plateau R_c est mesuré à l'équilibre final en différentes positions :

- la largeur minimale de la projection des bords de Plateau diagonaux donne directement le rayon de courbure du bord de Plateau (figure 2.4(c) à droite) ;
- il est aussi possible d'obtenir le rayon de courbure à partir des bords de Plateau formant un carré autour du film. Dans ce cas, la largeur de la projection R' (figure 2.4) est reliée à R_c par : $R_c = 2R'/\sqrt{3}$. Cependant, il est difficile de déterminer la transition entre le nouveau film et le bord de Plateau, car il est plus épais que les films adjacents, et peut apparaître sombre sur les images.

Selon les conditions d'éclairage, les réflexions de la lumière sur les films et les bords de Plateau modifient l'image reçue par la caméra. Une analyse détaillée du chemin optique au niveau des bords de Plateau serait donc nécessaire pour mesurer précisément leur rayon de courbure. Nous considérerons que la mesure du rayon de courbure sur les films diagonaux, obtenue en transmission et représentée figure 2.4(c) pour un temps de 98 ms, est la mesure pour laquelle il y a le moins de distorsions possibles. La comparaison des deux méthodes donne une erreur de $\pm 15\%$.

Par ailleurs, en raison du drainage gravitaire, la fraction liquide n'est pas homogène dans l'assemblée de films. La largeur du bord de Plateau est mesurée généralement par le dessous à l'aide d'un miroir (figure 2.4(b)). Elle a donc été comparée à la largeur des bords de Plateau en contact avec le nouveau film par une vue de côté et l'erreur engendrée est de 10%.

Pendant l'agrandissement du film, la largeur des bords de Plateau formant un carré autour du film reste constante. La courbure du bord de Plateau, et donc la pression capillaire, peuvent alors être considérées constantes pendant le réarrangement.

2.2.2 Mesure des champs de vitesse par suivi de particules

La dynamique locale de l'extension du film est habituellement inaccessible, car celui-ci est caché par des bulles fermées. Dans cette expérience, la caméra observe directement le film, et la dynamique est suivie par une dispersion de particules d'iriodin dans la solution moussante. Ces particules ont un diamètre moyen de 5 μm et une concentration faible de l'ordre de 4 g·L^{-1} (*Merck 111 rutile fine satin*). L'ajout des particules ne modifie pas la dynamique globale du réarrangement, et la variation de leur taille [2] ne montre aucun effet sur les profils de vitesse mesurés.

L'écoulement dans le film est obtenu en réalisant un suivi de particules ("particle tracking"), à l'aide d'une routine Matlab développée pour d'autres études (Geraud *et al.*, 2013). Dans une première étape, les particules sont détectées en localisant les maxima d'intensité locaux sur l'image filtrée. Les particules individuelles sont ensuite suivies par une minimisation du déplacement global des particules entre deux images. La vitesse de l'écoulement, représentée figure 2.5(a), est alors déduite des positions des particules obtenues sur n images successives. Selon la dynamique du réarrangement, les vitesses sont calculées par des ajustements sur des temps compris entre 1.5 et 80 ms. Cependant, le profil de vitesse n'est pas résolu suivant l'épaisseur du film, et correspond donc à une vitesse moyenne en une position (x,y) donnée.

2.2.3 Mesure d'épaisseur

L'épaisseur locale du film liquide $h(x, y, t)$ est mesurée par deux techniques, en fonction de la gamme d'épaisseur observée.

2.2.3.1 Mesure par absorption

La première méthode, décrite par Lastakowski *et al.* (2014), est basée sur l'absorption de lumière. Un colorant (Brilliant Black BN, Sigma, 60%, No. 211842) est ajouté dans la solution de tensioactifs avec une concentration C_{col} =5 g·L^{-1}. L'effet du colorant sur la dynamique globale du réarrangement sera discutée dans la suite (paragraphe 2.4.2.1(b)). L'intensité transmise à la caméra I_t, mesurée en niveaux de gris, est reliée à l'épaisseur du film par la loi de Beer-Lambert (figure 2.5(b-c)) :

$$I_t = T I_{0R} \exp(-\alpha h) \tag{2.2}$$

Le coefficient de Beer-Lambert α provient d'une calibration réalisée avec des capillaires en verre, le coefficient de transmission T est mesuré sur un film ne comportant pas de colorant, et I_{0R} est l'intensité mesurée sans film de savon présent. La méthode de mesure et la calibration sont détaillées en annexe A.1. Afin de réduire le bruit, l'épaisseur est calculée en moyennant l'intensité sur des carrés de 3 pixels de côté et suivant les symétries le long des axes x et y. La résolution latérale de la mesure est donc de 19 μm.

Les épaisseurs obtenues avec cette méthode ont été vérifiées avec un interféromètre commercial (*oceanoptics*). La comparaison des résultats sur un même film montre une bonne corrélation, avec une erreur de l'ordre de 1 μm dans une gamme d'épaisseurs de 4 à 16 μm. Cette méthode est

2. Le même type de particules est testé pour un diamètre moyen de 100 nm.

cependant limitée aux films épais, car l'absorption de lumière devient inférieure à la sensibilité de la caméra pour des longueurs traversées inférieures à $2\,\mu$m.

2.2.3.2 Mesure par interférométrie

Une autre méthode a donc été développée pour mesurer l'épaisseur locale de films "fins". Le film est éclairé par une lumière monochromatique de longueur d'onde λ_0 =545 nm (lampe de Sodium associée à un filtre passe-bande) avec un angle d'incidence θ_i de 15°. La lumière réfléchie est reçue par la caméra rapide après transmission par la binoculaire. Des images des franges d'égale épaisseur $h(x, y, t)$ sont alors obtenues (figure 2.5(d)). Si p est l'ordre des interférences, alors on peut définir $P = 2p+1$ et $P = 2p$ pour les interférences respectivement constructives et destructives. L'épaisseur de la portion de film située à la position d'une frange est alors donnée par :

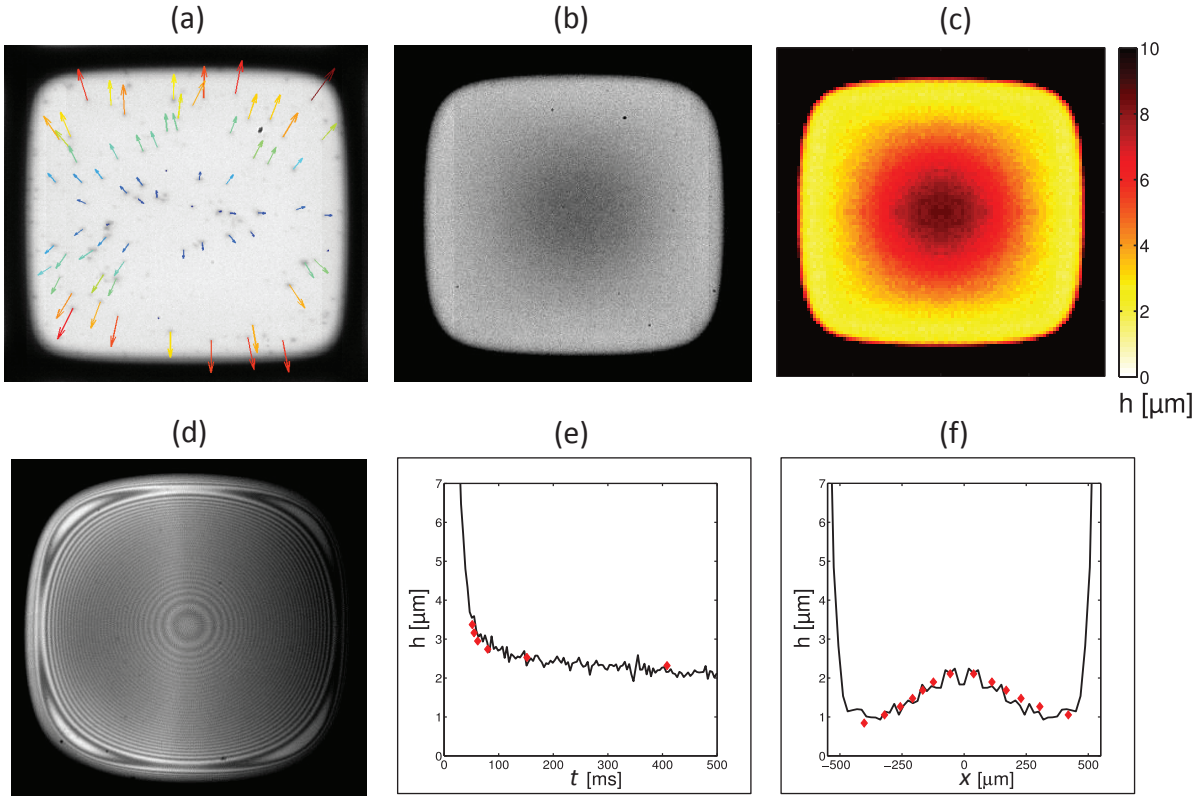


Fig. 2.5 – (a) Vitesse des particules 13 ms après la création du nouveau film, pour une solution de SDS et de colorant contenant 40% de glycérol. (b-c) Mesure d'épaisseur par absorption de lumière 100 ms après la création du film, réalisée avec une solution de SDS contenant du colorant et 10% de glycérol. L'intensité lumineuse (b) et l'épaisseur h correspondante (c) sont représentées. (d) Mesure d'épaisseur par interférométrie utilisant une lumière monochromatique. Le film est observé 28 ms après la création du film pour une solution de SDS contenant du colorant et 10% de glycérol. (e) Évolution avec le temps t de l'épaisseur h au centre du nouveau film, mesurée par absorption (trait noir) et par interférométrie (points rouges). Le mélange comporte du SDS ($3\,\mathrm{g{\cdot}L^{-1}}$), du dodécanol ($0.3\,\mathrm{g{\cdot}L^{-1}}$), du colorant ($5\,\mathrm{g{\cdot}L^{-1}}$), et 10% de glycérol. (f) Profil d'épaisseur mesuré suivant la coordonnée x sur les mêmes enregistrements à t=800 ms.

$$h(x, y, t) = \frac{P}{4n\cos\theta_r}\lambda_0 \tag{2.3}$$

où n est l'indice de réfraction de la solution moussante et θ_r l'angle de réfraction vérifiant $\sin\theta_i = n\sin\theta_r$. Le calcul est détaillé en annexe A.2.

Afin de déterminer l'ordre d'interférence des franges, et donc de mesurer la valeur absolue de l'épaisseur, les images sont enregistrées jusqu'à ce que le film noir commun soit visible. Comme seuls les extrema de l'intensité lumineuse peuvent être distingués, l'incertitude de la mesure est donnée par 1/8 de la longueur d'onde lumineuse, c'est-à-dire 60 nm. L'incertitude spatiale est estimée comme étant 1/4 de la distance entre deux extrema.

2.2.3.3 Validation de la mesure d'épaisseur

Dans le but de valider la mesure d'épaisseur par la méthode d'absorption, les résultats obtenus sont comparés avec ceux issus de la méthode interférométrique. L'épaisseur mesurée doit alors se situer dans une gamme où les deux méthodes sont valables. Pour cela, un mélange de sodium dodécyle sulfate (SDS, 4.8 g·L^{-1}) et de dodécanol (0.3 g·L^{-1}) est réalisé dans de l'eau contenant 40% de glycérol. Comme les mesures ne sont pas faites avec le même montage, il n'est pas possible de mesurer l'épaisseur sur le même événement T1. Ainsi, du colorant (5 g·L^{-1}) est ajouté dans les deux cas, car il modifie légèrement la dynamique du réarrangement, ce qui sera détaillé en partie 2.4. Il est également nécessaire de comparer deux mesures qui ont des rayons de courbure de bord de Plateau semblables, ainsi qu'une dynamique semblable.

Les figures 2.5(e-f) montrent une comparaison pour un rayon de courbure de bord de Plateau de 430±70 μm. Une bonne corrélation est obtenue pour l'épaisseur centrale du film au cours du temps, ainsi que pour le profil d'épaisseur 800 ms après la formation du film. La mesure par absorption peut donc être considérée valide sur la gamme d'épaisseur testée.

2.2.4 Solutions savonneuses

Afin d'évaluer l'effet des propriétés de surface et du type de tensioactifs sur les T1s, différentes solutions moussantes sont utilisées dans les expériences. Les compositions sont présentées dans le tableau 2.1.

	SDS	SLES	CAPB	MAc	Glycérol	Colorant	η	γ
A	-	3.3	1.7	0.2	10	5	1.4	24
B	-	3.3	1.7	0.2	30	5	2.2	24
C	-	3.3	1.7	0.2	40	5	3.4	24
D	-	3.3	1.7	0.2	50	5	5.1	24
E	4.8	-	-	-	10	5	1.4	37
F	4.8	-	-	-	20	5	1.7	37
G	4.8	-	-	-	30	5	2.2	37
H	4.8	-	-	-	40	5	3.4	37
I	4.8	-	-	-	50	5	6.1	37

Tab. 2.1 – Compositions et propriétés des solutions : concentration en SDS, SLES, CAPB, MAc et colorant (g·L^{-1}), concentration massique en glycérol (wt%), viscosité (mPa.s), et tension de surface γ (mN·m^{-1}) à température ambiante ($\sim$ 23°C).

Une première catégorie de solutions se compose du mélange d'un tensioactif anionique - le sulfate de lauryldioxyéthylène (SLES, produit par Stepan Co., Northfield, IL, de nom commercial STEOL CS-170) -, d'un tensioactif zwitterionique - la bétaine cocoamidopropyle (CAPB, produit par Goldschmidt, Essen, Allemagne, de nom commercial Tego Betaine F50) - et d'acide myristique (MAc, Fluka, pureté 98.0 g GC, No. 70082). Elle est réalisée en préparant une solution de SLES et CAPB avec un rapport de concentration massique 2 :1, et 10% en masse de tensioactifs total. Le MAc est ensuite dissout pendant plusieurs heures à environ 60°C, puis le mélange obtenu est dilué d'un facteur 20. Cette solution est connue pour avoir un grand module dilatationnel de surface, ce qui donne de la rigidité aux interfaces liquide/gaz (Golemanov *et al.*, 2008).

La seconde catégorie de solutions de tensioactifs comporte du sodium dodécyle sulfate (SDS, Sigma, 98.5%, No. L4509).

Dans les deux cas, la viscosité de volume est modifiée en changeant la concentration massique en glycérol. Elle a été mesurée à l'aide de viscosimètres capillaires de Ubbelohde. La tension de surface des solutions a été obtenue par la méthode de Wilhelmy (appareil Nima), détaillée dans le paragraphe 1.2.1.

2.3 Mécanisme de formation du nouveau film

2.3.1 Résultats expérimentaux

La dynamique du liquide à l'intérieur du film fraîchement formé a été étudiée pour les différentes solutions de tensioactifs reportées dans le tableau 2.1, et deux comportements sont observés (figure 2.6).

Le premier comportement est obtenu pour les expériences réalisées avec les solutions A-D (tableau 2.1 et première colonne de la figure 2.6). La vitesse $V(x, y, t)$ du liquide dans le film suivant l'axe x est normalisée par la vitesse des bords de Plateau $V_{\mathrm{BdP}}(t)$ l'entourant. Elle est reportée en fonction de sa position dans le film, normalisée par la demi-largeur du film L_x^i, sur la figure 2.6(a). Seules les particules présentes "loin" des bords de Plateau sont considérées, ce qui correspond aux particules situées à une position (x,y) telle que $|x| < 0.8L_x^i(t)$ et $|y| < 0.8L_y^i(t)$. Dans cette portion du film, la vitesse est constante et égale à zéro (dans la limite de l'erreur de mesure). Le profil de vitesse est ajusté par une relation linéaire, dont la pente k vaut 0.1 ± 0.1, quelque soit le temps auquel elle est mesurée (figure 2.6(d)).

Les particules visualisées plus près des bords de Plateau peuvent avoir une vitesse non nulle. Cependant, la lumière transmise par le film n'est pas entièrement collectée par la caméra, en raison de réflexions dues à la courbure de l'interface. Cet effet n'est donc pas mesurable, mais une variation de vitesse est attendue entre le liquide situé dans le bord de Plateau et dans le film.

Le profil d'épaisseur du film est mesuré par interférométrie et varie entre 100 nm et 500 nm (figure 2.6(g)). L'épaisseur est maximale au milieu du film et minimale près des bords de Plateau. Dans tout le film, l'épaisseur diminue au cours du temps. Notons que la dynamique du T1 a lieu sur des échelles de temps de l'ordre de 10 s.

Le second comportement est observé pour les solutions E et H (figure 2.6, respectivement colonnes 2 et 3), qui diffèrent par leur concentration en glycérol. Les profils de vitesse normalisés sont représentés sur les figures 2.6(b) et (c), correspondant respectivement à des viscosités de 1.4 et 3.4 mPa·s, pour un temps t =10 ms. Ils montrent tous les deux une dépendance linéaire

jusqu'à $0.8x/L_x^i(t)$. Cependant, les profils de vitesse ont des pentes k égales à 0.45 ± 0.2 et 0.75 ± 0.2, pour des viscosités de volume respectives de 1.4 et 3.4 mPa·s (figures 2.6(e-f)). Une extension homogène du film conduirait à $k = 1$, donc on s'attend de nouveau à une variation de la vitesse près des bords de Plateau. Par ailleurs, la pente du profil de vitesse est constante avec le temps pour la plus faible viscosité, alors qu'elle augmente d'environ 0.5 pour la plus grande viscosité. Par une mesure en l'absence de colorant, nous avons vérifié que les différences observées entre les deux viscosités ne proviennent pas d'une modification des propriétés interfaciales.

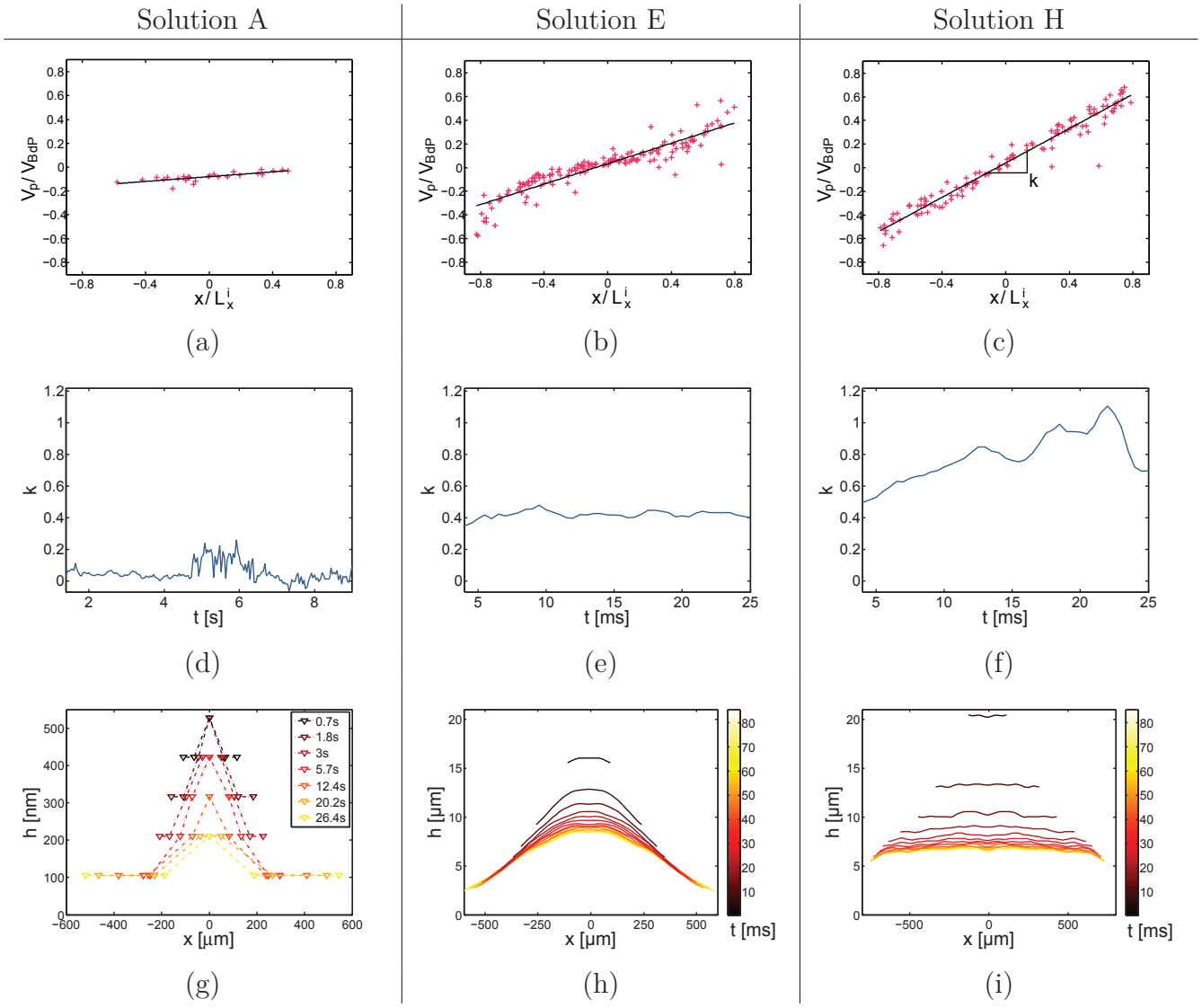


Fig. 2.6 – (a-b-c) Vitesse des particules normalisées par la vitesse du bord de Plateau V_{BdP}, en fonction de la position normalisée par la moitié de la largeur du film L_x^i au temps t =380 ms (a), ou au temps t =10 ms (b-c). (d-e-f) Évolution de la pente du profil de vitesse normalisée, calculée comme la moyenne suivant les directions x et y, au cours du temps. (g-h-i) Profils d'épaisseur du film liquide pendant un réarrangement à différents temps. (a-d-g) sont obtenus pour la solution A (première colonne), (b-e-f) et (c-f-i) respectivement pour les solutions E et H (viscosités de 1.4 et 3.4 mPa·s). Ces résultats sont obtenus pour un rayon de courbure $R_c = 280\mu$m.

Les profils d'épaisseur, mesurés par absorption, montrent un amincissement du film pendant son extension (figure 2.6(h-i)). À un temps donné, l'épaisseur est maximale au centre du film et présente un minimum près des bords de Plateau. Cependant, le profil est arrondi pour la plus faible viscosité, avec une différence de 6 μm entre le maximum et le minimum ($R_c = 280\mu$m et $t = 80$ms), alors qu'il est quasiment plat pour la plus grande viscosité ($\Delta h = 1\mu$m).

On peut remarquer que l'épaisseur du film est de l'ordre de quelques micromètres pour ces solutions, à comparer avec la centaine de nanomètres du cas précédent. L'échelle de temps du T1 est dans ce cas de l'ordre de 10 ms.

Les résultats présentés ici sont obtenus avec le cadre de côté 8 mm, mais sont similaires pour les autres cadres. Les résultats ne sont pas non plus modifiés dans le cas où le film est créé verticalement, sauf que la zone plus épaisse du film retombe dans le bord de Plateau environ $10 - 30$ ms après sa création.

Ainsi, il est possible de distinguer deux cas limites. Pour les interfaces dites rigides (paragraphe 1.2.3.2(d)), les profils de vitesse suggèrent que le liquide est totalement au repos dans le film. La formation du nouveau film résulte donc de l'échange de liquide avec les bords de Plateau, qui agissent comme réservoir. Dans ce mécanisme, le film est tiré du bord de Plateau, comme schématisé sur la figure 2.7(a), ce qui a déjà été proposé auparavant (Buzza *et al.*, 1995; Biance *et al.*, 2011; Seiwert *et al.*, 2013). Concernant les interfaces dites mobiles et possédant une grande viscosité de volume, la dépendance du profil de vitesse est linéaire avec une pente proche de 1, ce qui est caractéristique d'un écoulement élongationnel (figure 2.7)(b). Entre ces deux cas, les interfaces dites mobiles et possédant une faible viscosité de volume ont une pente intermédiaire proche de 0.5, ce qui suggère une compétition entre ces deux mécanismes. Dans la suite de ce chapitre, ces comportements vont être étudiés plus en détail. Auparavant, nous présentons une analyse dimensionnelle permettant de prédire le mécanisme choisi.

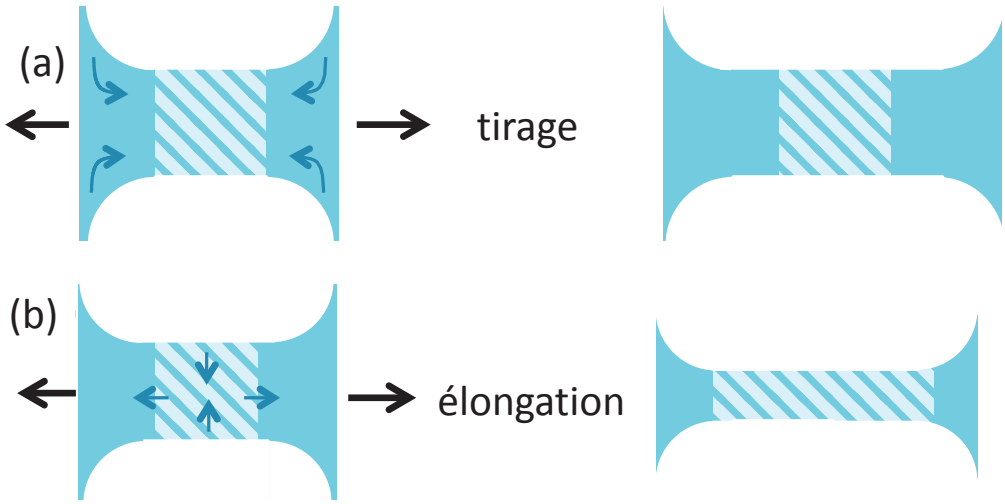


Fig. 2.7 – Deux mécanismes de formation du film : tirage du liquide hors des bords de Plateau (a) et étirement du film (b).

2.3.2 Deux mécanismes possibles : analyse dimensionnelle

Nous avons observé deux mécanismes de formation du film pendant les réarrangements topologiques. Le premier consiste en un tirage du film des bords de Plateau, alors que le second est une élongation du film. Dans nos expériences, les deux effets contribuent. En effet, le profil

de vitesse n'est pas purement élongationnel dans le cas des interfaces mobiles, puisque sa pente est inférieure à 1. Il ne vaut pas non plus strictement zéro dans le cas des interfaces rigides. La contribution relative de ces deux mécanismes peut être estimée par des lois d'échelle, à partir des propriétés rhéologiques de volume et d'interface. Pour cela, nous considérons que le mécanisme le moins dissipatif est sélectionné. L'étirement du film est associé à l'élongation de l'interface et donc à une dissipation de viscosité de surface, tandis que le tirage est relié à une dissipation de cisaillement dans le bord de Plateau, et donc de viscosité de volume.

- La force motrice de la relaxation T1 est principalement la tension de surface, à des facteurs géométriques près, et s'écrit par unité de longueur :

$$f_{\text{mot}} \sim \gamma \tag{2.4}$$

- La forces de résistance f_e associée à l'élongation de surface, provenant de la viscosité de surface, s'écrit :

$$f_e \sim \mu_s^* \frac{\dot{L}_x^i}{L_x^i} \tag{2.5}$$

  avec μ_s^* la somme des viscosités de surface dilatationnelles et de cisaillement, et $\dot{L}_x^i$ la dérivée de L_x^i par rapport au temps.
- La force de dissipation visqueuse f_t due au tirage vaut quant à elle (Cantat, 2013) :

$$f_t \sim \gamma Ca^{2/3} \tag{2.6}$$

  avec $Ca = \frac{\eta \dot{L}_x^i}{\gamma}$.

Les deux contributions à la dissipation sont du même ordre de grandeur lorsque $f_e = f_t$, donc quand la largeur du film vaut $L_c \sim \frac{\mu_s^*}{\eta}\text{Ca}^{1/3}$. De plus, pour cette longueur critique, $f_{\text{mot}} \sim f_e + f_t \sim 2f_t$, d'où Ca ~ 1. Cette longueur critique peut alors s'écrire :

$$L_c \sim \frac{\mu_s^*}{\eta} \tag{2.7}$$

Elle représente en fait la longueur de Boussinesq. Si $L_x^i < L_c$, le mécanisme de tirage est dominant. Dans le cas contraire, $L_x^i > L_c$ et la contribution d'élongation est plus importante. Cette analyse en loi d'échelle souligne différents points et reflète qualitativement nos observations :

- Quand la viscosité de surface est grande, la dissipation associée à l'élongation devient plus grande que la dissipation due au tirage, et le mécanisme de tirage est sélectionné. Ceci est cohérent avec les observations dans le cas des interfaces rigides, où la pente du profil de vitesse est quasiment nulle.
- Quand la viscosité de volume domine, l'élongation du film sera plus favorable. C'est observé avec les solutions les plus visqueuses, où la pente du profil de vitesse, et donc l'élongation, est plus importante.
- Pendant le processus, le rapport des deux contributions varie car L augmente. Le tirage est alors plus facilement sélectionné pour des petites tailles de film, c'est-à-dire aux temps courts, puis est progressivement remplacé par de l'élongation quand le film s'agrandit. Ainsi, la pente du profil de vitesse est supposée augmenter avec le temps, ce qui est observé en figure 2.6(c).

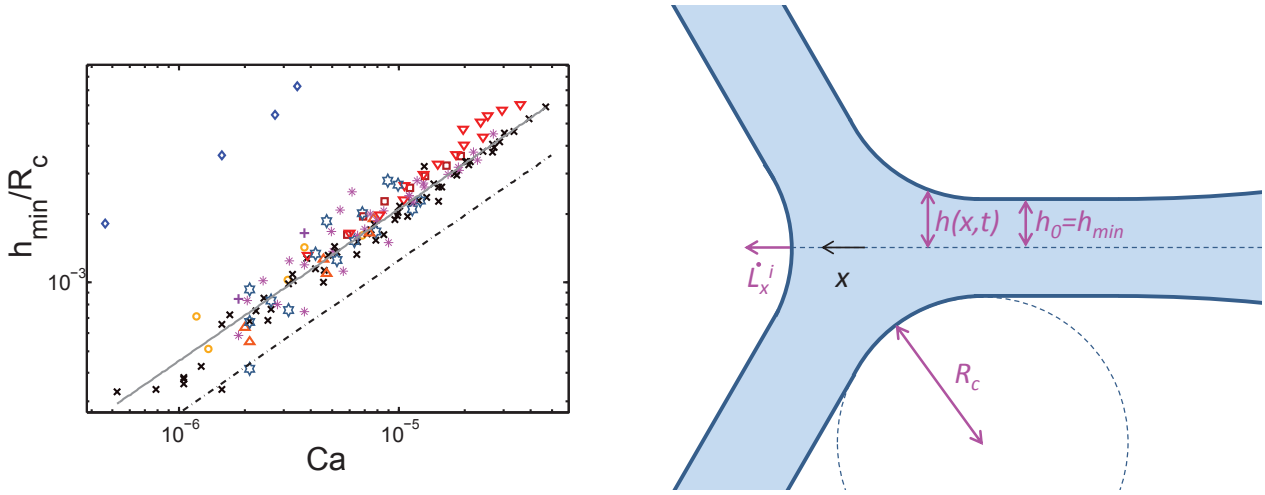
Il faut noter que ce scénario, tirage suivi d'une extension, est en contradiction avec des expériences relatées récemment sur l'agrandissement d'un film déjà formé (Seiwert *et al.*, 2013). Dans ces conditions, la chronologie est inversée. Une extension, attribuée à la mise en place

d'une contrainte de Marangoni, est suivie d'un mécanisme de tirage. Contrairement à notre expérience, le film est étiré à taux imposé à partir d'un film déjà formé de taille non négligeable L. La condition initiale est donc cruciale pour comprendre le mécanisme physique mis en jeu pendant la génération du film. En effet, afin d'assurer un mécanisme de tirage, un gradient de tension de surface doit être établi à la surface du film (paragraphe 1.3.1). Cette contrainte de Marangoni est très faible, et ne nécessite qu'un taux d'extension $\delta L/L_0$ du film compris entre 1 et 10% (Seiwert *et al.*, 2013). Dans le cas de la relaxation du T1, la taille $L_x^i(t=0)$ est très faible, et cette élongation initiale est atteinte instantanément pendant la dissociation du vertex. Cette première étape ne peut donc pas être observée expérimentalement.

Ainsi, le tirage est établi, jusqu'à ce que l'élongation visqueuse de la surface implique une dissipation plus faible. Il faut donc attendre que le taux d'élongation diminue, c'est-à-dire que la vitesse des bords de Plateau diminue, ou que la taille des films augmente (équation 2.5), ce qui a lieu simultanément.

2.3.3 Tirage : cas du liquide extrait des bords de Plateau

Dans le cas des solutions A-D (tableau 2.1) possédant des interfaces rigides, la génération du film et son profil d'épaisseur sont principalement gouvernés par les échanges de liquide avec les bords de Plateau adjacents. Dans ce type d'échange, l'épaisseur du film est fixée par un équilibre entre la succion capillaire et l'entraînement visqueux. Ce mécanisme correspond à la situation de la loi de Frankel présentée dans le paragraphe 1.3.1, d'un film tiré d'un bain à vitesse constante (Mysels et Frankel, 1978). Cette loi prédit que l'épaisseur du film dépend linéairement



(a) (b)

Fig. 2.8 – (a) Épaisseur minimale du film, normalisée par le rayon de courbure des bords de Plateau, en fonction du nombre capillaire $Ca = \eta \dot{L}_x^i/\gamma$. La courbe rassemble des mesures obtenues pour le cadre de 8 mm de côté, avec $\eta = 1.4$mPa.s et $240 < R_c < 320\mu$m (x), $\eta = 1.4$mPa.s et $160 < R_c < 240\mu$m ($\triangle$), $\eta = 1.4$mPa.s et $110 < R_c < 160\mu$m ($\star$), $\eta = 2.2$mPa.s et $240 < R_c < 320\mu$m ($*$), $\eta = 2.2$mPa.s et $110 < R_c < 160\mu$m ($+$), $\eta = 3.4$mPa.s et $240 < R_c < 320\mu$m ($\square$), $\eta = 5.1$mPa.s et $240 < R_c < 320\mu$m (∇), $\eta = 1.4$mPa.s et $R_c \approx 58\mu$m ($\diamond$), et pour le cadre de 4 mm de côté avec $\eta = 1.4$mPa.s (o). La ligne en pointillés correspond à la loi de Frankel $h_{\min}/R_c = 2.68Ca^{2/3}$ et la ligne pleine à l'ajustement des données $h_{\min}/R_c = 4.5Ca^{2/3}$. (b) Le schéma rappelle les notations utilisées dans la comparaison entre la loi de Frankel et l'expérience.

du rayon de courbure du ménisque et en loi de puissance de la vitesse d'entraînement à travers le nombre capillaire : $h_0 = 2.68 R_c Ca^{2/3}$ (figure 2.8(b)).

Comme les profils d'épaisseurs ne sont pas plats, on peut supposer dans un premier temps que la zone du film contrôlée par le mouvement du bord de Plateau se situe en périphérie du film. La validité de cette approche est donc vérifiée dans notre cas, en calculant l'épaisseur minimale $h_{\min}$ localisée près du bord de Plateau (figure 2.8(b)), normalisée par le rayon de courbure. Ces données sont représentées en fonction du nombre capillaire instantané, calculé à partir de la vitesse du bord de Plateau ($\mathrm{Ca} = \frac{\eta \dot{L}_x^i}{\gamma}$), sur la figure 2.8(a). La gamme de nombre capillaire est balayée par différents moyens :

- La vitesse des bords de Plateau décroît au cours du temps, donc différents nombres capillaires sont parcourus pendant un réarrangement.
- Afin d'obtenir une variation plus importante de la vitesse des ménisques, le réarrangement est induit en imposant des rapports d'aspect du cadre supérieurs à celui obtenu dans le cas mobile quasistatique. Pour caractériser cet effet, ΔL_s est défini par la différence de la distance imposée L_s avec la distance minimale nécessaire à la transition $L_{s,\text{quasistatique}}$. Pour le cadre de côté 8 mm, ΔL_s est varié entre 0.6 et 1.3 mm.
- Des expériences ont été réalisées pour différentes viscosités de volume (solutions A à D), ce qui permet de vérifier une dépendance en nombre capillaire.

Par ailleurs, différents rayons de courbure de bords de Plateau ont également été testés (R_c compris entre 110 μm et 320 μm). Toutes les courbes se superposent sur une courbe maîtresse, et un bon accord avec la loi de puissance 2/3 en nombre capillaire est obtenu. Cependant, le préfacteur déduit de l'ajustement vaut 4.5 ± 1.3, alors que la valeur prédite par la théorie de Frankel est 2.68.

Seule une mesure réalisée pour R_c =58 μm ne se superpose pas avec les autres points (figure 2.8(a)). Les figures d'interférences étant moins régulières dans ce cas, l'écart peut être expliqué par la physico-chimie complexe de la solution. Par ailleurs, l'épaisseur attendue par la loi de Frankel est inférieure à 100 nm, ce qui est comparable à la taille des micelles et du film noir commun. Les forces d'interaction entre les interfaces peuvent alors devenir importantes.

La différence du préfacteur entre nos expériences et la loi de Frankel peut être attribuée à différents phénomènes que nous détaillons maintenant.

2.3.3.1 Approximation d'un écoulement stationnaire et d'une taille finie de film

La loi de Frankel décrit le tirage d'un film plat infini à vitesse constante. Les hypothèses reposent sur une approximation de stationnarité, se basant sur le fait que la vitesse ne varie pas avec le temps, et que le film créé est plan loin du ménisque. Dans notre cas, les variations de vitesse entraînent des variations de l'épaisseur de film créé au cours du temps. L'approximation de stationnarité peut donc être discutée. À bas nombre de Reynolds (Re<1) et dans l'approximation des faibles pentes ($\partial h/\partial x \ll 1/100$), l'équation de Stokes peut être utilisée pour retrouver l'équation d'évolution instationnaire du film liquide (Cormier *et al.*, 2012; Seiwert *et al.*, 2013), ce qui est décrit dans la suite (paragraphe 2.3.4.2).

Même si les effets instationnaires peuvent être non-négligeables, la comparaison des résultats expérimentaux à la résolution numérique de l'équation 2.20 permet d'exclure cette possibilité pour expliquer l'écart des données au modèle de Frankel.

2.3.3.2 Forme du bord de Plateau et rayon de courbure hors équilibre

Pendant le réarrangement topologique, le bord de Plateau est hors équilibre, et il peut donc être déformé, comme représenté sur la figure 2.9. Sa déformation peut conduire à une variation

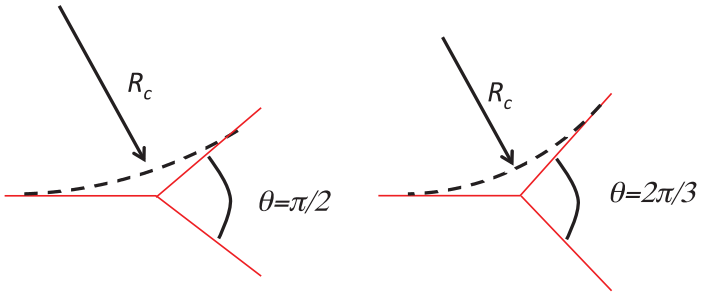


Fig. 2.9 – Le schéma représente les variations de rayon de courbure du bord de Plateau, dues à la forme hors-équilibre de l'assemblée de films, l'angle variant entre $\pi/2$ au début de la relaxation et $2\pi/3$ à l'équilibre.

du rayon de courbure du bord de Plateau. Une analyse géométrique simple montre que l'angle entre le nouveau film et les films adjacents varie entre $\pi/2$ et $2\pi/3$. On peut supposer qu'il y a conservation de l'aire de la section du bord de Plateau pendant son mouvement, et que cette section a des bords circulaires, dont la tangente à l'intersection des films est nulle. Ces hypothèses impliquent une augmentation du rayon de courbure de 40%. En prenant cet effet en compte, l'écart à la loi de Frankel est réduit à 23% au lieu de 50% observé précédemment, et se retrouve dans la barre d'erreur provenant de la mesure du rayon de courbure.

2.3.4 Élongation du film

2.3.4.1 Auto-similarité de l'épaisseur du film

Pour les deux expériences réalisées avec les solutions E et H (tableau 2.1), un écoulement bouchon est supposé dans le film : la vitesse du liquide est la même dans toute l'épaisseur du film à une position (x,y). Nous pouvons vérifier ce point par l'étude de l'évolution du profil d'épaisseur, en appliquant la loi de conservation du volume et le profil de vitesse mesuré. Ainsi, d'après les résultats présentés précédemment, la vitesse du liquide dans le film $V(x,t)$ suit un profil partiellement élongationnel :

$$V(x,t) = k\frac{x}{L_x^i(t)}\frac{\partial L_x^i(t)}{\partial t} \tag{2.8}$$

où k est la pente du profil de vitesse. De plus, la conservation du volume s'écrit, en 2D :

$$x\frac{\partial h}{\partial t}(x,t) + \frac{\partial V h x}{\partial x}(x,t) = 0 \tag{2.9}$$

En combinant les équations 2.8 et 2.9, on obtient :

$$\frac{\partial h}{\partial t}(x,t) = -k\frac{\dot{L}_x^i(t)}{L_x^i(t)}\left(2h(x,t) + x\frac{\partial h}{\partial x}(x,t)\right) \tag{2.10}$$

Par ailleurs, l'expression de la différentielle dh est donnée par :

$$\mathrm{d}h(x,t) = \frac{\partial h}{\partial x}(x,t)\mathrm{d}x + \frac{\partial h}{\partial t}(x,t)\mathrm{d}t \tag{2.11}$$

La combinaison des équations 2.10 et 2.11 donne :

$$\mathrm{d}h(x,t) = \frac{\partial h}{\partial x}(x,t)\left(\mathrm{d}x - k\frac{\dot{L}_x^i(t)}{L_x^i(t)}x\mathrm{d}t\right) - 2k\frac{\dot{L}_x^i(t)}{L_x^i(t)}h(x,t)\mathrm{d}t \tag{2.12}$$

En suivant une particule advectée suivant le profil de vitesse (équation 2.8), dx et dt sont reliés par :

$$\mathrm{d}x - k\frac{\dot{L}_x^i(t)}{L_x^i(t)}x\mathrm{d}t = 0 \tag{2.13}$$

Alors :

$$\mathrm{d}h(x,t) = -2k\frac{\dot{L}_x^i(t)}{L_x^i(t)}h(x,t)\mathrm{d}t \tag{2.14}$$

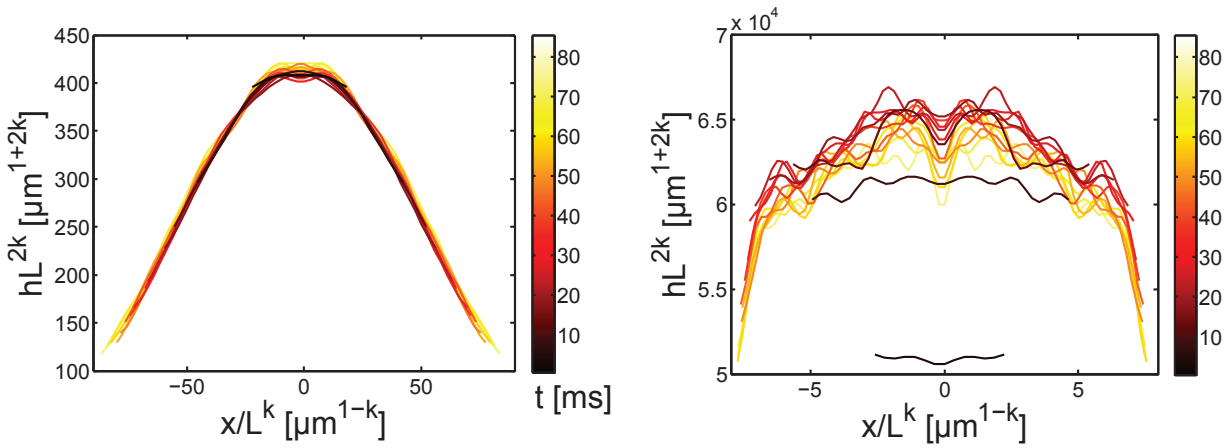
Par intégration, l'équation suivante est obtenue :

$$h(x,t) = \xi(x)\frac{1}{L_x^i(t)^{2k}} \tag{2.15}$$

où $\xi(x)$ est une fonction constante suivant les lignes $x = aL_x^i(t)^k$ (intégration de l'équation 2.13, a étant une constante d'intégration). Ainsi, une solution satisfaisant l'équation de conservation du volume s'écrit :

$$h(x,t) = \frac{1}{L_x^i(t)^{2k}}f\left(\frac{x}{L_x^i(t)^k}\right) \tag{2.16}$$

La fonction f est une fonction arbitraire qui correspond à la forme du film conservée pendant l'élongation.



(a) (b)

Fig. 2.10 – Profils d'épaisseur autosimilaires mesurés par absorption de lumière pour des solutions de SDS et colorant à des viscosités de 1.4 (a) et 3.4 mPa·s (b) pour R_c =280 μm (même profils que ceux représentés en figure 2.6(h-i)). Le coefficient k est ajusté dans le but de superposer les profils d'épaisseur, et est égal à 0.36 et 0.95 pour des viscosités respectives de 1.4 et 3.4 mPa·s.

Les profils d'épaisseur multipliés par $L_x^i(t)^{2k}$, pris à différents moments pendant l'extension du film, sont représentés en fonction de $x/L_x^i(t)^k$ sur la figure 2.10(a) pour une viscosité de 1.4 mPa·s. La superposition des courbes montre une bonne auto-similarité entre les profils d'épaisseur au cours d'un T1, ce qui confirme que les particules suivent l'écoulement liquide à l'intérieur du film. La valeur de k utilisée pour ajuster les profils est 0.36 ± 0.06 pour cette viscosité.

Comme montré par la figure 2.10(b), les résultats sont similaires pour la plus grande viscosité de 3.4 mPa·s. En effet, l'auto-similarité est de nouveau observée avec un facteur $k = 0.95 \pm 0.25$ pour des temps supérieurs à 10 ms. Cependant, les premiers profils ne se superposent pas, ce qui est attribué à l'augmentation de la pente du profil de vitesse au cours du temps, observée sur la figure 2.6(f).

Ainsi, nous avons vérifié la conservation du volume pour les deux viscosités. Le facteur k estimé par cette méthode est en bon accord avec la pente des profils de vitesse obtenus (figures 2.6(b-c), $k = 0.45 \pm 0.2$ et $k = 0.75 \pm 0.2$ pour les viscosités respectives de 1.4 et 3.4 mPa·s).

De plus, les profils d'épaisseur montrés sur la figure 2.10 excluent une zone de 100 μm de large le long des bords de Plateau. En fait, les ailes des profils ne se superposent pas par la loi de conservation du volume. Ceci est cohérent avec une pente des profils de vitesse inférieure à 1, correspondant à un échange de liquide entre les bords de Plateau et le film.

2.3.4.2 Forme des profils d'épaisseur : effets instationnaires

(a) Interprétation qualitative de la forme des profils

Un point important qui mérite d'être discuté est l'inversion de courbure observée au cours de l'événement T1, qui se conserve ensuite pendant toute la formation du film. En effet, au début du T1, quand le film n'est pas encore créé, la forme du film est concave : elle correspond à un vertex. Elle peut être décrite, au premier ordre, par une forme parabolique. Ensuite, pendant le processus de formation du film, une bosse apparaît au milieu du film, rappelant l'observation de *dimple* lors du drainage capillaire (Chan *et al.*, 2011).

Dans le cas d'interfaces mobiles, les profils mesurés pour les deux viscosités n'ont pas la même forme, la plus grande viscosité correspondant à un profil plus plat. La bosse pourrait donc être une signature du mécanisme de tirage pour générer le film. En effet, dans le cas d'une

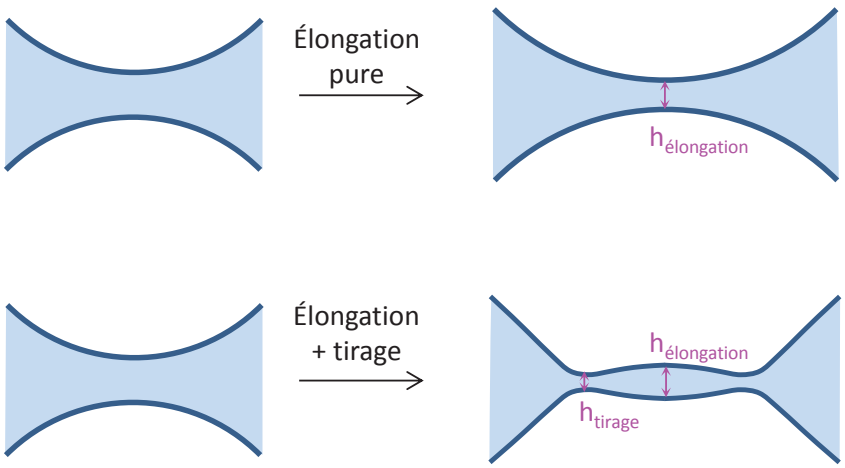


Fig. 2.11 – Schéma de l'évolution d'un profil initialement parabolique par élongation (auto-similaire), et par une combinaison entre du tirage et de l'élongation (inversion de courbure).

élongation pure, le profil d'épaisseur entier serait auto-similaire, du début à la fin de la création du film (figure 2.11 et paragraphe 2.3.4.1). Il n'y aurait pas d'inversion de courbure et le profil garderait sa forme parabolique initiale. Dans le cas de la plus grande viscosité (3.4 mPa·s), la pente du profil de vitesse est proche de 1, donc la contribution du tirage est presque négligeable : le profil est quasiment plat. Cependant, pour la plus faible viscosité (1.4 mPa·s), la pente du profil de vitesse est proche de 0.5, donc les deux contributions sont comparables. L'épaisseur près du bord de Plateau décroit avec la vitesse en raison du tirage, tandis que le film déjà créé, situé loin des bords de Plateau, conserve sa forme par élongation.

(b) Effet instationnaires

Pour les solutions E et H, la vitesse des bords de Plateau décroît d'un facteur 10 en une dizaine de millisecondes, donc l'échelle de temps varie pendant une même relaxation. L'instationnarité de l'écoulement n'est donc probablement pas négligeable. De plus, au contraire des solutions A-D où le tirage est quasiment la seule source de génération du film, les solutions E et H correspondent aux systèmes où les deux mécanismes sont en compétition.

Afin de décrire plus quantitativement les phénomènes mis en jeu, nous proposons de comparer l'évolution de la forme du film obtenue par la résolution de l'équation d'évolution du film fin à nos résultats expérimentaux. Pour cela, nous utilisons les mêmes hypothèses que celles de Frankel. Cependant, il semble nécessaire de prendre en compte l'écoulement instationnaire et la vitesse tangentielle à l'interface v_s pour décrire l'expérience.

Le problème analytique et numérique présenté dans la suite du paragraphe a été résolu par Jacopo Seiwert et Isabelle Cantat de l'Institut de Physique de Rennes. Nous avons ensuite adapté leur résolution numérique afin de comparer ses résultats à nos expériences.

(b.i) Équations prises en compte

Lorsqu'une vitesse tangentielle de l'interface v_s différente de la vitesse de tirage est prise en compte, le débit de liquide dans le ménisque dynamique (équation 1.16) s'écrit :

$$q_{\text{dynamique}} = \frac{\gamma}{3\eta}\frac{\mathrm{d}^3 h}{\mathrm{d}x^3}(x)h^3(x) + v_s h(x) \tag{2.17}$$

Le raccordement du ménisque dynamique au film plan par conservation du débit n'est alors plus valable, et il faut donc écrire un bilan de matière sur une largeur de ménisque dynamique $\mathrm{d}x$ et un intervalle de temps $\mathrm{d}t$ sur lequel l'épaisseur varie :

$$q_{\text{dynamique}}(x)\mathrm{d}t - q_{\text{dynamique}}(x+\mathrm{d}x)\mathrm{d}t = h(t+\mathrm{d}t)\mathrm{d}x - h(t)\mathrm{d}x \tag{2.18}$$

L'épaisseur du film dans ce régime est donc régie par l'équation suivante :

$$\frac{\mathrm{d}h}{\mathrm{d}t} = -\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}x}\left(\frac{\gamma}{3\eta}h^3\frac{\mathrm{d}^3 h}{\mathrm{d}x^3} + v_s h\right) \tag{2.19}$$

Dans le cas considéré, les franges d'interférence circulaires suggèrent une symétrie radiale. L'équation suivante est alors obtenue :

$$h_t = -\frac{1}{r}\partial_r\left[\frac{\gamma}{3\eta}rh^3\left(h_{rrr} + \partial_r\left(\frac{h_r}{r}\right)\right) + rv_s h\right] \tag{2.20}$$

où les indices t et r indiquent des dérivations respectivement par rapport à t et r, avec r la coordonnée radiale. La vitesse de la surface est contrôlée par l'égalité des contraintes en $z = h(x,t)$ entre le volume et l'interface (Cantat et Dollet, 2012) :

$$\eta \frac{\partial u}{\partial z}(h) = \mu_s^* \frac{\partial^2 v_s}{\partial x^2} \tag{2.21}$$

En égalisant cette contrainte avec le gradient de pression capillaire intégré suivant l'épaisseur, la condition aux limites suivante est obtenue :

$$\frac{\partial^2 v_s}{\partial x^2} = -\frac{\gamma}{\mu_s^*} h \frac{\partial^3 h}{\partial x^3} \tag{2.22}$$

où μ_s^* est la somme des viscosités interfaciales de dilatation et de cisaillement. Cette équation devient en coordonnées radiales :

$$v_{s,rr} + \partial_r \left(\frac{v_s}{r} \right) = -\frac{\gamma}{\mu_s^*} h \left(h_{rrr} + \partial_r \left(\frac{h_r}{r} \right) \right) \tag{2.23}$$

(b.ii) Résolution : conditions limites

Ces équations 2.20 et 2.23 nécessitent plusieurs conditions limites pour être résolues :

– La solution du ménisque dynamique doit rejoindre le ménisque statique possédant une courbure constante notée c_0. On définit un point de référence arbitraire du ménisque statique noté r_l, et l'épaisseur en ce point vaut h_l (figure 2.12). Ce point r_l est utilisé comme point de raccordement entre la solution dynamique déterminée numériquement et le ménisque statique. Pour imposer la condition aux limites en $r = r_l$, la vitesse expérimentale des bords de Plateau est prise en compte dans la simulation pour déplacer le ménisque statique suivant l'axe r. Pour cela, la largeur du film L_x^i mesurée expérimentalement est dérivée au cours du temps et ajustée par une courbe d'équation $z = a/(b+x)^c$. Ainsi, la position du ménisque statique est modifiée à chaque pas de temps en suivant cette

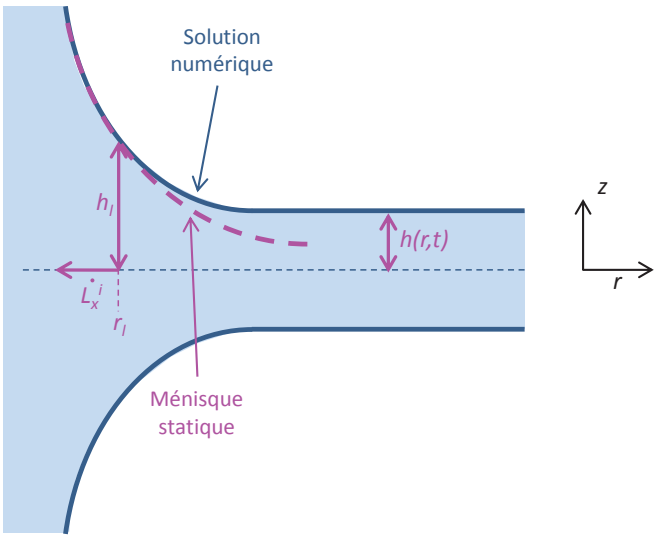


Fig. 2.12 – Schéma et notations utilisées dans l'intégration numérique du problème de la création d'un film en écoulement instationnaire.

vitesse expérimentale. L'épaisseur du ménisque statique est alors égalisée à l'épaisseur du ménisque dynamique en $r = r_l$ par translation du ménisque statique suivant l'axe z.
- Les conditions de symétrie sont appliquées en $r = 0$.
- Le profil d'épaisseur initial $h(r, t = 0)$ est calculé à partir d'un profil expérimental initial $h_{\text{exp}}(r, 0)$. Pour cela, l'équation de Frankel stationnaire est intégrée numériquement en imposant une vitesse constante $V = \frac{\gamma}{\eta}\left(\frac{h(r=0,t=0)}{2.68R_c}\right)^{3/2}$. Un film possédant l'épaisseur initiale expérimentale est alors obtenu avec son ménisque stationnaire. Le film est ensuite coupé de façon à superposer la position du ménisque à celle du profil expérimental initial. Le profil expérimental initial et le profil utilisé dans la simulation sont reportés sur la figure 2.13(a) et (d) en noir et pointillés bleus. On voit que l'accord est satisfaisant.

(b.iii) Résolution numérique

La résolution numérique est réalisée en utilisant une méthode implicite standard similaire à celle de Kondic (2003), ce qui permet d'obtenir un temps de calcul d'environ 30 s par profil.

Le seul paramètre ajustable de l'intégration numérique est le nombre sans dimension λ dépendant des viscosités de surface et de volume, ainsi que de la courbure du bord de Plateau statique :

$$\lambda = \frac{3\eta R_c}{\mu_s^*} \tag{2.24}$$

(b.iv) Comparaison des résultats expérimentaux et numériques

Les profils expérimentaux (traits pleins) et intégrés (pointillés) sont comparés sur la figure 2.13(a) pour la faible viscosité (solution E du tableau 2.1), et sur la figure 2.13(b) pour la grande viscosité (solution H du tableau 2.1). Le profil initial (en bleu) est déterminé par les conditions initiales, comme indiqué précédemment. Pour les deux viscosités, l'évolution des profils intégrés traduit bien l'épaisseur et l'inversion de courbure, avec un seul paramètre ajustable λ ne dépendant pas du temps. En effet, l'évolution de l'épaisseur expérimentale est représentée en fonction de l'épaisseur intégrée, pour le milieu du film où elle est notée H^{mid} (figure 2.13(b-e)) et pour le bord du film où elle est notée H^{min} (figure 2.13(c-f)) : les dépendances sont quasiment linéaires, avec des pentes proches de 1. La comparaison de H^{min} avec l'épaisseur prédite par Frankel ($\diamond$) met en évidence la propriété instationnaire de la dynamique du T1. Par ailleurs, l'introduction du paramètre λ dans les simulations et les variations de l'épaisseur centrale obtenues soulignent l'élongation du film par la dépendance avec la viscosité de surface μ_s^* et l'écoulement dans le ménisque par l'intermédiaire de la viscosité de volume η.

Les valeurs obtenues pour λ sont 0.025 ± 0.005 et 0.07 ± 0.005 pour les viscosités respectives de 1.4 et 3.4 mPa·s, ce qui correspond à des viscosités de surface de 0.08 ± 0.04 et 0.04 ± 0.03 mPa·m·s. Ces valeurs sont 10 fois plus petites que les valeurs reportées dans la littérature (Liu et Duncan, 2003). Ces différences peuvent être attribuées à la présence de colorant dans la solution, ou au caractère non newtonien des interfaces, soumises à des grands taux de déformation et des échelles de temps courtes. Notons que nous reproduisons ces résultats en négligeant l'élasticité du film, ce qui sera discuté dans la suite.

Ainsi, ces expériences montrent que la génération du film pendant un réarrangement topologique est un processus complexe. Selon la nature du tensioactif utilisé, et selon les propriétés rhéologiques du liquide et des interfaces, différents mécanismes de formation du film peuvent

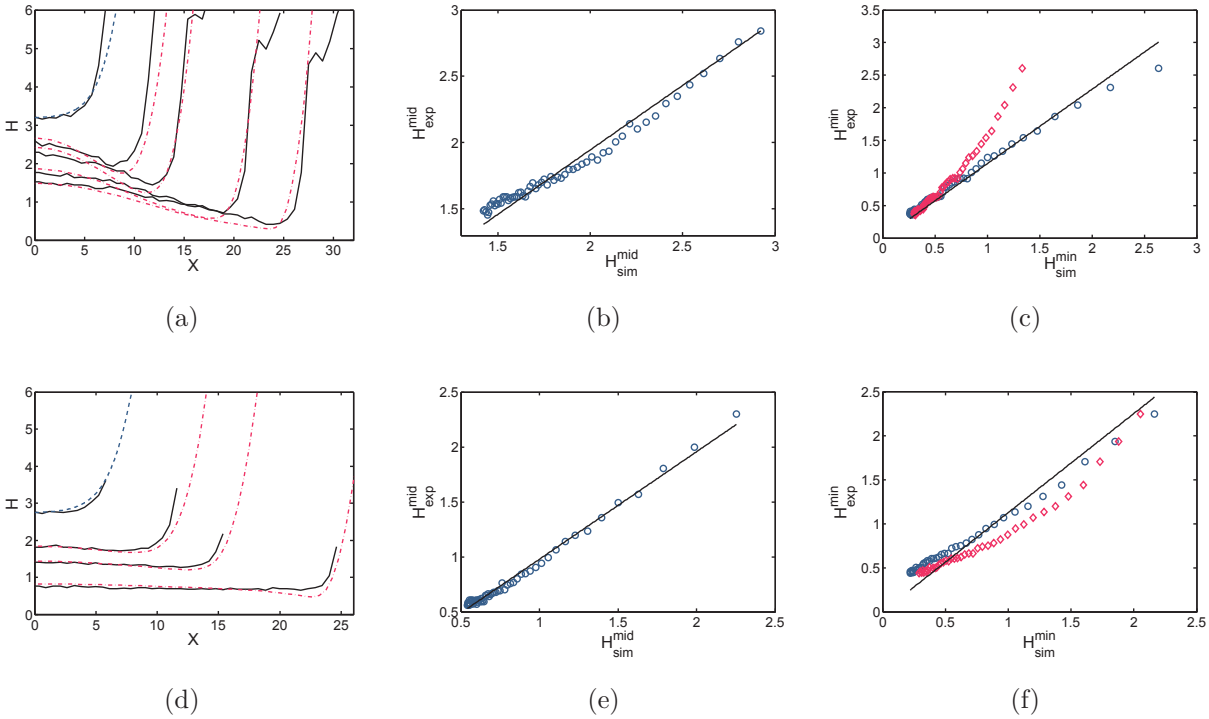


Fig. 2.13 – (a-d) Profils d'épaisseur expérimentaux (traits noirs) comparés aux profils d'épaisseur simulés (lignes en pointillés rouges). La courbe en pointillés bleus est le profil initial rentré dans la simulation. Les épaisseurs sont reportées en unités adimensionnelles, avec $H = h/(R_c(3Ca)^{2/3})$, en fonction de la position adimensionnée $X = x/(R_c(3Ca)^{1/3})$. (b-e) Épaisseur expérimentale mesurée au milieu du film en fonction de l'épaisseur centrale obtenue par simulation. (c-f) Épaisseur expérimentale minimale en fonction de l'épaisseur simulée minimale (o), et en fonction de l'épaisseur estimée par la loi de Frankel (◇). Les mesures (a-b-c) correspondent au cas de la faible viscosité (1.4 mPa·s) avec un rayon de courbure de 250 μm et $\lambda = 0.02$. Les mesures (d-e-f) sont obtenues pour la viscosité plus élevée (3.4 mPa·s) avec un rayon de courbure de 224 μm et $\lambda = 0.07$. Les traits pleins correspondent aux ajustements linéaires, dont les pentes sont proches de 1 (0.98, 1.14, 0.98 et 1.13 respectivement pour (b), (c), (e) et (f)).

être observés. Pour des interfaces très dissipatives, un mécanisme de tirage à partir des bords de Plateau a lieu, le film étant nourri par un dépôt du liquide. Au contraire, pour des interfaces plus mobiles, une élongation auto-similaire induisant un amincissement du film central est observée. Par une résolution numérique de l'équation instationnaire du film liquide, le profil d'épaisseur peut être retrouvé et la viscosité interfaciale peut donc être déduite. Ces résultats montrent qu'un mode de dissipation unique n'est pas valide pendant l'événement T1. Cette étude peut ainsi être utilisée pour étudier la dynamique du T1, ce qui est proposé dans la partie suivante.

2.4 Temps de relaxation du réarrangement T1

La dynamique des réarrangements T1 a été étudiée dans le but d'avoir une meilleure compréhension de la rhéologie des mousses et des temps caractéristiques mis en jeu. Nous allons donc présenter les modèles existants, puis les adapter à la lumière des résultats présentés pré-

cédemment sur le mécanisme de formation du film et de nos observations expérimentales.

2.4.1 Dynamique du T1 : état de l'art

2.4.1.1 Modèle de Durand et Stone

La première étude microscopique de la dynamique des réarrangements T1 a été réalisée sur une mousse bidimensionnelle[3] par Durand et Stone (2006). La transition T1 est induite en soufflant de l'air dans une bulle qui se déforme jusqu'à ce qu'il y ait disparition d'un film de savon et création d'un nouveau film perpendiculaire au précédent (figure 2.14). Ils observent qu'il est possible de faire varier la dynamique du réarrangement en modifiant le tensioactif utilisé. Plus précisément, la transition a un temps de relaxation d'environ 0.5 s pour des interfaces mobiles stabilisées par du SDS, qui devient 7 fois plus grand lorsque la mousse est obtenue avec de la BSA (albumine) rendant les interfaces rigides. Il est également estimé que la viscosité de volume n'affecte pas la dynamique du T1.

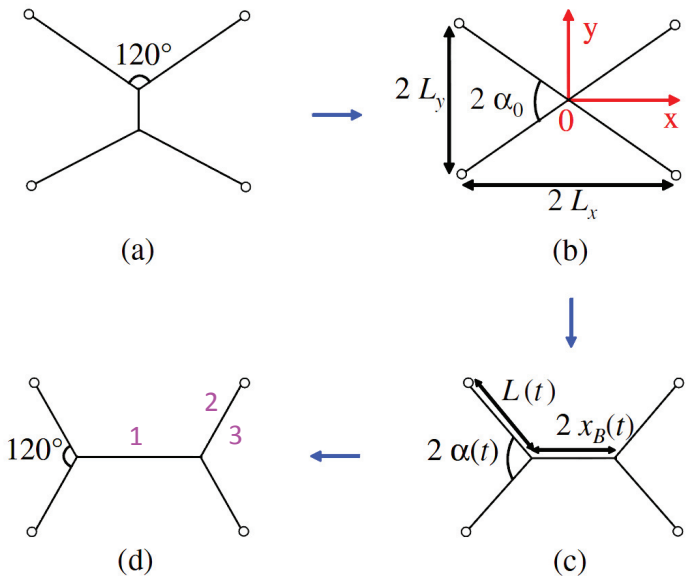


Fig. 2.14 – Schéma de la transition T1 en 2D, comportant les notations du modèle de Durand et Stone (2006). La configuration initiale (a) évolue vers la position instable (b), puis il y a formation d'un nouveau film (c) jusqu'à sa position d'équilibre (d) (extrait de Durand et Stone (2006)).

Pour interpréter ce résultat, les auteurs font l'hypothèse que la dynamique du réarrangement n'est pilotée que par la dissipation en surface. Ils considèrent alors la géométrie présentée sur la figure 2.14, où l'angle α se situe entre un film adjacent et la direction du nouveau film. L'équilibre mécanique est réalisé sur le bord de Plateau situé à l'intersection de trois films. La force motrice est la force de tension de surface et la dissipation provient de la viscosité de surface. Les termes d'inertie et de dissipation en volume sont négligés. Nous expliciterons ici les termes pour le quart de la géométrie représentée, c'est-à-dire pour une interface du film fraîchement créé et son film adjacent.

3. Des bulles coincées entre deux plaques.

Dans ce cas, la force motrice linéique, projetée sur l'axe x, s'écrit $2\gamma_{\text{adj}} \cos\alpha(t)$, avec γ_{adj} la tension de surface des films adjacents notés 2 et 3 sur la figure 2.14(d). Le facteur 2 prend en compte les deux interfaces du film. La tension de surface du nouveau film (noté 1 sur la figure 2.14(d)) résiste à son allongement, et s'écrit $-\gamma_{\text{film}}$. Le dernier terme à prendre en compte représente la dissipation visqueuse à l'interface du nouveau film, qui vaut $\mu_s^* \frac{\partial U}{\partial x}$. Ici, U est la vitesse du liquide dans le film, dont l'écoulement est supposé bouchon, et μ_s^* est la somme des viscosités interfaciales dilatationnelle et de cisaillement. L'équilibre des forces sur le bord de Plateau s'écrit donc :

$$2\gamma_{\text{adj}} \cos\alpha(t) - \gamma_{\text{film}}(t) - \mu_s^* \frac{\partial U}{\partial x} = 0 \tag{2.25}$$

L'angle $\alpha(t)$ peut être exprimé géométriquement en fonction de la demi-largeur du film $x_B(t)$, ainsi que de la largeur et la longueur du cadre L_x et L_y (figure 2.14) :

$$\cos\alpha(t) = \frac{L_x - x_B(t)}{\sqrt{L_y^2 + (L_x - x_B(t))^2}} \tag{2.26}$$

Afin d'exprimer la dynamique du réarrangement, il faut estimer les tensions de surface des différents films. Pour cela, les auteurs font l'hypothèse que les temps d'adsorption et de désorption des tensioactifs sont plus longs que la dynamique observée. Les films adjacents jouent le rôle de réservoir pour la création du nouveau film. Leur tension de surface et concentration surfacique en tensioactifs sont considérées proches de l'équilibre : $\gamma_{\text{adj}} \approx \gamma$ et $\Gamma_{\text{adj}} \approx \Gamma_{\text{eq}}$. Ainsi, les tensioactifs en excès sur les interfaces des films adjacents, notées 2 et 3, sont supposés se translater sur le nouveau film noté 1 (figure 2.14(d)) :

$$\mathrm{d}(\Gamma_{\text{film}} x_B) = -\Gamma_{\text{eq}} \mathrm{d}L \tag{2.27}$$

Par l'intégration de cette équation :

$$\frac{\Gamma_{\text{film}}(t)}{\Gamma_{\text{eq}}} = \frac{L_c - L(t)}{x_B(t)} \tag{2.28}$$

où $L_c = L(t=0) + x_B(t=0)$. La largeur initiale du film $x_B(t=0)$ varie avec la fraction liquide. Il s'agit donc de la taille du film prenant en compte les bords de Plateau[4]. De plus, la conservation de la quantité de tensioactifs en surface s'écrit :

$$\frac{\mathrm{d}\Gamma_{\text{film}}}{\mathrm{d}t} + \Gamma_{\text{film}} \frac{\partial U}{\partial x} = 0 \tag{2.29}$$

En combinant les équations 2.25, 2.28, 2.29, et en utilisant l'équation d'état du modèle de Langmuir, l'évolution de la largeur $x_B(t)$ du film est exprimée :

$$2\gamma_{\text{eq}} \left(\cos\alpha(t) - \frac{1}{2}\right) + E_{\text{GM}} \ln\left(\frac{L_c - L(t)}{x_B(t)}\right) - \mu_s^* \frac{\dot{x}_B(t)}{x_B(t)} \left(1 - \frac{x_B(t)}{L_c - L(t)} \cos\alpha(t)\right) = 0 \tag{2.30}$$

Les auteurs ne tracent pas l'évolution prédite par cette équation de x_b avec t, mais vérifient que le temps caractéristique du T1 est donné par $\frac{\mu_s^*}{\gamma_{\text{eq}}} f\left(\frac{E_{\text{GM}}}{\gamma_{\text{eq}}}\right)$, où f est une fonction croissante.

4. Cette taille de film est notée L^e dans notre géométrie (paragraphe 2.2.1.2).

2.4.1.2 Autres modèles

Le modèle de Durand et Stone (2006) a été discuté dans la littérature. En particulier, l'hypothèse concernant le transfert de tensioactifs, donc les tensions de surface des films, a été remise en cause (Biance *et al.*, 2009; Grassia *et al.*, 2012; Satomi *et al.*, 2013). Des expériences réalisées dans un cluster de 4 bulles n'indiquent expérimentalement aucun effet de l'élasticité (Biance *et al.*, 2009), ce qui est expliqué en s'appuyant sur une étude montrant que le transfert de tensioactifs entre les différentes interfaces est plus rapide que la transition T1 (Besson et Debregeas, 2007). Cependant, l'aire est modifiée car $L+x_B$ augmente, ce qui devrait conduire à une augmentation de la tension de surface, tant que la dynamique d'adsorption des tensioactifs est plus lente que le réarrangement T1.

L'étude théorique de Grassia *et al.* (2012) met en évidence le rôle du rapport entre l'élasticité et la viscosité de surface sur la dynamique du T1. L'effet de l'élasticité est importante en particulier à la fin de la relaxation.

L'étude de Satomi *et al.* (2013) prend en compte l'environnement de l'assemblée de films du modèle de Durand et Stone (2006). Dans le cas où les 5 films sont isolés dans un cadre, les concentrations en tensioactifs sur les interfaces 2 et 3 sont supposées évoluer différemment. Au contraire, si les films sont insérés dans un réseau 2D de bulles hexagonales, l'évolution de la tension de surface est identique sur les films 2 et 3.

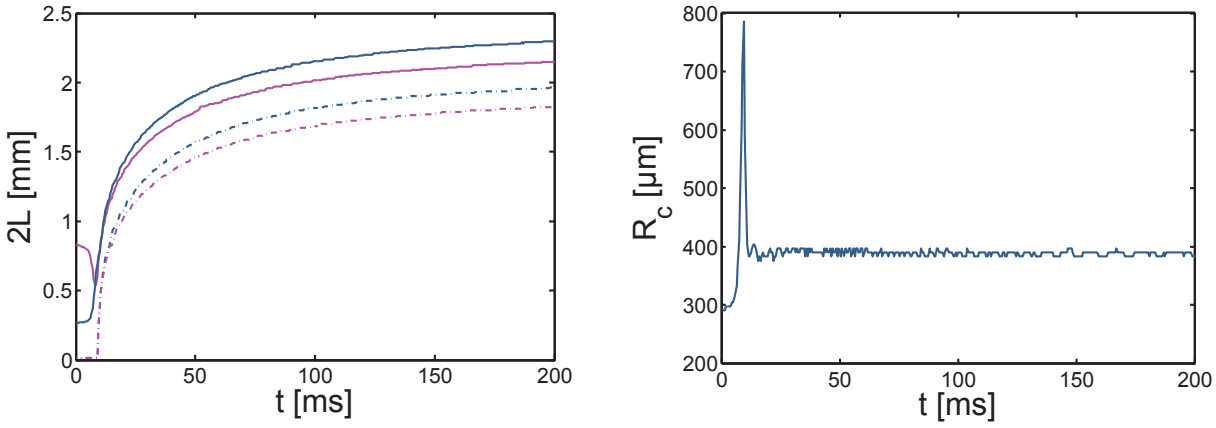
Notons que ces différents modèles ne prennent en compte que la dissipation à l'interface, alors que nous avons vu que le film peut être créé par des échanges de liquide entre le bord de Plateau et le film. Nous allons donc discuter ce point dans la suite.

2.4.2 Résultats expérimentaux concernant la dynamique

Dans notre expérience, la dynamique d'ouverture des films peut être suivie par la position des bords de Plateau entourant le film au cours du temps. Cette position peut être mesurée au point de rencontre du nouveau film (L^i) ou bien au point de rencontre des films adjacents (L^e). La comparaison des deux longueurs est représentée sur la figure 2.15(a) suivant les axes x et y, pour la solution E. La différence entre les deux mesures provient de la largeur du bord de Plateau R', qui permet d'estimer son rayon de courbure R_c. La différence $R_c = 2(L_x^e - L_x^i)/\sqrt{3}$ est représentée sur la figure 2.15(b), et montre que la largeur du bord de Plateau est constante au cours du réarrangement. Pourtant, l'aire de sa section devrait diminuer, car sa longueur augmente au cours du temps. Le bord de Plateau est donc alimenté par les bords de Plateau adjacents. La figure 2.15(b) montre également que l'évolution des deux largeurs de films est similaire, et que l'on peut identiquement choisir d'étudier la dynamique par L^e ou L^i.

Par ailleurs, la figure 2.15(a) montre que la largeur du film créé est plus faible suivant la direction y. Cet effet s'explique par l'hystérésis apparaissant à la transition : il est nécessaire de dépasser la configuration symétrique du cadre pour induire le réarrangement lorsque L_s et donc le rapport d'aspect du cadre sont augmentés (notation sur la figure 2.4(b)). À cet instant, la largeur du cadre vaut 8.4 mm suivant y et 8.7 mm suivant x. Cette asymétrie modifie la géométrie d'équilibre du nouveau film ainsi que son évolution pour l'atteindre, qui reste cependant similaire suivant les deux directions.

Les dérivées de ces différentes longueurs permettent de calculer la vitesse des bords de Plateau. Pour cela, la pente de la courbe 2.15(a) est calculée sur des intervalles de temps de 1.5 ms pour les interfaces mobiles, jusqu'à 80 ms pour les interfaces rigides. Selon la longueur prise en compte, il est possible de calculer la vitesse de l'intérieur V^i ou de l'extérieur V^e du bord de Plateau, suivant les directions x et y.



(a) (b)

Fig. 2.15 – (a) Évolution de la largeur d'un film réalisé avec une solution de SDS et de colorant dans une solution comportant 10% de glycérol (solution E du tableau 2.1), avec un bord de Plateau de rayon de courbure R_c =252 μm. Les traits pleins correspondent aux largeurs prenant en compte le bord de Plateau L^e, et les traits pointillés représentent la largeur réelle du film L^i. Les courbes bleues sont mesurées suivant l'axe x et les roses suivant y. (b) Différence entre L_x^e et L_x^i, correspondant au rayon de courbure mesuré par l'intermédiaire de R' (paragraphe 2.2.1.2).

2.4.2.1 Interfaces mobiles

Dans le cas d'interfaces mobiles (solutions E à I), la largeur augmente rapidement pendant 20 ms à 40 ms, puis se rapproche de son équilibre plus doucement (figure 2.15(a)). La figure 2.16 montre que la taille du film a atteint 97% de sa taille finale au bout d'une seconde. Lors des expériences à la caméra rapide, la dernière image est capturée environ $1-3$ s après le début du T1. Il est donc raisonnable d'en déduire la taille finale du film, avec une erreur de 3%.

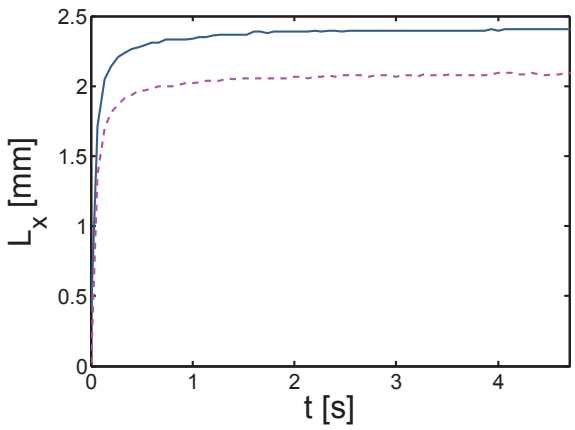
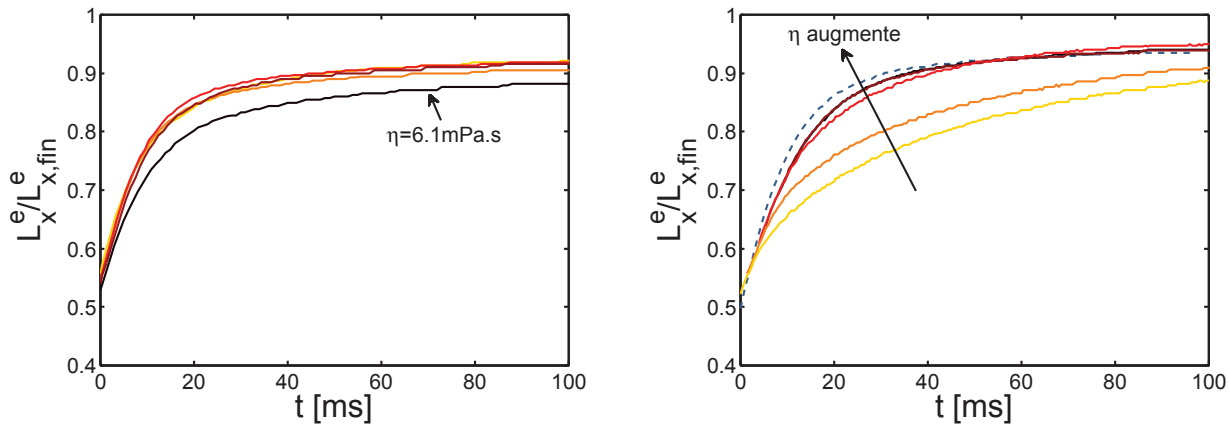


Fig. 2.16 – Largeur du film mesurée sur des temps longs pour un rayon de courbure R_c =340 μm. Le trait plein représente L_x^e et le trait en pointillés L_x^i.



(a) (b)

Fig. 2.17 – Évolution de la largeur du film L_x^e pour différentes viscosités, en l'absence de colorant, pour des rayons de courbure $R_c = 465 \pm 15\,\mu$m (a) et en présence de colorant pour des rayons de courbure $R_c = 355 \pm 25\,\mu$m (b). Les viscosités utilisées sont, de la courbe jaune à la courbe noire, 1.4, 1.7, 2.2, 3.6, et 6.1 mPa·s (solutions E à I du tableau 2.1). La ligne en traits pointillés correspond à une mesure sans colorant pour η =3.6 mPa·s et R_c =407 μm.

(a) Effet de la viscosité

Afin de s'affranchir de l'effet du colorant, des mesures sont réalisées en son absence. La figure 2.17(a) montre les résultats obtenus pour les solutions E à I. La viscosité n'a pas d'effet sur la dynamique pour les solutions comportant moins de 40% de glycérol. Seule la mesure réalisée avec 50% de glycérol est ralentie, ce qui est en accord avec l'étude de Biance *et al.* (2009). Cette modification de la dynamique étant associée à une augmentation de la viscosité interfaciale, elle n'a pas été attribuée, jusqu'à présent, à un effet de la viscosité de volume.

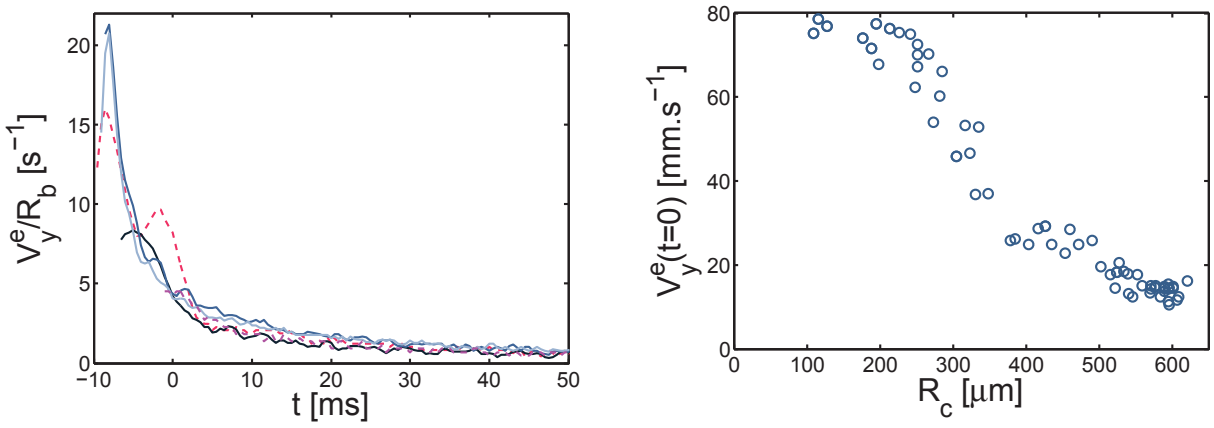
Il faut également remarquer que la courbe n'est tracée que pour les 100 premières millisecondes du réarrangement. Le film n'atteint que 90% de sa largeur d'équilibre sur cette échelle de temps.

(b) Effet du colorant

Lorsque les mêmes mesures sont réalisées en présence de colorant, un effet inattendu est observé : un ralentissement des bords de Plateau a lieu pour les deux plus faibles viscosités (figure 2.17(b)). L'évolution de la taille du film pour les solutions visqueuses (G, H et I) est semblable à celle obtenue sans colorant (pointillés). Ainsi, le colorant semble modifier les modules de surface, uniquement pour les solutions E et F.

(c) Effet de la fraction liquide

Lorsque la fraction liquide est modifiée, la taille du film garde la même évolution globale. En effet, les vitesses des bords de Plateau V_y^e peuvent être superposées sur une même courbe (figure 2.18(a), traits pleins). Sur cette figure, l'axe des temps est décalé afin que tous les films aient la même vitesse à $t = 0$. Cependant, la vitesse initiale diminue fortement quand le rayon de courbure des bords de Plateau augmente, c'est-à-dire quand la fraction liquide diminue



(a) (b)

Fig. 2.18 – (a) Vitesse d'ouverture du film V_y^e, normalisée par le rayon de bulle équivalent, pour différentes courbures de bords de Plateau et différentes tailles de cadre. Les résultats obtenus avec le cadre de côté 8 mm sont représentés en traits pleins, avec des rayons de courbure qui valent, du plus foncé au plus clair, 460 μm, 252 μm, et 122 μm. Les pointillés rouges sont obtenus avec le cadre de 16 mm et R_c =269 μm, et les pointillés roses avec le cadre de 4 mm et R_c =253 μm (b) Vitesse maximale du bord du Plateau, atteinte à $t \approx 0$, en fonction de la taille des bords de Plateau, pour le cadre de côté 8 mm.

(figure 2.18(b)). De façon intuitive, pour deux bords de Plateau tels que $R_{c,1} < R_{c,2}$, la taille initiale du film est donnée par $L_1^e(t = 0) < L_2^e(t = 0)$. Ainsi, le bord de Plateau 1 a une vitesse initiale $V_1^e(t = 0) > V_2^e(t = 0)$, qui ralentit jusqu'à atteindre $V_1^e(t) = V_2^e(t = 0)$ quand $L_1^e(t) = L_2^e(t = 0)$.

(d) Effet de la taille du cadre

La vitesse du bord de Plateau peut être normalisée par la taille de bulle équivalente (paragraphe 2.2.1.2). Son évolution est alors comparée entre les différentes tailles de cadre pour une même largeur de bord de Plateau, et elle n'est pas modifiée (figure 2.18(a), pointillés). Cependant, la vitesse initiale du bord de Plateau est change : le cadre de 8 mm semble être celui qui induit la plus grande vitesse $V_y^e(t = 0)/R_b$.

2.4.2.2 Interfaces rigides

Dans le cas des interfaces rigides (solutions A à D), l'évolution de la taille du film est semblable (figure 2.19). Cependant, son augmentation a lieu sur environ 10 s, donc la vitesse des bords de Plateau est ralentie d'un facteur 1000 par rapport au cas des interfaces mobiles. Ce résultat est en bon accord avec les études précédentes sur la dynamique des T1s (Durand et Stone, 2006; Biance *et al.*, 2009). Cependant, l'effet est nettement plus prononcé que dans le cas 2D (un facteur 7 en 2D au lieu d'un facteur 1000 ici), peut-être à cause de la friction aux parois ou de la différence de physico-chimie entre les solutions moussantes utilisées.

Notons que dans le cas de ces solutions, les échelles de temps sont grandes, et il nous est difficile de faire des expériences quasistatiques dans nos conditions expérimentales. L'évolution de la taille du film n'est donc pas suffisamment reproductible pour dégager un effet de la vis-

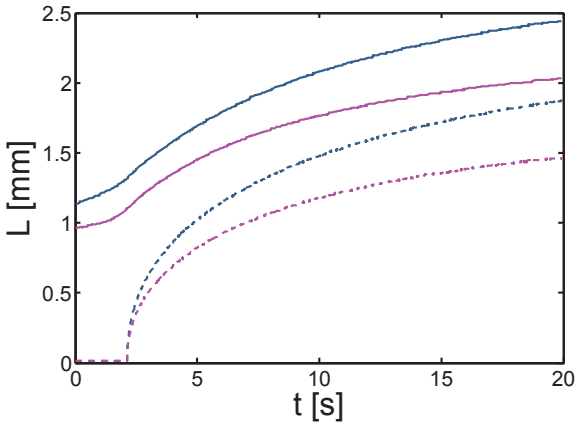


Fig. 2.19 – Évolution de la largeur d'un film réalisé avec une solution de SLES, CAPB et MAc, comportant 10% de glycérol (solution A du tableau 2.1), dont le rayon de courbure vaut R_c =387 μm. Les traits pleins correspondent aux largeurs L^e prenant en compte le bord de Plateau, et les traits pointillés représentent la largeur réelle du film L^i. Les courbes bleues sont mesurées suivant l'axe x et roses suivant l'axe y.

cosité de volume.

Nous allons à présent proposer une explication de ces résultats expérimentaux en utilisant l'analyse du paragraphe 2.3, afin d'écrire un modèle semblable à celui de Durand et Stone (2006)

2.4.3 Un modèle moins générique

Afin d'écrire les équations qui régissent la dynamique d'ouverture du nouveau film, il faut écrire l'équilibre des forces sur le bord de Plateau entourant le film. Nous allons dans un premier temps estimer la force motrice de l'écoulement, puis discuter les différents modes de dissipation gouvernant la dynamique.

2.4.3.1 Force motrice

(a) Expression de la force

Le film est ici supposé circulaire, les équations sont donc écrites dans une géométrie radiale (figure 2.20). Pour simplifier les notations, le ménisque est supposé ponctuel, et sa position est notée L. Comme dans le modèle de Durand et Stone, la force motrice f_γ s'écrit, en supposant que la tension de surface des films adjacents est égale à la tension de surface d'équilibre :

$$f_\gamma = 4\pi L(2\gamma_{\text{eq}} \cos\alpha - \gamma_{\text{film}}) \tag{2.31}$$

où γ_{eq} est la tension de surface d'équilibre, et γ_{film} est la tension de surface du film étiré.

(b) Angle des films adjacents

L'angle α varie pendant le réarrangement, puisque L augmente. Une observation de côté (figure 2.21(a)) montre que les films adjacents sont courbés. Il est alors possible de mesurer

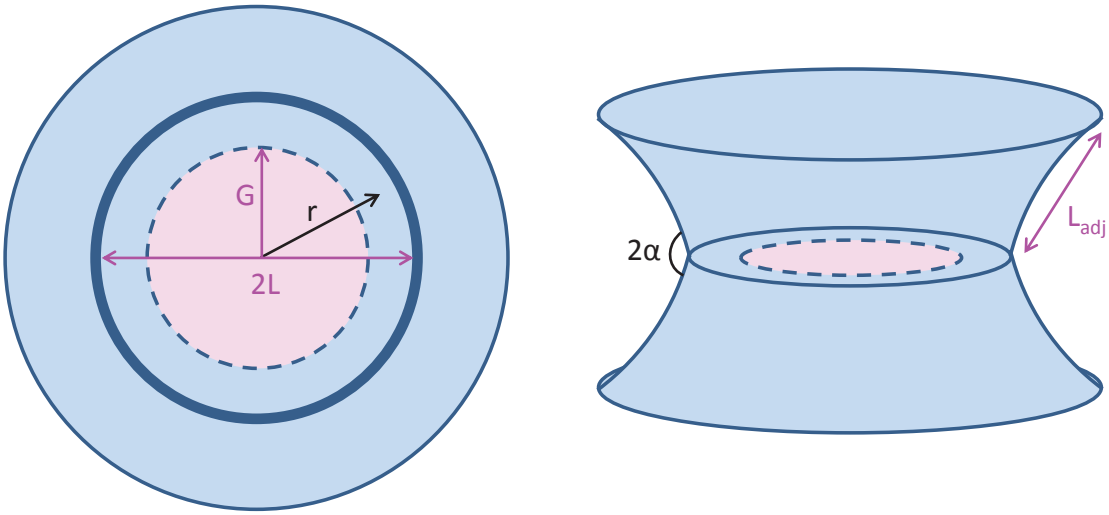


Fig. 2.20 – Géométrie dans laquelle les équations sont écrites : le cadre est assimilé à deux anneau face à face, et un film circulaire de rayon L est considéré. Lorsque les deux mécanismes sont combinés, la zone bleue du film représente la portion du film créée par tirage, tandis que le cercle rose de rayon G représente l'aire du film qui est étirée. L'angle entre les deux films adjacents est noté 2α.

l'angle 2α sur ces images pendant le réarrangement, mais il faut noter le manque de précision de la mesure dû à la présence des bords de Plateau courbés (figure 2.21(b)). Cet angle n'augmente pas linéairement avec L comme c'est le cas en 2D (Durand et Stone, 2006). De plus, la longueur du film créé vaut à l'équilibre 2.46±0.05 mm, ce qui correspond à un angle de 111° dans le modèle des films plans 2D. Or, à l'équilibre, le réseau de films doit respecter les lois de Plateau, qui prédisent un angle de 120° entre les films adjacents. Ainsi, il n'est pas possible ici d'utiliser le modèle de films plans de Durand et Stone (2006).

Les points expérimentaux montrent que la dépendance ressemble à un polynôme du second degré (figure 2.21(b)). À $t = 0$, le vertex est symétrique, et les films adjacents sont supposés plans. Ainsi, lorsque la fraction liquide dans le vertex augmente, l'angle 2α augmente, et la force motrice initiale diminue. Ici, nous faisons l'approximation que, si les bords de Plateau sont ponctuels (mousse très sèche), l'angle à $t = 0$ vaut 90°. Dans le cas réel, la largeur L^e du bord de Plateau est non nulle, et l'angle initial 2α est donc légèrement supérieur à 90°.

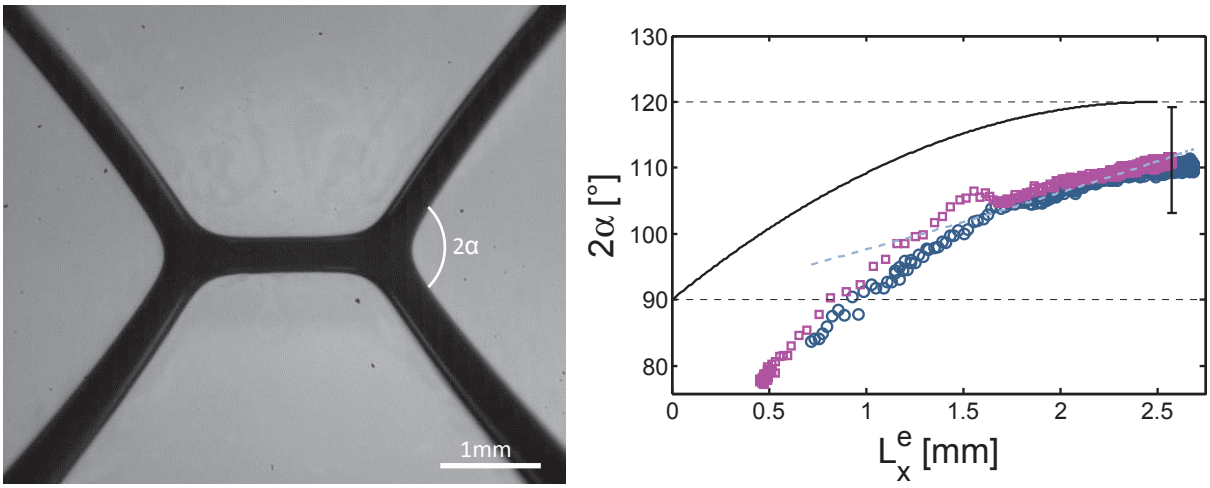
À la fin du réarrangement, le réseau de films est à l'équilibre et suit les lois de Plateau. L'angle entre les films est donc égal à 120°. La troisième condition aux limites nécessaire pour obtenir tous les coefficients du polynôme est donnée par la tangente nulle de l'angle pour atteindre l'équilibre. Ainsi, l'angle est déterminé par les équations suivantes :

$$2\alpha \approx AL^2 + BL + C \tag{2.32}$$

avec, en degrés :

$$A = \frac{-30}{L_{\text{fin}}^2} \qquad B = \frac{60}{L_{\text{fin}}} \qquad C = 90 \tag{2.33}$$

L_{fin} est la largeur du film à la fin du réarrangement, correspondant à L^e, dans les notations de l'expérience. Cette valeur ne peut pas être estimée aisément de façon analytique, en raison



(a) (b)

Fig. 2.21 – (a) Vue de côté du réseau de films, mettant en évidence la courbure des bords de Plateau et donc des films. (b) Évolution de l'angle entre les films adjacents, en fonction de la taille du film, pour des rayons de courbure de bords de Plateau de 376 μm (□) et 498 μm (o). La barre verticale représente l'erreur de mesure absolue, la droite en traits pointillés le modèle de Durand et Stone (2006) et la courbe en traits pleins le modèle polynomial. La largeur d'équilibre du film vaut 2.46 mm.

de la courbure des films, et est donc déduite des données expérimentales (paragraphe 2.2.1.2).

Le résultat obtenu est superposé aux points expérimentaux sur la figure 2.21(b). Il estime des angles supérieurs aux mesures, ce qui est attribué à la difficulté du traitement d'image lorsque les bords sont courbés très près du ménisque. On voit bien sur cette courbe que, quand la valeur initiale de L_x^e augmente (c'est-à-dire quand la fraction liquide augmente), l'angle 2α initial augmente également.

2.4.3.2 Dissipations

Les résultats du paragraphe 2.3 indiquent que la dissipation a lieu à l'interface pendant son étirement, et dans le ménisque au cours des échanges de liquide avec le film. Ces deux contributions vont tout d'abord être étudiées indépendamment, puis un modèle combinant les deux effets sera proposé.

(a) Élongation

Dans le cas où le film est étiré, la force de dissipation à l'interface $f_{\mu_s^*}$ vaut :

$$f_{\mu_s^*} = 4\pi L \mu_s^* \frac{\partial v}{\partial r} \tag{2.34}$$

où v est la vitesse du liquide à l'interface qu'on suppose égale à la vitesse dans le volume (hypothèse d'un écoulement bouchon). Ainsi, dans le cas où seule l'élongation entre en jeu, l'équation régissant le mouvement du ménisque s'écrit :

$$2\gamma_{\text{eq}} \cos\alpha - \gamma_{\text{film}} = \mu_s^* \frac{\partial v}{\partial r} \tag{2.35}$$

Afin d'exprimer la dérivée de la vitesse par rapport à r, on peut traduire l'élongation pure par $v = \frac{r\dot{L}}{L}$, d'où :

$$2\gamma_{\text{eq}} \cos\alpha - \gamma_{\text{film}} = \mu_s^* \frac{\dot{L}}{L} \tag{2.36}$$

Cette équation est adimensionnée en posant :

$$l = \frac{L}{L_{\text{fin}}} \qquad \tau = \frac{\eta L_{\text{fin}}}{\gamma_{\text{eq}}} \qquad T = \frac{t}{\tau} \qquad Bq = \frac{\mu_s^*}{\eta L_{\text{fin}}} \tag{2.37}$$

avec L_{fin} la largeur du film à l'équilibre et L_{adj} la longueur des films adjacents. L'équation devient :

$$2\cos\alpha - \frac{\gamma_{\text{film}}}{\gamma_{\text{eq}}} - Bq\frac{\dot{l}}{l} = 0 \tag{2.38}$$

(b) Tirage

Dans le cas où le film n'est créé que par un mécanisme de tirage, la force de dissipation dans le ménisque f_F vaut (Cantat, 2013) :

$$f_F = 2\pi L(3.8\gamma_{\text{eq}} Ca^{2/3}) \qquad \text{avec} \qquad Ca = \frac{\eta \dot{L}}{\gamma_{\text{eq}}} \tag{2.39}$$

Alors la position du ménisque suit l'équation :

$$2(2\gamma_{\text{eq}} \cos\alpha - \gamma_{\text{film}}) = 3.8\gamma_{\text{eq}} \left(\frac{\eta \dot{L}}{\gamma_{\text{eq}}}\right)^{2/3} \tag{2.40}$$

Par l'adimensionnement, l'équation suivante est obtenue :

$$2\cos\alpha - \frac{\gamma_{\text{film}}}{\gamma_{\text{eq}}} - 1.9\dot{l}^{2/3} = 0 \tag{2.41}$$

2.4.3.3 Effets négligées

(a) Élasticité interfaciale du film

Par analogie avec le modèle de Durand et Stone, l'équation de Gibbs est considérée, pour un réarrangement 2D :

$$\gamma_{\text{film}} = \gamma_{\text{eq}} - E_{\text{GM}} \ln\left(\frac{\Gamma_{\text{film}}}{\Gamma_{\text{eq}}}\right) \tag{2.42}$$

Dans le cas limite où il n'y a que de l'élongation et pas de tirage, tout le film de rayon L est étiré, sans qu'il n'y ait de dépôt de tensioactifs provenant des films adjacents. Ainsi :

$$\frac{\mathrm{d}(\Gamma_{\text{film}} L^2)}{\mathrm{d}t} = 0 \qquad \text{d'où} \qquad \frac{\Gamma_{\text{film}}}{\Gamma_{\text{eq}}} = \frac{L_0^2}{L^2} \tag{2.43}$$

avec L_0 la largeur initiale du film, prenant en compte les bords de Plateau (L^e dans les notations de l'expérience). L'application numérique pour un film évoluant pendant les 20 premières millisecondes du réarrangement entre $L_0 = 0.9$mm et $L = 1.7$mm estime la variation de

Γ à 70%, d'où une variation de tension de surface de l'ordre de $1\,\mathrm{mN{\cdot}m^{-1}}$ pour des interfaces mobiles d'élasticité $1\,\mathrm{mN{\cdot}m^{-1}}$ (Biance *et al.*, 2009). Cette valeur est à comparer avec la dissipation visqueuse à l'interface $\mu_s^*\dot{L}/L$, qui vaut $3\,\mathrm{mN{\cdot}m^{-1}}$ pour $\mu_s^* = 0.1\,\mathrm{mN{\cdot}s{\cdot}m^{-1}}$, $\dot{L} = 50\,\mathrm{mm{\cdot}s^{-1}}$ et $L = 1.7\,\mathrm{mm}$. Dans notre étude, nous choisissons donc de négliger l'élasticité interfaciale.

Par ailleurs, comme l'élongation est supposée homogène sur le cercle de rayon G, il n'y a pas d'effets Marangoni sur le centre du film. Il peut cependant y en avoir un en $r = G$.

Notons que pour les interfaces rigides, le principal mécanisme de création du film est le tirage. Dans le cas limite où il n'y a pas d'élongation, la monocouche de tensioactifs présente sur les films adjacents se dépose donc simplement sur le nouveau film. Il n'y a alors pas d'élongation de l'interface, et il semble raisonnable de ne pas tenir compte de l'élasticité interfaciale.

(b) Quantité de mouvement

(b.i) Masse des bords de Plateau

Comme un mécanisme de tirage est pris en compte, il existe un échange de liquide entre le film et le bord de Plateau, ce qui pourrait conduire à une variation de la masse linéique dans les bords de Plateau entourant le film. Par ailleurs, dans notre géométrie, ces 4 bords de Plateau centraux s'agrandissent, tandis que la longueur des bords de Plateau adjacents diminue. On pourrait donc de nouveau s'attendre à une variation de la masse linéique, et donc du rayon de courbure, dans tous les bords de Plateau du cadre. Cependant, la mesure de la taille des bords de Plateau entourant le film pendant le T1 montre qu'elle reste constante (figure 2.15(b)). Il semble donc raisonnable de supposer que les échanges de liquide qu'ont les bords de Plateau centraux avec le film sont négligeables, et que la pression capillaire s'équilibre instantanément entre tous les bords de Plateau du cadre. Ainsi, la masse linéique des bords de Plateau est supposée constante pendant le réarrangement.

(b.ii) Inertie

L'inertie peut s'exprimer par unité de longueur, en loi d'échelle, par $\rho R_c^2 V/T$ où V est la vitesse caractéristique de l'écoulement, donc la vitesse initiale des bords de Plateau, qui est inférieure à $V \sim 80\mathrm{mm{\cdot}s^{-1}}$. T représente le temps caractéristique du réarrangement, de l'ordre de 20 ms pour des interfaces mobiles. ρ est la masse volumique égale à $1000\,\mathrm{kg{\cdot}m^{-3}}$ et $R_c \sim 400\mu\mathrm{m}$.

L'inertie peut être comparée à la force de dissipation visqueuse ayant lieu dans le ménisque à cause du tirage, qui vaut $3.8\gamma_{\mathrm{eq}}Ca^{2/3}$. Ainsi, le nombre de Reynolds, qui compare les effets de l'inertie et de la viscosité de volume, s'écrit :

$$Re \sim \frac{\rho R_c^2}{3.8T\eta^{2/3}}\left(\frac{V}{\gamma_{\mathrm{eq}}}\right)^{1/3} \sim 0.4 \tag{2.44}$$

pour $\eta = 1.4\,\mathrm{mPa{\cdot}s}$ et $\gamma_{\mathrm{eq}} = 37\,\mathrm{mN{\cdot}m^{-1}}$. Il semble donc raisonnable de négliger l'inertie par rapport à la dissipation visqueuse en volume.

Pour ce qui est de la dissipation visqueuse en surface, elle s'écrit $\mu_s^* V/L$ avec L la largeur du film. Elle peut donc être comparée à l'inertie par le nombre sans dimension suivant :

$$\frac{Re}{Bq} \sim \frac{\rho R_c^2 L}{T\mu_s^*} \sim 0.01 \tag{2.45}$$

pour une largeur de film $L \sim 1$mm et une viscosité de surface de 1 mPa·m·s (Liu et Duncan, 2003). L'inertie peut donc être négligée pour estimer la dynamique du T1.

2.4.3.4 Combinaison des deux mécanismes

(a) Modèle des amortisseurs

Comme nous l'avons vu précédemment, il existe une compétition entre les deux mécanismes de dissipation. Afin de prendre en compte un cas intermédiaire, le nouveau film est séparé en deux zones (figure 2.20) :

– le milieu du film, de largeur $2G$, est étiré,
– l'anneau de film restant, de largeur $L - G$, est déposé par les bords de Plateau.

Cette configuration peut être modélisée par deux amortisseurs en série, représentés sur la figure 2.22, le premier représentant la contribution de l'élongation, le second la contribution du tirage. Ainsi, en $r = L$, la force motrice s'équilibre avec le tirage du film à une vitesse $\dot{L} - \dot{G}$:

$$2(2\cos\alpha - 1) = 3.8\left(\frac{\eta(\dot{L} - \dot{G})}{\gamma}\right)^{2/3} \tag{2.46}$$

En $r = G$, la masse de liquide est soumise à la force d'élongation qui s'équilibre avec le tirage du film, dans l'hypothèse des amortisseurs en série. L'élongation a lieu à une vitesse $\dot{G}$, sur le cercle de rayon G qui a déjà été étiré, auquel s'ajoute la zone déposée à l'instant précédent de largeur $L - G$. Ainsi :

$$3.8\gamma\left(\frac{\eta(\dot{L} - \dot{G})}{\gamma}\right)^{2/3} = 2\mu_s^*\frac{\dot{G}}{L} \tag{2.47}$$

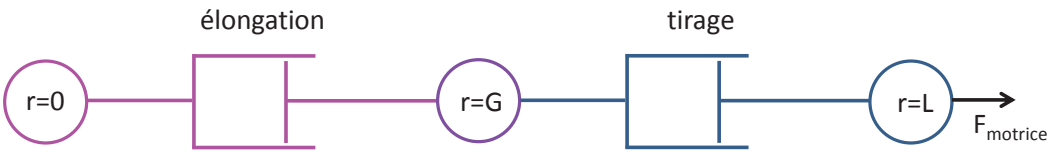


Fig. 2.22 – Modèle des amortisseurs pour combiner les mécanismes d'élongation et de tirage.

(b) Adimensionnement et intégration

En adimmensionnant, l'équation 2.46 devient :

$$2\cos\alpha - 1 - 1.9(\dot{l} - \dot{g})^{2/3} = 0 \tag{2.48}$$

et l'équation 2.47 devient :

$$1.9(\dot{l} - \dot{g})^{2/3} - Bq\frac{\dot{g}}{l} = 0 \tag{2.49}$$

Le système d'équations est intégré numériquement avec *Mathematica* pour différentes valeurs du nombre de Boussinesq Bq. La condition initiale sur la largeur initiale du film dépend de la taille du vertex symétrique, et donc du rayon de courbure des bords de Plateau. Le rayon g du film qui s'étire est supposé égal, au temps initial, à la moitié de la largeur totale du film

initial : $g(0) = l(0)/2$. Ce choix est arbitraire, mais ne modifie pas qualitativement les résultats présentés dans le paragraphe suivant.

(c) Résultats numériques

Les paramètres variables de l'intégration sont le nombre de Boussinesq Bq et la largeur initiale du film $l(0)$. La gamme de variation de ces deux nombres doit donc être estimée dans nos expériences. Le nombre de Boussinesq est minimal quand la viscosité de surface est minimale (0.04 mPa·m·s) et la viscosité de volume maximale (6.1 mPa·s). Le nombre de Boussinesq maximal est obtenu pour $\mu_s^* = 70$mPa·m·s et $\eta = 1.4$mPa·s. Ainsi ce nombre sans dimension varie entre 3 et 2×10^4 , pour un film de longueur finale L_{fin} de 2.46 mm. Par ailleurs, dans nos expériences, la largeur initiale du film $l(0)$ varie entre 0.2 et 0.6.

Dans un premier temps, l'intégration numérique est réalisée en fixant la largeur initiale $l(0)$ à 0.3, et en faisant varier le nombre de Boussinesq de 1 à 10000. La figure 2.23(a) montre que la dynamique d'ouverture des films ralentit lorsque le nombre de Boussinesq augmente, c'est-à-dire lorsque la viscosité de surface augmente. Ce résultat correspond bien à nos mesures, pour lesquelles le réarrangement est plus rapide quand les interfaces sont mobiles.

Lorsque les équations sont intégrées pour un nombre de Boussinesq fixé à 10, mais des largeurs initiales de film l comprises entre 0.2 et 0.6, la vitesse initiale d'ouverture du film varie 2.23(b). Pour une plus grande fraction liquide, la largeur initiale est plus grande, et la taille du film augmente plus lentement pendant les premiers instants. Ce résultat est de nouveau cohérent avec la décroissance de la vitesse initiale des bords de Plateau quand leur rayon de courbure augmente (figure 2.18(b)).

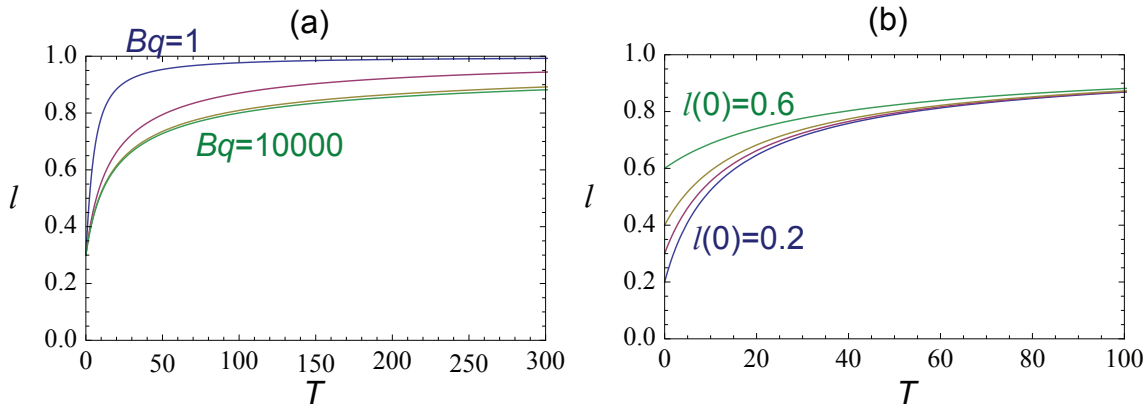


Fig. 2.23 – (a) Résultats de l'intégration des équations de la dynamique des T1s pour $l(0) = 0.3$ et des nombres de Boussinesq valant 1, 10, 100 et 10000. (b) Le nombre de Boussinesq est fixé à 10 et $l(0)$ est varié et vaut 0.2, 0.3, 0.4 et 0.6.

Maintenant que nous avons déterminé les principaux paramètres modifiant la dynamique globale du T1, nous pouvons comparer les résultats numériques aux résultats expérimentaux. Dans le cas mobile, le nombre de Boussinesq peut être calculé à partir du résultat obtenu numériquement sur la forme des profils au cours du temps (paragraphe 2.3.4.2(b.iv)). Ainsi, dans le cas non visqueux (solution E) et dans le cas visqueux (solution H), le nombre de Boussinesq vaut respectivement $Bq = 23.2$ et $Bq = 4.8$. Les figures 2.24(a) et (b) représentent respectivement les dynamiques obtenues avec les solutions peu visqueuses et plus visqueuses. La courbe bleue correspond au résultat de l'intégration numérique, tandis que la courbe marron

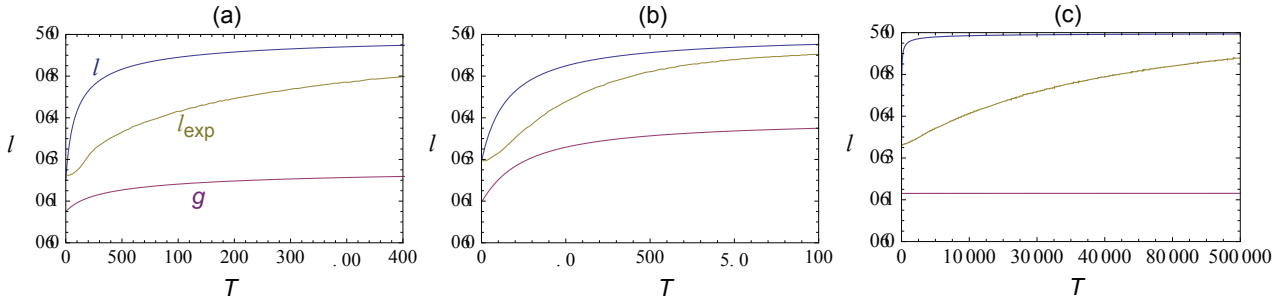


Fig. 2.24 – Largeur l (bleu) donnée par l'intégration comparée à la largeur mesurée expérimentalement l_{exp} (marron), ainsi que la largeur g correspondant à la contribution de l'élongation (violet). Les différentes courbes représentent les résultats pour la solution E de faible viscosité avec des interfaces mobiles (a), pour la solution H de plus grande viscosité avec des interfaces mobiles (b), et pour la solution A possédant des interfaces rigides (c).

montre le résultat expérimental. L'intégration numérique ne capture donc pas l'échelle de temps du réarrangement.

La valeur de g est également reportée sur ces figures en violet, et décrit la composante élongationelle de la dissipation ayant lieu dans le film au cours du temps. Son augmentation est plus importante dans le cas plus visqueux (figure 2.24(b)), ce qui veut dire qu'il y a plus d'élongation dans le film. Ceci est bien cohérent avec la pente k plus grande pour le profil de vitesse expérimental obtenu pour la solution plus visqueuse.

Les résultats concernant les interfaces rigides sont également représentés sur la figure 2.24(c). De nouveau, la comparaison de la dynamique expérimentale avec l'intégration montre un écart important. La contribution de l'élongation est ici nulle, puisque la largeur g est constante. Il n'y a donc que du tirage dans le film, comme attendu à la suite des résultats du paragraphe 2.3.

(d) Discussion

De ces intégrations numériques, nous pouvons d'abord remarquer que le modèle capture l'effet de la viscosité interfaciale et de la fraction liquide sur la dynamique d'ouverture du film. De plus, les largeurs de la zone d'élongation obtenues sont en très bon accord qualitatif avec l'effet de la viscosité de volume et de surface sur les profils de vitesse mesurés expérimentalement :

- Quand la viscosité de volume est plus grande, la contribution de l'élongation est plus importante.
- Si la viscosité de surface est suffisamment grande, la contribution de l'élongation s'annule, et le mécanisme choisi est le tirage.

Ainsi, le modèle traduit bien les deux modes de dissipations observés dans le film (paragraphe 2.3) et les paramètres contrôlant le rapport des deux contributions.

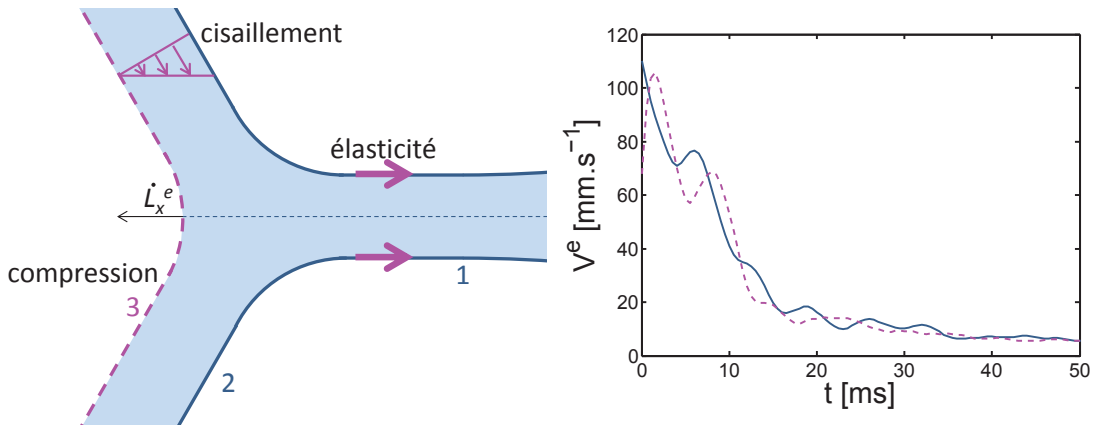
Cependant, un écart important est obtenu entre l'échelle de temps expérimentale et l'échelle de temps donnée par l'intégration numérique des équations du modèle. Il semble donc que la dynamique est pilotée par un paramètre qui n'est ici pas pris en compte. Différentes hypothèses sont proposées pour expliquer ce résultat :

- Lors du réarrangement, l'aire du film central augmente, tandis que l'aire des films adjacents diminue. Ainsi, l'interface notée 3 sur la figure 2.25(a) est comprimée. Le taux de déformation étant rapide, il est possible que les tensioactifs n'aient pas le temps de se désorber, comme pour le cas de la rupture des films de savon présenté dans le chapitre

suivant. La tension de surface est alors plus faible sur cette interface, et la force motrice est réduite. Selon le mécanisme de formation du film, la monocouche de tensioactifs présente sur les films notés 2 est plus ou moins comprimée. Lorsque seul le tirage contribue à créer le film, les tensioactifs sont transférés de l'interface 2 à l'interface 1, et le modèle proposé semble correct. Cependant, dans le cas où il n'y a que de l'élongation, l'interface 2 est également comprimée, ce qui peut de nouveau conduire à une diminution de la force motrice.

– Comme les interfaces 2 et 3 ne possèdent pas les mêmes conditions aux limites, leur vitesse interfaciale peut être différente. Par exemple, dans le cas où la monocouche de tensioactifs du film 2 se transfère sur les interfaces notées 1, le cisaillement représenté sur la figure 2.25(b) peut avoir lieu. Dans ce cas, une dissipation visqueuse en volume est présente dans les films, et peut être importante car elle a lieu sur la taille d'un film. Cet effet n'a pas été pris en compte dans notre modèle.
– Comme nous l'avons évoqué dans le paragraphe 2.4.3.3(a), nous avons aussi négligé l'élasticité dans notre modèle. Cependant, il a été montré par Grassia *et al.* (2012) qu'elle peut devenir importante aux temps longs. De plus, les ordres de grandeur calculés ne montrent pas clairement que cet effet est faible. Il semble donc que ce soit une limite importante de notre modèle.

Ainsi, le modèle proposé traduit bien les principaux phénomènes observés expérimentalement sur les mécanismes de dissipation dans le film créé, qu'il s'agisse du tirage ou de l'élongation. Cependant, le temps caractéristique du réarrangement semble être contrôlé par un paramètre que nous n'avons pas pris en compte, pouvant provenir de l'élasticité, ou bien de ce qui se passe dans les films adjacents. Notons que la géométrie du réarrangement est assez particulière : dans le cadre utilisé, les films sont isolés du reste de le mousse. Il est donc difficile d'estimer les échanges de tensioactifs ayant lieu entre les interfaces au niveau des bords métalliques. Il est ainsi possible que les conditions, et donc la dynamique, soient modifiées à l'intérieur d'une mousse macroscopique, où une structure plus grande de la taille de quelques bulles devrait être considérée (Satomi *et al.*, 2013).



(a) (b)

Fig. 2.25 – (a) . (b) Vitesse des bords de Plateau dans le grand cadre cubique de côté 16 mm, avec la solution E (tableau 2.1). La courbe en traits pleins représente V_x^e et celle en traits pointillés V_y^e.

2.4.4 Oscillations

Une observation importante, mais non considérée dans ce modèle, est l'oscillation des bords de Plateau au début de l'ouverture du film. La courbe de vitesse V^e des bords de Plateau, présentée en figure 2.25(b), met en évidence des oscillations en opposition de phase entre les directions x et y. Ce phénomène est d'autant plus visible que la fraction liquide est faible, et donc que la vitesse est grande. Nous supposons qu'il traduit un effet de l'inertie, expliqué par un nombre de Reynolds proche de 1, que nous avons cependant choisi de ne pas prendre en compte dans notre modèle.

Nous allons voir dans la suite que ce comportement d'oscillations peut être observé dans d'autres géométries de réarrangement T1.

2.5 Importance de la géométrie : cadre parallélépipédique

La géométrie étudiée précédemment est une géométrie réaliste de la transition T1, mais peu présente dans les mousses. La géométrie qui semble plus souvent rencontrée est celle étudiée par Biance *et al.* (2009), dans laquelle le film disparaît en un bord de plateau, à partir duquel le nouveau film est créé. Nous proposons ici d'étudier l'influence de la géométrie sur la relaxation du T1, afin de déterminer dans quelle limite l'étude sur le cadre cubique peut être généralisée.

2.5.1 Description du réarrangement

Au lieu de générer le réarrangement dans une assemblée de 4 bulles, un cadre parallélépipédique est utilisé : les deux carrés se faisant face sont remplacés par des rectangles de taille 8x16mm (figure 2.26(b)). Le montage expérimental est le même que précédemment, et la création du film est observée à la caméra rapide pour la solution E contenant du SDS, du colorant, et 10% de glycérol. Un exemple de séquence d'images obtenues est représenté sur la figure 2.27 pour des interfaces mobiles.

Dans la géométrie instable observée sur l'image (a), les films adjacents se rencontrent en un bord de Plateau. Le début de la relaxation a lieu au niveau d'un nœud, où un film triangulaire

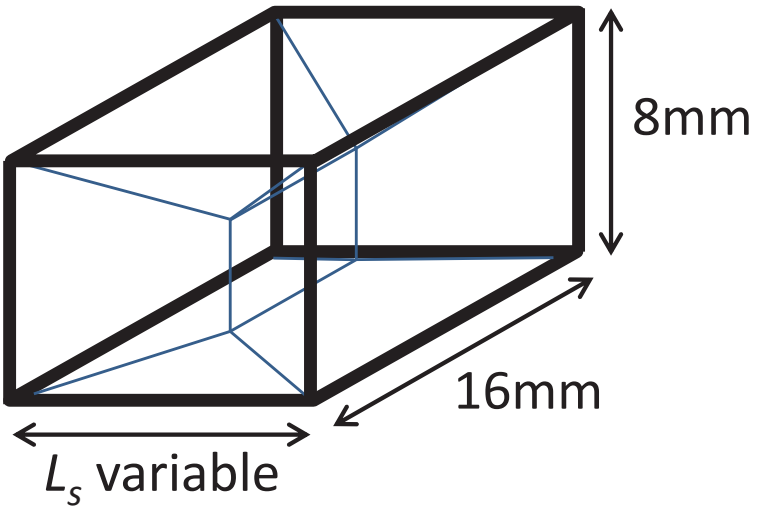


Fig. 2.26 – Schéma du cadre parallélépipédique.

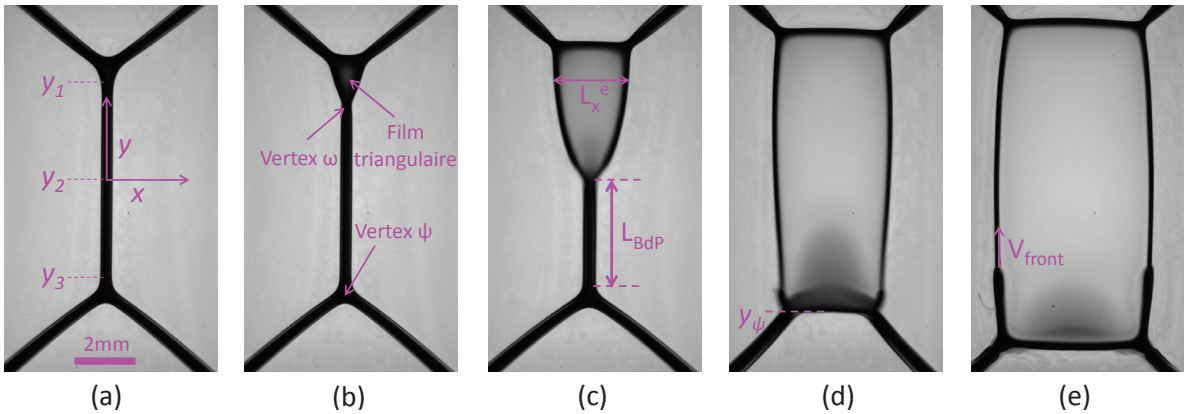


Fig. 2.27 – Séquence d'images d'un réarrangement T1 avec un cadre parallélépipédique. L'intervalle de temps est de 5 ms.

divise le bord de Plateau en deux (b-c). Le vertex noté ω se propage le long du bord de Plateau initial, dont la longueur L_{BdP} se réduit jusqu'à zéro, c'est-à-dire jusqu'à ce que le vertex ω coïncide avec le vertex noté ψ. Ce processus sera appelé dézippage dans la suite. Le film devient alors rectangulaire (d). Il se produit deux phénomènes non observés dans le cadre cubique, que nous allons ensuite détailler : les bords de plateau ont des oscillations de grande amplitude, et du liquide se propage dans les nouveaux bords de Plateau (e).

Pour les solutions aux interfaces rigides (solution A du tableau 2.1), la forme du film créé est peu différente de celle du cas mobile (figure 2.28), mais les oscillations et la propagation du front ne sont pas visibles. La dynamique observée est environ 200 fois plus lente. Nous ne nous sommes intéressés ici qu'au cas mobile, plus riche et plus complexe.

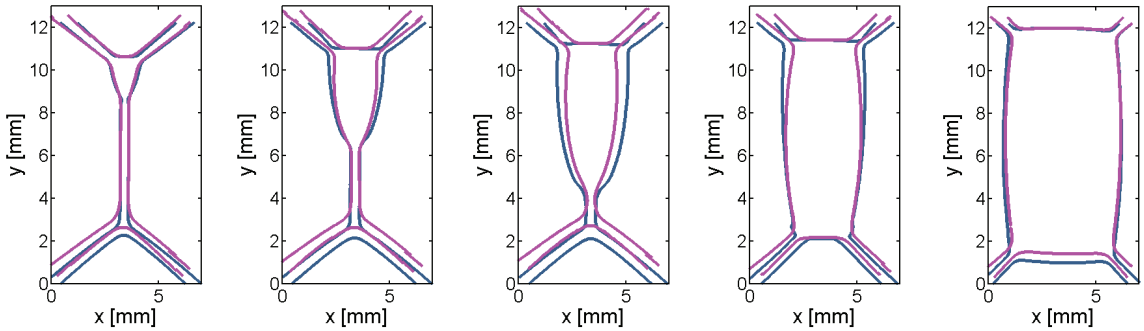
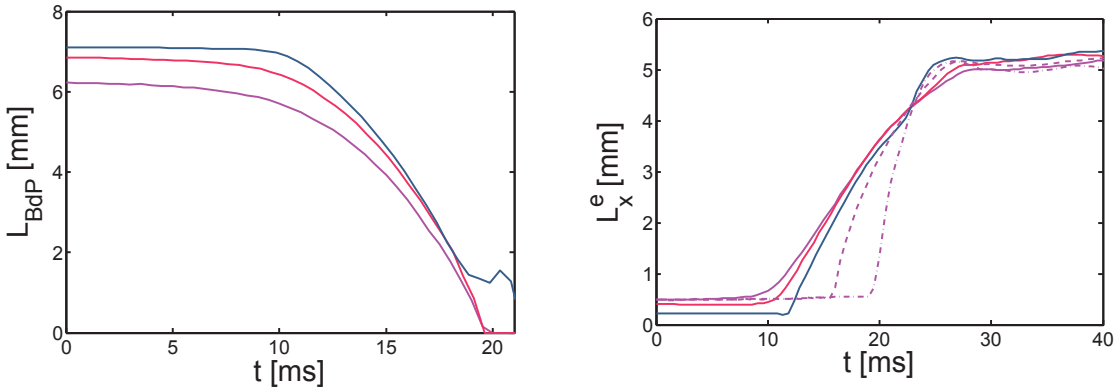


Fig. 2.28 – Forme du contour des bords de Plateau pour des solutions donnant des interfaces mobiles (solution E du tableau 2.1, bleu) et des interfaces rigides (solution A du tableau 2.1, rose). Les images sont sélectionnées de façon à ce que la position du vertex ω soit la même.

2.5.2 Dézippage

Au début de sa création, le nouveau film est entouré de 3 bords de Plateau, dont deux qui se rejoignent au vertex ω. Le film se créé toujours du même côté du bord de Plateau, ce qui est attribué à une faible asymétrie du cadre. La propagation du nœud ω est étudiée en mesurant la longueur du bord de Plateau initial L_{BdP}, représentée sur la figure 2.29(a) en fonction du temps pour différentes tailles de bords de Plateau. La longueur initiale dépend de la fraction liquide en raison de la taille des nœuds. Les évolutions sont similaires pour les trois rayons de



(a) (b)

Fig. 2.29 – (a) Longueur du bord de Plateau central au cours du temps, mesuré comme étant la distance sur laquelle sa largeur est constante. (b) Largeur du film suivant x à la position y_1, où il se crée en premier (traits pleins), et aux positions y_2 et y_3 (pointillés). Les notations sont représentées figure 2.27, et les rayons de courbure de bord de Plateau sont égaux à 531 (rose), 444 (rouge) et 259 μm (bleu).

courbure. Le vertex accélère, du moment de sa création à sa dissociation, d'autant plus vite que R_c est petit.

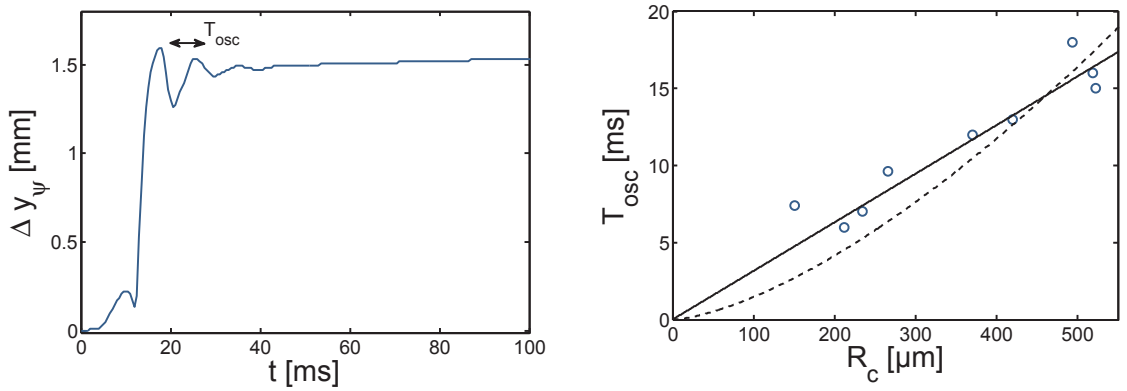
Si la largeur du nouveau film L_x^e, dans la direction perpendiculaire au bord de Plateau initial, est mesurée à la position y_1 (figure 2.27(c)), elle augmente de façon similaire à celle du cadre cubique. Une décélération des bords de Plateau suivant x est alors observée, et la taille du film continue d'augmenter après que le bord de Plateau initial a disparu. Cependant, aux positions y_2 et y_3 où le bord de Plateau se dissocie plus tard, la vitesse d'ouverture est augmentée.

En toute position y du bord de Plateau ω, la force initiale régissant l'ouverture suivant x peut être supposée semblable, alors que dynamique globale d'agrandissement du film accélère. Au niveau du nœud, le nombre de Reynolds est de l'ordre de 400, en prenant ρ =1000 kg/m^3, $V \approx$1 m/s, $L \approx R_c \approx$500 μm, et η =1.4 mPa·s. La contribution de l'inertie est donc plus importante dans cette géométrie que dans le cadre cubique, où Re $\approx$ 1. L'accélération du vertex peut alors lui être attribuée.

2.5.3 Oscillations

Lorsque le vertex ω se dissocie à la rencontre du vertex ψ, un bord de Plateau est créé. Sa longueur suivant x et sa position suivant y oscillent pendant 25 ms. La variation Δy_ψ de la position du nouveau bord de Plateau suivant y est représentée sur la figure 2.30(a) (voir notations sur la figure 2.27). La période des oscillations T_{osc} est reportée sur la figure 2.30(b) en fonction du rayon de courbure du bord de Plateau initial, et la courbe est croissante. Cette dépendance avec le volume de liquide présent dans les bords de Plateau est de nouveau caractéristique de l'inertie.

Les oscillations peuvent s'expliquer par une force de rappel élastique engendrée par la tension de surface des films, et par l'inertie. En équilibrant les deux contributions, on obtient la loi d'échelle suivante, pour un objet de masse m situé à la position x :



(a) (b)

Fig. 2.30 – (a) Position suivant y du bord de Plateau se dissociant du vertex ψ, en fonction du temps. (b) Période des oscillations des bords de Plateau en fonction de la fraction liquide, pour la solution E. Le trait plein représente le modèle de l'équation 2.51, et en traits pointillés l'équation 2.52.

$$\gamma x \sim m\frac{x}{T_{\text{osc}}^2} \qquad \text{d'où} \qquad T_{\text{osc}} \sim \sqrt{\frac{m}{\gamma}} \tag{2.50}$$

Deux objets peuvent être soumis à l'inertie : le bord de Plateau et le vertex. Dans le premier cas, la période des oscillations serait donnée par :

$$T_{\text{osc}} \sim R_c\sqrt{\frac{\rho L}{\gamma_{\text{eq}}}} \tag{2.51}$$

La courbe en traits plein sur la figure 2.30(b) représente l'ajustement linéaire, avec une pente de l'ordre de $0.03\,\text{ms}\cdot\mu\text{m}^{-1}$. Un bon accord est observé avec les points expérimentaux. De plus, l'ordre de grandeur de la pente est comparable au préfacteur $\sqrt{\frac{\rho L}{\gamma_{\text{eq}}}} \sim 0.01\text{ms}\cdot\mu\text{m}^{-1}$.

Si l'inertie du vertex était dominante, la fréquence des oscillations serait donnée par :

$$T_{\text{osc}} \sim \sqrt{\frac{\rho R_c^3}{\gamma_{\text{eq}}}} \tag{2.52}$$

Les traits pointillés de la figure 2.30(b) représentent cette dépendance, qui semble être plus éloignée des points expérimentaux que la dépendance linéaire. On peut donc en conclure que les oscillations sont régies par l'inertie du bord de Plateau, et la fréquence observée est la fréquence de résonance du bord de Plateau.

Par ailleurs, ces oscillations semblent assez générales dans les réarrangements T1, puisqu'elles sont visibles à faible fraction liquide dans le cadre cubique (paragraphe 2.4.4). De plus, elles ont déjà été observées dans la configuration du prisme triangulaire, pour la création d'un bord de Plateau à partir d'un film triangulaire (Hutzler *et al.*, 2008). Les auteurs mesurent une période des oscillations de 15 ms, mise en évidence à l'aide d'une excitation acoustique. Il s'agit donc d'une fréquence de résonance du bord de Plateau, cohérente avec notre étude.

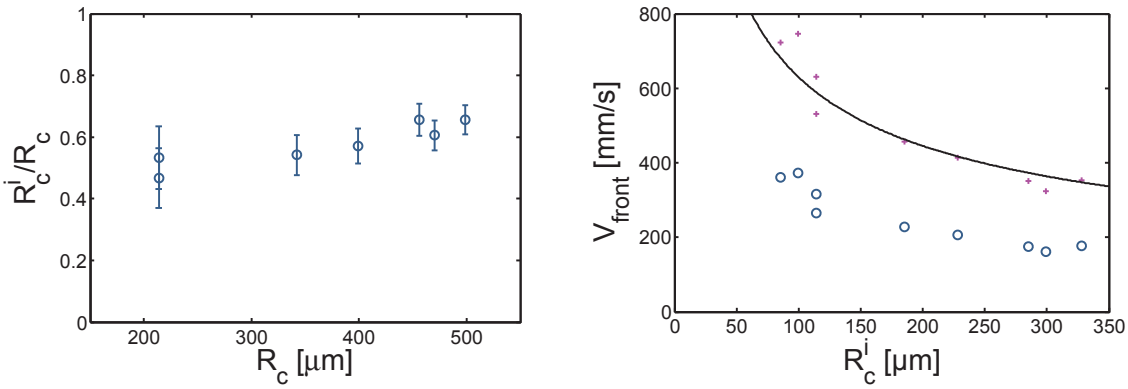
2.5.4 Écoulement dans les bords de Plateau

Lorsque le vertex ω se dissocie, le surplus de liquide entraîné recircule dans les bords de Plateau adjacents. En particulier, lorsque le bord de Plateau initial se sépare en deux, son volume se divise et forme deux bords de Plateau de volume et donc de pression inférieurs à ceux d'équilibre. Le liquide entraîné par le vertex ω se propage donc dans ces deux bords de Plateau (figure 2.27(e)). Leur rayon de courbure initial au moment de la dissociation est noté R_c^i, et le rayon de courbure d'équilibre obtenu après la propagation R_c. Dans nos conditions expérimentales, nous observons un rapport $\frac{R_c^i}{R_c}$ constant avec une valeur que vaut 0.55 ± 0.1 (figure 2.31(a)). La valeur fixée de ce rapport est inattendu, et nous n'avons pas, actuellement, d'hypothèses permettant d'expliquer ce résultat.

Dans une autre situation où un surplus de liquide est introduit volontairement dans un bord de Plateau au repos, la vitesse de propagation du front a été étudiée et bien décrite par un modèle de ressaut adapté à cette géométrie complexe (Cohen *et al.*, 2014). La conservation de la masse, combinée à la conservation de la quantité de mouvement à travers le front, permet de déduire la vitesse du front V_{front}. Pour cela, les contributions de l'inertie et des forces capillaires sont prises en compte, et la vitesse du front est bien décrite par :

$$V_{\text{front}}\left(\frac{R_c^i}{R_c}\right) = c_0 \frac{1}{\sqrt{\frac{R_c^i}{R_c}\left(1+\frac{R_c^i}{R_c}\right)}} \qquad \text{avec} \qquad c_0 = \sqrt{\frac{\gamma}{\rho R_c^i}} \tag{2.53}$$

Cette équation est comparée aux points expérimentaux obtenus au cours du T1 en figure 2.31(b), où la vitesse du front est représentée en fonction de R_c^i. Le modèle semble estimer une vitesse deux fois plus grande que nos observations. Cependant, le résultat de Cohen *et al.* (2014) suppose que le bord de Plateau initial (de petit rayon de courbure), est au repos. Dans certaines vidéos, des bulles sont présentes dans les vertex créés au tout début de la création du film, et elles se propagent en même temps que le front de liquide (figure 2.32). Leur vitesse est mesurée comme étant environ deux fois plus faible que la vitesse du front, ce qui met en



(a) (b)

Fig. 2.31 – (a) Rapport entre le petit et le grand rayon de courbure, respectivement notés R_c^i et R_c, lors de la propagation du front de liquide. (b) Vitesse du front de liquide dans les bords de Plateau en fonction de R_c. Les (o) bleus correspondent aux vitesses expérimentales, les (+) roses sont les mêmes données multipliées par un facteur 2, et la ligne en traits plein traduit les modèle de Cohen *et al.* (2014).

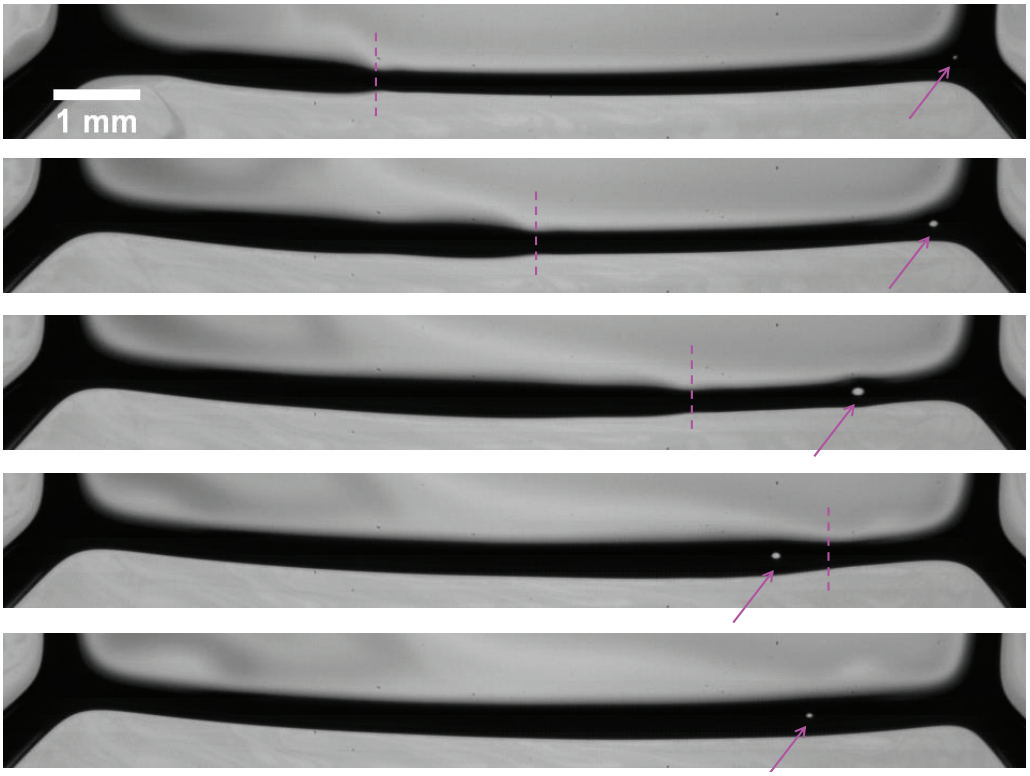


Fig. 2.32 – Séquence d'images séparées de 10 ms, mettant en évidence le contre-écoulement par l'avancée du front de liquide (trait pointillé) et le mouvement d'une bulle (flèche).

évidence un contre-écoulement dans le bord de Plateau initial. La vitesse relative du front par rapport au contre-écoulement est donc deux fois plus grande, et correspond bien au modèle de ressaut hydraulique, comme représenté en (+) sur la figure 2.31(b).

Ainsi, trois phénomènes nouveaux sont observés dans le cadre parallélépipédique, caractérisant des phénomènes inertiels. La géométrie du réarrangement a donc une influence sur la dynamique, mais aussi peut-être sur la rupture.

2.6 Discussion sur la rupture d'un film du réseau

Contrairement à l'expérience où deux bulles coalescent lorsqu'elles entrent en contact pour une faible fraction liquide (Biance *et al.*, 2011), la rupture du film créé dans le cadre cubique n'a jamais été observée. La fraction liquide est calculée à partir du rayon de courbure du bord de Plateau et de la taille du film central par la formule 1.28, et la plus faible obtenue est de l'ordre de 1.6×10^{-4}. Cette valeur est inférieure à la fraction liquide critique ϕ_l^c mesurée dans les précédentes études, comprise entre 5×10^{-4} et 8×10^{-4} (Carrier et Colin, 2003; Biance *et al.*, 2011). Dans cette géométrie cubique, la coalescence des bulles dans la mousse ne provient donc pas de la rupture du film fraîchement créé. Ce résultat est en contradiction avec l'hypothèse de sa rupture lorsque la quantité de liquide présente localement dans les bords de Plateau est trop faible.

Cependant, dans le cas d'interfaces mobiles, l'épaisseur minimale du film créé décroit quand le rayon de courbure des bords de Plateau diminue (figure 2.33). On peut donc supposer que la stabilité du film décroit également. Cette décroissance est plus faible dans le cas d'une viscosité plus élevée, d'où une augmentation possible de la stabilité.

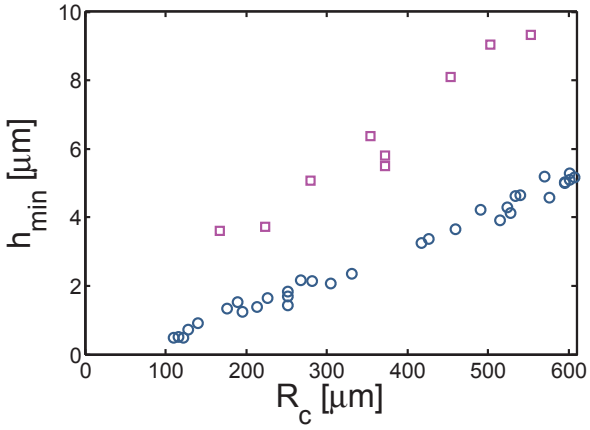


Fig. 2.33 – Épaisseur minimale du film dans le cas des interfaces mobiles, en fonction de la fraction liquide, pour les solutions E (o) et F (□) du tableau 2.1.

Ce qui semble finalement être le principal facteur de déstabilisation de la mousse est la présence d'oscillations les bords de Plateau, dans le cas de la géométrie parallélépipédique. En effet, les films en contact avec ces bords de Plateau sont déformés à des fréquences de l'ordre 55 Hz pour des grandes fractions liquides, qui augmentent quand la mousse s'assèche, jusqu'à 160 Hz (fraction liquide comprise entre 6×10^{-4} et 2.5×10^{-3}). Le nouveau film est relativement épais ($h \sim 1\,\mu$m), mais les films adjacents ont drainé et ont donc des épaisseurs de l'ordre de 100 nm. On peut donc supposer qu'ils ne résistent pas à des oscillations de grande amplitude (de l'ordre de 3%) et de grande fréquence, puisque les tensioactifs n'ont pas le temps de s'équilibrer entre le volume et l'interface. Plus la fraction liquide est faible, plus la fréquence est grande, donc plus la probabilité qu'il y ait une rupture de film pendant un T1 serait importante.

Dans le cas des interfaces rigides, les oscillations ne sont pas présentes, ce qui peut de nouveau expliquer la grande stabilité de ces mousses vis à vis des T1s (Biance *et al.*, 2011).

2.7 Conclusion

Dans ce chapitre, nous nous sommes intéressés à la structure du film obtenu lors d'un réarrangement T1. Nous nous sommes placés dans une géométrie modèle constituée d'un cadre cubique afin de mettre en évidence l'importance de la physico-chimie des solutions sur le mécanisme de formation du nouveau film et sur la dynamique des réarrangements topologiques. En particulier, nous avons mis en évidence que le mécanisme de génération du film est contrôlé par une dissipation de l'interface et par une dissipation visqueuse dans le ménisque. La contribution du deuxième mécanisme est d'autant plus importante que la viscosité interfaciale est grande et la viscosité de volume petite. Un modèle comportant deux amortisseurs en parallèle permet alors de prendre en compte ces deux dissipations dans la dynamique du réarrangement. Cependant, il semble que certains paramètres soient oubliés, comme l'effet des films adjacents, car l'échelle de temps obtenue ne coïncide pas parfaitement avec les résultats expérimentaux.

Par ailleurs, dans la géométrie moins symétrique d'un cadre parallélépipédique, l'inertie peut devenir importante dans le cas d'interfaces mobiles. En effet, le mécanisme de réarrangement est modifié par rapport au cadre cubique, car le film est créé par "dézippage" du bord de Plateau initial. Il est associé à des oscillations de grandes amplitudes d'origine inertio-capillaires, et à

des écoulements de liquide dans les bords de Plateau, en particulier d'un front dont la vitesse est prédite par un modèle de ressaut. Tous ces phénomènes, et en particulier la variation rapide de l'aire des films adjacents, conduisent à une déstabilisation de la structure mise en jeu.

Des études plus systématiques sur des réseaux plus complexes de films seraient nécessaires pour comprendre ce mécanisme de déstabilisation, et comment il se propage d'une bulle à l'autre. Nous avons sondé ici l'échelle de temps du réarrangement dans une mousse et les mécanismes associés à l'agrandissement du film nouvellement formé. Pendant l'effondrement d'une mousse, la dynamique de la rupture des films est également importante, et c'est ce que nous allons étudier dans la suite.

Chapitre 3

Rupture d'un film liquide suspendu

Sommaire

3.1 Éclatement de lames liquides 88
3.1.1 Instabilités dans le film de Taylor-Culick 88
3.1.2 Déviations à la loi de Taylor-Culick 89
3.1.3 Effet des tensioactifs 89
3.2 Expériences 95
3.2.1 Montage 95
3.2.2 Mécanisme en plusieurs étapes 97
3.2.3 Premier régime : Ouverture élastique du film 98
3.2.4 Régime de plis 102
3.3 Conclusion 104

Un mécanisme de déstabilisation des mousses est la coalescence de deux bulles, qui a lieu par la rupture d'un film liquide. Ce mécanisme est bien connu pour les films nus ou recouverts de tensioactifs rendant les interfaces mobiles. Dans ce cas, lorsqu'un trou est nucléé, sa vitesse d'ouverture est déterminée par la compétition entre l'inertie et la tension de surface, et est égale à la vitesse de Culick $V_{\text{Culick}} = \sqrt{\frac{2\gamma}{\rho h_0}}$ (paragraphe 1.3.4). Cependant, certaines déviations à cette loi ont été observées. Après une présentation de précédents travaux concernant la rupture de films suspendus, nous étudierons expérimentalement la déviation due à la présence d'interfaces dites rigides, qui peut être expliquée en partie grâce à l'article théorique de Frankel et Mysels (1969). Ce travail a été réalisé en collaboration avec Marie Le Merrer.

3.1 Éclatement de lames liquides

3.1.1 Instabilités dans le film de Taylor-Culick

Le liquide initialement présent dans le film est collecté dans un bourrelet, dont la masse augmente au cours de son mouvement (paragraphe 1.3.4). En raison de la différence de vitesse entre le film liquide en mouvement et l'atmosphère au repos, un cisaillement important est présent entre les deux fluides, ce qui induit une instabilité de Kelvin-Helmholtz (Lhuissier et Villermaux, 2009b). L'épaisseur du film n'est pas modifiée, mais les interfaces oscillent en sortant de leur plan. Cette première instabilité conduit à une deuxième instabilité, due à la différence de viscosité entre les deux fluides, dite de Rayleigh-Taylor. Elle se traduit par l'apparition d'ondulations au niveau du bourrelet dans le plan du film. Au-delà d'un temps critique, ces ondulations forment des digitations qui éjectent des gouttelettes (figure 3.1(a)). Cette instabilité ne modifie pas pour autant la dynamique d'ouverture du film, régie par la loi de Taylor-Culick.

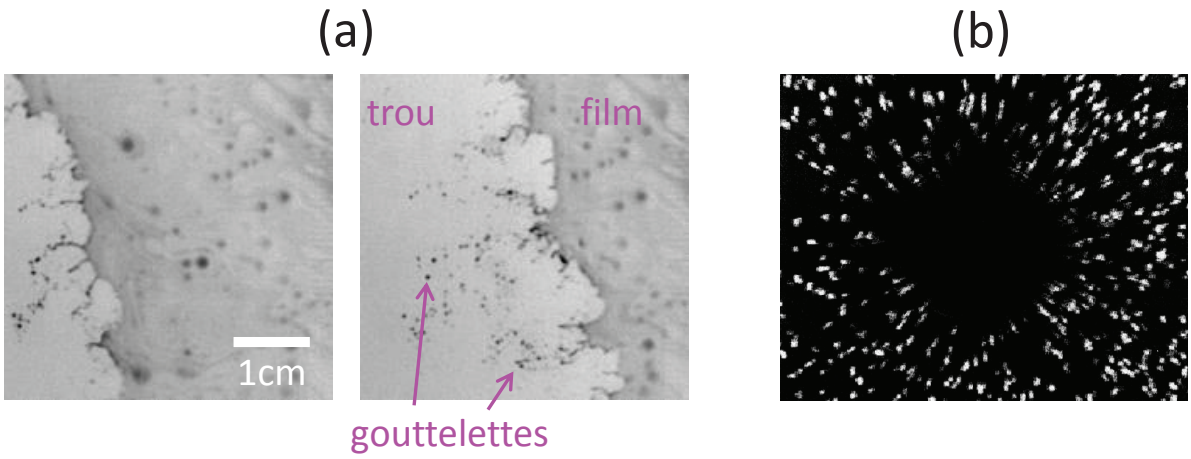


Fig. 3.1 – (a) Instabilités apparaissant pendant le démouillage d'un film liquide contenant du SDS et du colorant. Les deux images sont espacées de 1.5 ms. (b) Mise en évidence d'un écoulement radial par des particules lors de la rupture d'un film visqueux. 5 images successives sont superposées (extrait de Debregeas *et al.* (1995)).

3.1.2 Déviations à la loi de Taylor-Culick

Dans certains cas, la loi de Taylor-Culick ne reflète pas les observations expérimentales, et certaines déviations ont déjà été étudiées.

(a) Viscosité du fluide

Dans le cas d'un film créé avec un fluide visqueux, le bourrelet n'est plus présent lors de l'ouverture du trou (Debregeas *et al.*, 1995). En effet, le film n'est pas au repos comme dans le cas de Taylor-Culick, puisqu'un écoulement radial est mis en évidence (figure 3.1(b)). L'épaisseur globale du film augmente pendant l'ouverture, qui n'a plus lieu à vitesse constante. En équilibrant les forces capillaires et visqueuses, et en négligeant l'inertie, les auteurs montrent que le rayon du trou r_b augmente exponentiellement avec le temps (Debregeas *et al.*, 1995) :

$$r_\mathrm{b}(t) = r_{\mathrm{b},0} \exp^{t/\tau} \qquad \text{avec} \qquad \tau = \frac{\eta h_0}{2\gamma} \tag{3.1}$$

(b) Viscosité du milieu environnant

Il est également possible de créer un film avec un fluide peu visqueux dans un autre fluide plus visqueux, comme par exemple un film d'air dans de l'eau ou un film d'eau dans de l'huile. À la différence de l'éclatement de films visqueux, la vitesse d'ouverture du trou est constante, et le bourrelet est présent (Reyssat, 2007). Cependant, ce cas est différent de celui de Taylor-Culick, car la vitesse du bourrelet décroit avec la viscosité du fluide environnant. Ce résultat expérimental s'explique par l'importance de la force de traînée dans l'atmosphère entourant le bourrelet, qui s'équilibre avec la force motrice de tension de surface. La vitesse V du bourrelet est alors donnée par (Reyssat, 2007) :

$$V = \frac{\gamma}{2\pi\eta} \ln\left(\frac{3.7\eta}{\rho V r_\mathrm{b}}\right) \tag{3.2}$$

3.1.3 Effet des tensioactifs

Lors la rupture d'un film de savon, la loi de Culick est valable la plupart du temps, alors qu'elle ne prend en compte que la tension de surface concernant les propriétés statiques des interfaces. Cependant, comme nous l'avons présenté dans le chapitre 1, la présence de tensioactifs rend les interfaces complexes, ce qui est particulièrement important pour les propriétés dynamiques des films de savon.

3.1.3.1 Expériences de McEntee et Mysels [1969]

L'étude expérimentale de McEntee et Mysels (1969) a permis de confirmer la validité de la loi de Taylor-Culick pour des films stabilisés par des tensioactifs, et d'en déterminer les limites. La figure 3.2(a), tirée de cette étude, représente la vitesse d'ouverture du trou en fonction de l'épaisseur du film. Les symboles ouverts correspondent à des interfaces mobiles de tension de surface variables, et suivent la loi de Culick pour des épaisseurs h_0 comprises entre 100 nm et 10 μm, sans dépendance avec la viscosité des solutions. Cependant, pour des films très fins (h_0 <100 nm), la vitesse obtenue est plus faible que la vitesse estimée par Culick. Un maximum de vitesse est même observé pour une épaisseur de 10 nm. En effet, le système est à la limite du régime inertiel, car le nombre de Reynolds vaut $Re \sim 1$ si ρ =1000 kg·m^{-1}, V ∼100 m·s^{-1},

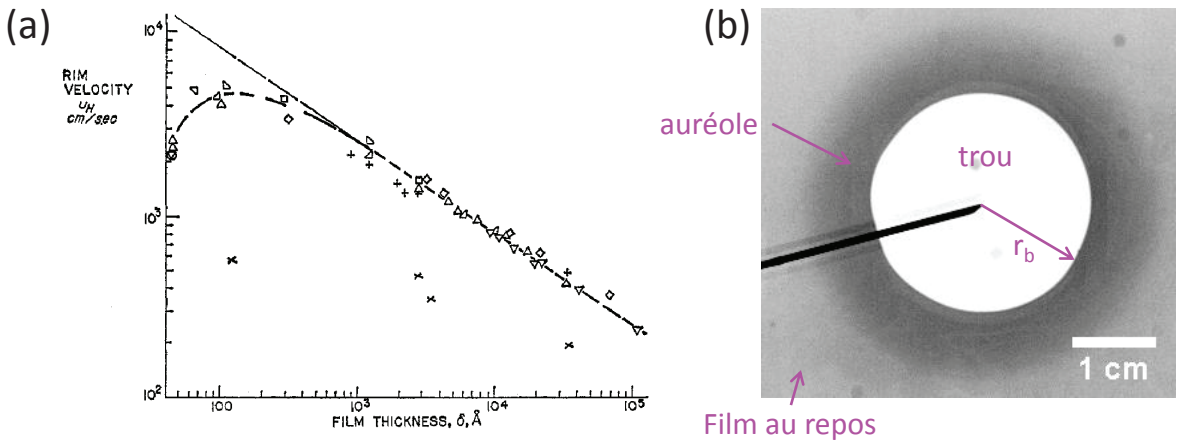


Fig. 3.2 – (a) Vitesse du trou percé dans un film de savon en fonction de son épaisseur, pour des solutions de SDS et SDBS, avec ou sans glycérol, donnant des interfaces mobiles (symboles ouverts), et une solution de SDS et dodécanol pour rendre les interfaces rigides (x) (courbe extraite de McEntee et Mysels (1969)). (b) Observation d'une auréole pendant l'ouverture d'un film, comportant du colorant pour visualiser les inhomogénéités d'épaisseur, ainsi qu'un mélange de SLES, CAPB et MAc (0.11 mM) rigidifiant les interfaces.

h_0 =10 nm et η =1 mPa·s. La déviation provient alors de la force de traînée de l'air environnant, qui devient importante dans un régime visqueux (Mysels et Vijayendran, 1973; Evers *et al.*, 1997).

Dans les cas où la vitesse suit bien la loi de Taylor-Culick, McEntee et Mysels (1969) ont observé la présence d'une auréole autour du trou : il s'agit d'un anneau de liquide, d'épaisseur plus élevée que le film initial. Cette auréole est par exemple visualisée en présence de colorant sur la figure 3.2(b), où les zones plus sombres correspondent à un film plus épais. Cet effet est donc en contradiction avec l'hypothèse d'un bourrelet ponctuel collectant le liquide d'un film entièrement au repos. McEntee et Mysels (1969) supposent que la présence des auréoles provient de la stabilisation du film par des tensioactifs : quand l'interface est comprimée rapidement, comme dans le cas de la rupture du film, les tensioactifs n'ont pas le temps de se désorber. Ainsi, la tension de surface décroît près du trou, ce qui implique des gradients de tension de surface, et donc la mise en mouvement du liquide dans l'auréole.

Cette étude montre également que certains tensioactifs modifient la dynamique d'ouverture des films. Par exemple, lorsque du dodécanol est ajouté à une solution de SDS, les interfaces sont rigidifiées. La vitesse est alors très inférieure à la prédiction de Taylor-Culick (figure 3.2(a)). Dans ce cas, l'auréole n'est plus définie, et le trou n'est plus circulaire. Des plis apparaissent dans tout le film, qui n'est donc plus au repos. Dans ce chapitre, nous nous intéresserons particulièrement à ces effets.

3.1.3.2 Modèle de Frankel et Mysels [1969]

(a) Élasticité *vs* viscosité

Afin de mieux comprendre l'origine de l'auréole, Frankel et Mysels (1969) ont fait une analyse élasto-inertielle de l'éclatement des films liquides. La viscosité de surface ainsi que la viscosité de volume sont en effet négligées, ce que nous souhaitons ici justifier en estimant

quelques nombres sans dimension. Le nombre de Reynolds est donné par :

$$Re = \frac{\rho h_0 V}{\eta} \sim 10 \tag{3.3}$$

avec ρ la masse volumique qui vaut $1000\,\mathrm{kg{\cdot}m^{-3}}$, h_0 l'épaisseur du film de l'ordre de $10\,\mu$m, V la vitesse d'ouverture du film de l'ordre de $1\,\mathrm{m{\cdot}s^{-1}}$, et η la viscosité de volume proche de 1 mPa·s. L'inertie est donc plus importante que la viscosité de volume. Pour comparer l'inertie à la viscosité de surface, il est nécessaire d'écrire le rapport du nombre de Reynolds et du nombre de Boussinesq :

$$\frac{Re}{Bq} = \frac{\rho h_0 L V}{\mu_s^*} \sim 10^{-2} \tag{3.4}$$

avec L la longueur caractéristique de déformation de l'interface, de l'ordre de 5 cm, et μ_s^* la viscosité de surface estimée à 70 mPa·m·s pour le système aux interfaces rigides utilisé (Biance *et al.*, 2009) (mélange de SLES, CAPB et MAc). Il ne semble donc pas possible de négliger les effets de viscosité de surface par rapport à l'inertie. Nous pouvons également comparer les effets interfaciaux visqueux et élastique par la combinaison de nombres sans dimension suivante :

$$\frac{BqCa}{Ma} = \frac{\mu_s^* V}{LE} \sim 10^2 \tag{3.5}$$

avec E l'élasticité prise égale à $40\,\mathrm{mN{\cdot}m^{-1}}$ (Biance *et al.*, 2009). Il n'est donc pas évident qu'on puisse négliger la viscosité de surface par rapport aux effets inertiels et élastiques.

Cependant, par analogie avec la rhéologie de fluides complexes en 3D, on peut supposer que le module visqueux domine aux faibles fréquences d'oscillation, tandis que le module élastique domine aux grandes fréquences. Ce résultat est également prédit pour une interface complexe comportant des tensioactifs, par le modèle de van den Tempel (Cantat *et al.*, 2010) : aux grandes fréquences d'oscillation des interfaces, le module élastique E' tend vers l'élasticité de Gibbs-Marangoni d'une interface insoluble E_{GM}, tandis que le module visqueux $E'' = \omega\mu_s^*$ tend vers 0. Dans le cas du démouillage d'un film de savon, la déformation de l'interface est beaucoup plus rapide que dans la majorité des événements dynamiques présents dans les mousses. Le système répond donc à une fréquence de sollicitation grande, et il semble raisonnable de négliger la viscosité de surface.

(b) Éclatement unidimensionnel

Dans leur étude unidimensionnelle, Frankel et Mysels (1969) ont considéré une tranche de fluide d'épaisseur h, dont l'épaisseur initiale vaut h_0 et la position initiale se situe à la coordonnée X (figure 3.3(a)). À l'instant t, l'élément de fluide se retrouve à la coordonnée x(X,t), avec (X,t) les variables Lagrangiennes. En supposant que les tensioactifs sont insolubles, leur monocouche en surface de la tranche de fluide considérée est comprimée pendant l'ouverture du film, puisque l'aire interfaciale décroit de A_0 à A. La compression α peut donc être définie par :

$$\alpha = \frac{A}{A_0} = \frac{h_0}{h} = \frac{\partial x}{\partial X} \tag{3.6}$$

La tension de surface locale γ dépend alors de la compression, à travers l'élasticité interfaciale qui s'exprime (équation 1.8) :

$$E(\alpha) = A\frac{\mathrm{d}\gamma}{\mathrm{d}A} = \frac{\mathrm{d}\gamma}{\mathrm{d}\alpha} \tag{3.7}$$

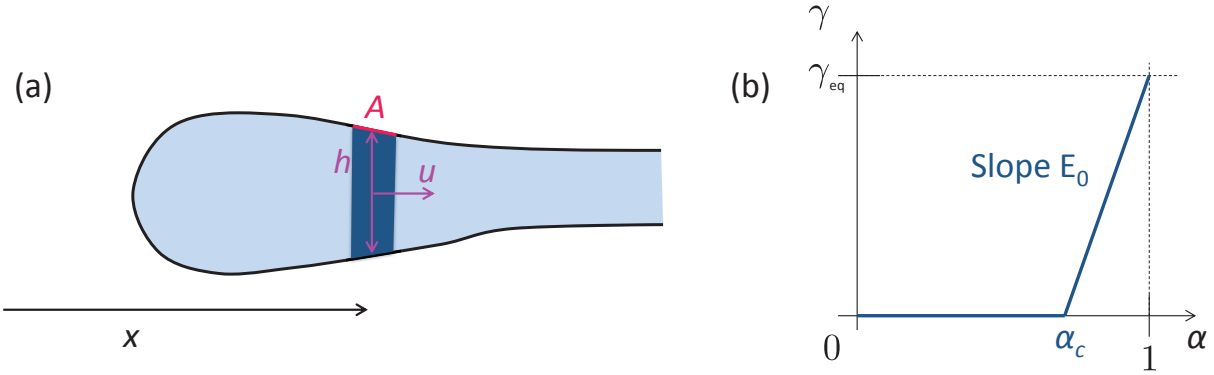


Fig. 3.3 – (a) Schéma de l'auréole, avec h et A respectivement l'épaisseur et l'aire interfaciale d'une tranche de liquide située à la position x. (b) Modèle d'élasticité constante E_0. La tension de surface s'annule pour α_c.

Cette élasticité peut varier avec la compression, et tend vers l'élasticité de Gibbs lorsque l'interface d'équilibre est faiblement comprimée, c'est-à-dire lorsque $\alpha = 1$. Contrairement au cas général traité par Frankel et Mysels (1969), nous supposons ici un modèle d'élasticité constante E_0, représenté sur la figure 3.3(b) : lors de la compression, la tension de surface décroit linéairement à partir de sa tension de surface d'équilibre γ_{eq}, jusqu'à s'annuler pour une compression critique appelé α_c. Dans ces hypothèses, pour $\alpha > \alpha_c$, l'élasticité s'écrit :

$$E_0 = \frac{\gamma_{\text{eq}}}{1 - \alpha_c} \tag{3.8}$$

L'équation de la dynamique sur la tranche de fluide considérée s'écrit :

$$\rho h \frac{\partial u}{\partial t} = 2 \frac{\partial \gamma}{\partial x} \tag{3.9}$$

Le coefficient 2 provient des deux interfaces du film, et u est la vitesse de l'élément de fluide. Cette équation se transforme en :

$$\rho \frac{h_0}{\alpha} \frac{\partial u}{\partial t} = 2 \frac{\partial X}{\partial x} \frac{\partial \alpha}{\partial X} \frac{\partial \gamma}{\partial \alpha} = \frac{2}{\alpha} \frac{\partial \alpha}{\partial X} \frac{\partial \gamma}{\partial \alpha} \tag{3.10}$$

Par l'équation 3.7, l'élasticité est introduite, et :

$$\frac{\partial u}{\partial t} = \frac{2E(\alpha)}{\rho h_0} \frac{\partial \alpha}{\partial X} \tag{3.11}$$

Cette équation fait ressortir une vitesse caractéristique $U_\alpha = \sqrt{\frac{2E(\alpha)}{\rho h_0}}$, semblable à la vitesse de Culick, mais dans laquelle la tension de surface est remplacée par l'élasticité. Cette vitesse ne dépend que de la compression pour un film donné. Elle représente en fait la vitesse d'une ligne de compression constante, donc d'une tranche d'épaisseur donnée, dans le repère lagrangien (Frankel et Mysels, 1969). Dans cet article, les auteurs montrent également que la vitesse u de l'élément de fluide considéré est telle que :

$$u = \int_\alpha^1 U_\alpha \mathrm{d}\alpha \tag{3.12}$$

La dérivée particulaire de la position s'exprime alors de la façon suivante :

$$\delta x = \frac{\partial x}{\partial t}\delta t + \frac{\partial x}{\partial X}\delta X \qquad \text{d'où} \qquad \frac{dx}{dt} = \frac{\partial x}{\partial t} + \alpha\frac{\partial X}{\partial t} \tag{3.13}$$

ce qui permet de calculer la vitesse u_α d'une tranche de film de compression α dans le référentiel du laboratoire :

$$u_\alpha = u + \alpha U_\alpha = \int_\alpha^1 U_\alpha \mathrm{d}\alpha + \alpha U_\alpha \tag{3.14}$$

De cette équation, il est possible de déduire la vitesse du front de l'auréole u_{front}, car $\alpha = 1$ en cette position. Concernant la vitesse d'ouverture du film u_{bord}, $\alpha = 0$ en son bord. Ainsi, on obtient :

$$u_{\text{front}} = U_\alpha \qquad \text{et} \qquad u_{\text{bord}} = \int_0^1 U_\alpha \mathrm{d}\alpha \tag{3.15}$$

Dans le cas du modèle d'élasticité constante, la vitesse U_α est constante pour $\alpha_c < \alpha < 1$ et égale à $U_0 = \sqrt{\frac{2E_0}{\rho h_0}}$. Elle est nulle pour $\alpha < \alpha_c$. Les vitesses du front de l'auréole et du bord du film sont donc données par :

$$u_{\text{front}} = U_0 = V_{\text{Culick}}\sqrt{\frac{E_0}{\gamma_{\text{eq}}}} \qquad \text{et} \qquad u_{\text{bord}} = \sqrt{\frac{2E_0}{\rho h_0}}(1-\alpha_c) = V_{\text{Culick}}\sqrt{\frac{\gamma_{\text{eq}}}{E_0}} \tag{3.16}$$

Ce résultat est cohérent avec le ralentissement de la vitesse d'ouverture du film observé par McEntee et Mysels (1969) lorsque les interfaces sont rigides, c'est-à-dire lorsque l'élasticité interfaciale est grande.

Par ailleurs, Frankel et Mysels (1969) montrent que l'auréole s'étend linéairement avec le temps. Comme une tranche d'épaisseur donnée possède une vitesse constante u_α, le profil d'épaisseur de l'auréole est autosimilaire. Cette propriété d'autosimilarité a été vérifiée expérimentalement dans le cas où les tensioactifs ne se désorbent pas (Florence et Frens, 1972; Liang *et al.*, 1996; Lhuissier et Villermaux, 2009a).

Par ailleurs, le profil d'épaisseur, comme la vitesse, dépend de l'élasticité par l'équation 3.14, en raison de l'autosimilarité des profils. La géométrie de l'auréole est donc aussi un moyen d'obtenir des informations sur le comportement mécanique des interfaces pour des grands taux de compression ($\epsilon/t \sim V/R \sim 1000\,\mathrm{s}^{-1}$ pour une vitesse d'ouverture $V = 10\,\mathrm{m{\cdot}s}^{-1}$ et un rayon de film $R = 1\,\mathrm{cm}$), ce qui n'est pas possible sur des gouttes oscillantes ($\epsilon/t \sim 10\,\mathrm{s}^{-1}$ avec $\epsilon \sim 10\%$

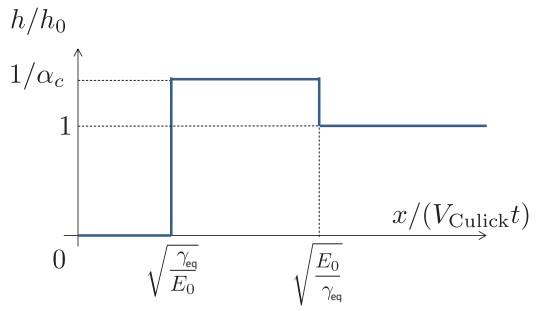


Fig. 3.4 – Profil d'épaisseur pour une rupture 1D obtenu avec un modèle d'élasticité constante.

(Costa, 2012) et $t = 10^{-2}$s (Cantat *et al.*, 2010)). Des études expérimentales en ont montré la faisabilité (Vijayendran, 1975; Florence et Frens, 1972).

Dans le cas du modèle d'élasticité constante, la vitesse du liquide ne dépend pas de la compression et vaut U_0 pour $\alpha_c < \alpha < 1$. Pour $\alpha < \alpha_c$, il n'y a plus de moteur pour l'écoulement, donc le liquide est entraîné à une épaisseur $h = \frac{h_0}{\alpha_c}$. La conservation du volume permet alors de retrouver la vitesse d'ouverture du trou u_{bord}. Le profil d'épaisseur déduit est représenté sur la figure 3.4.

(c) Éclatement radial

En réalité, lors de la rupture d'un film de savon, un trou circulaire s'ouvre. Il faut donc considérer le problème en géométrie radiale. Ce calcul, analogue au modèle de Frankel et Mysels (1969), a été réalisé par Marie Le Merrer. L'élément de fluide considéré est initialement à la position R. A l'instant t, sa position est $r(R,t)$, avec les variables lagrangiennes (R,t). Dans ce cas, la compression est définie par $\alpha = \frac{h_0}{h} = \frac{r}{R}\frac{\partial r}{\partial R}$, et l'équation de la dynamique sur un élément de liquide devient :

$$\frac{\partial u}{\partial t} = U_\alpha^2 \frac{r}{R}\frac{\partial \alpha}{\partial R} \tag{3.17}$$

U_α étant toujours défini comme $U_\alpha = \sqrt{\frac{2E(\alpha)}{\rho h_0}}$. On cherche alors une solution autosimilaire à cette équation. En définissant de nouvelles variables $W = \frac{R^2}{2t^2}$ et $w = \frac{r^2}{2t^2}$, la compression s'écrit également $\alpha = \frac{\mathrm{d}w}{\mathrm{d}W}$, et l'équation de la dynamique peut s'exprimer de la façon suivante :

$$\frac{W}{w}\left[1 - \frac{W}{w}\frac{\mathrm{d}w}{\mathrm{d}W}\right]\frac{\mathrm{d}w}{\mathrm{d}W} = \left[U_\alpha^2 - \frac{2W^2}{w}\right]\frac{\mathrm{d}^2 w}{\mathrm{d}W^2} \tag{3.18}$$

Dans le modèle d'élasticité constante, $U_\alpha = U_0$, ce qui permet de déterminer les vitesses caractéristiques macroscopiques.

Dans le film non perturbé, $w = W$ et $\frac{\mathrm{d}w}{\mathrm{d}W} = 1$, donc l'équation 3.18 permet de déduire :

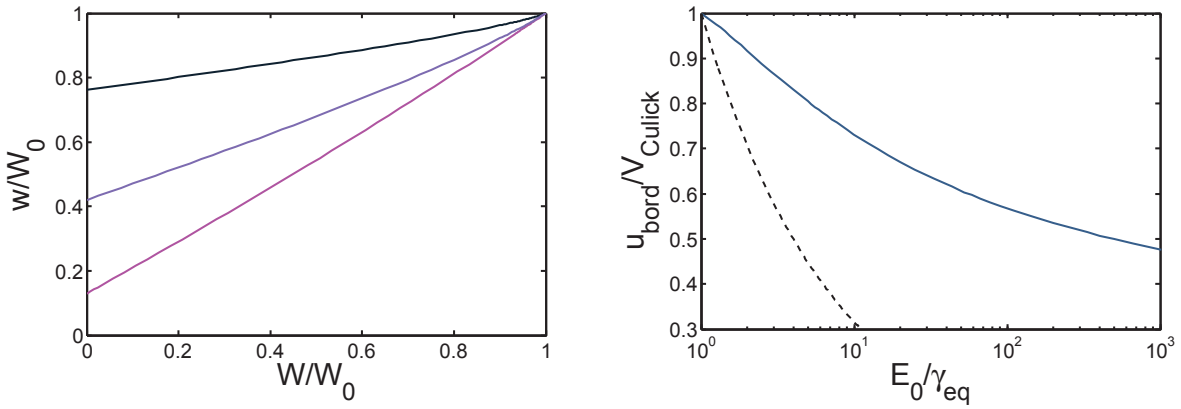
$$\left[U_0^2 - \frac{2W^2}{w}\right]\frac{\mathrm{d}^2 w}{\mathrm{d}W^2} = 0 \tag{3.19}$$

Dans le film non perturbé, $\frac{\mathrm{d}^2 w}{\mathrm{d}W^2} = 0$, donc au niveau du front de l'auréole, $W_0 = \frac{U_0^2}{2}$. La vitesse du front de l'auréole, dans l'hypothèse d'un écoulement auto-similaire, est donnée par :

$$u_{\text{front}} = \sqrt{2w} = \sqrt{2W} = U_0 \tag{3.20}$$

La vitesse du front est donc la même que dans le cas 1D.

Afin d'obtenir la vitesse du trou, l'équation 3.18 est résolue numériquement avec comme conditions aux limites : $\frac{\mathrm{d}w}{\mathrm{d}W}(W = 0) = \alpha_c$ et $w(W = W_0) = W_0$. Le résultat est représenté sur la figure 3.5(a) pour différentes valeurs de α_c dans le cadre du modèle d'élasticité constante. On peut alors en déduire la vitesse d'ouverture du trou, qui vaut $u_{\text{bord}} = \sqrt{2w(W = 0)}$. Elle est représentée sur la figure 3.5(b) en trait plein. Le résultat obtenu est bien différent du cas unidimensionnel, auquel correspondent les pointillés. Notons cependant que cette vitesse reste proportionnelle à la vitesse de Culick, et varie donc avec $1/\sqrt{h_0}$.



(a) (b)

Fig. 3.5 – (a) Résultat de l'intégration numérique de l'équation 3.18 pour α_c valant 0.2 (noir), 0.5 (violet) et 0.8 (rose). (b) Vitesse d'ouverture du film normalisée, en fonction de l'élasticité normalisée qui ne dépend que de α_c dans le modèle d'élasticité constante. Le trait plein correspond à la géométrie radiale, et les traits pointillés à la géométrie unidimensionnelle.

3.2 Expériences

L'auto-similarité des auréoles (Florence et Frens, 1972; Liang *et al.*, 1996; Lhuissier et Villermaux, 2009a) ainsi que la relation entre le profil d'épaisseur et l'élasticité (Vijayendran, 1975; Florence et Frens, 1972) ont déjà été étudiées expérimentalement. Cependant, ces mesures ont été effectuées avec des systèmes de faible élasticité, dont l'influence sur les vitesses d'ouverture du film et du front de l'auréole n'a pas été vérifiée. Par ailleurs, en présence d'interfaces rigides, McEntee et Mysels (1969) ont observé un comportement inattendu et peu connu, que nous souhaitons étudier de façon plus approfondie. Ceci nous permettra de mieux comprendre le comportement d'interfaces rigides lors de déformations brutales.

3.2.1 Montage

L'élasticité des interfaces est variée en utilisant les solutions de l'étude de Mitrinova *et al.* (2013). En effet, pour une solution de SLES à 3.3 g·L^{-1} et de CAPB à 1.7 g·L^{-1}, l'ajout de MAc modifie le module de dilatation de surface $|E^*_{\text{dil}}| = \sqrt{E^2_{\text{dil}} + (\omega\mu_{\text{dil}})^2}$ (Mitrinova *et al.*, 2013), qui augmente avec la concentration utilisée (figure 3.6). La solution préparée dans le chapitre 2.2.4, possédant une concentration en MAc de 0.88 mM est de nouveau utilisée. Le même protocole est utilisé pour obtenir les concentrations en MAc suivantes : 0.055, 0.11, 0.22 et 2.2 mM. Une solution ne comportant pas de MAc est également testée. Le tableau 3.1 résume les propriétés des différentes solutions.

Afin de mesurer l'épaisseur du film, du colorant (Brilliant Black BN) est ajouté dans toutes les solutions à une concentration de 5 g·L^{-1}. On suppose ici que la modification des propriétés interfaciales par le colorant est négligeable. La tension et le module de surface des différentes solutions utilisées sont donc donnés par l'étude de Mitrinova *et al.* (2013), représentés en pointillés sur la figure 3.6, et donnés dans le tableau 3.1.

Le film est créé dans des cadres circulaires de différents diamètres R_{cadre} (1.5, 3, 7 et 11.2 cm). Le cadre est retiré verticalement à différentes vitesses à l'aide d'un pousse-seringue, ce qui permet de varier son épaisseur, comme le prédit la loi de Frankel détaillée dans le paragraphe

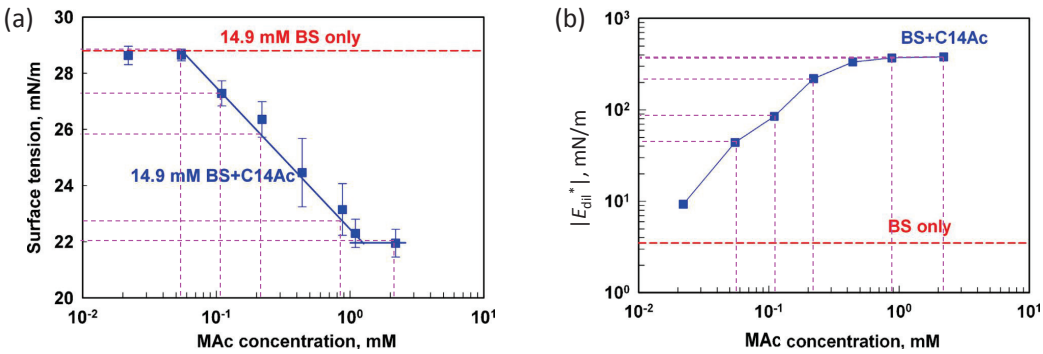
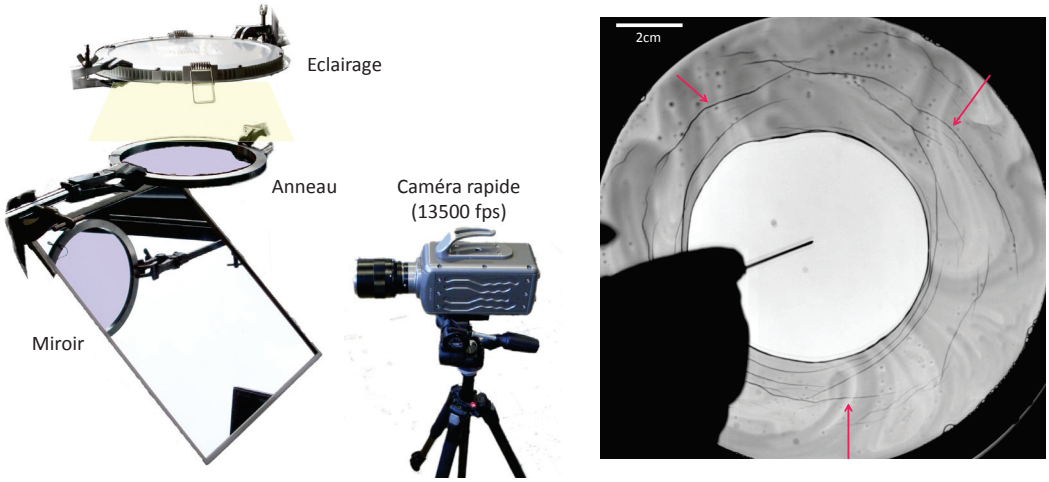


Fig. 3.6 – Tension de surface (a) et module de surface (b) d'une solution de SLES ($3.3\,\mathrm{g{\cdot}L^{-1}}$), CAPB ($1.7\,\mathrm{g{\cdot}L^{-1}}$) et MAc en fonction de la concentration en MAc (Mitrinova *et al.*, 2013). Les traits pointillés rouges épais représentent la solution sans MAc, et les traits pointillés roses fins représentent les solutions utilisées dans cette étude.

	SLES	CAPB	MAc	Glycérol	Colorant	$\lvert E^*_{\mathrm{dil}}\rvert$	γ	$E_0(u_{\mathrm{bord}})$	$E_0(u_{\mathrm{front}})$
(a)	3.3	1.7	-	10	5	3.5	29	-	-
(b)	3.3	1.7	0.055	10	5	45	29	181	-
(c)	3.3	1.7	0.11	10	5	90	27	338	81
(d)	3.3	1.7	0.22	10	5	200	26	86	161
(e)	3.3	1.7	0.88	10	5	400	23	2555	329
(f)	3.3	1.7	2.2	10	5	400	22	8800	440

Tab. 3.1 – Compositions et propriétés des solutions : concentrations en SLES, CAPB et colorant ($\mathrm{g{\cdot}L^{-1}}$), en MAc (mM), concentration massique en glycérol (wt%), module dilatationnel de surface $|E^*_{\mathrm{dil}}|$ et tension de surface γ ($\mathrm{mN{\cdot}m^{-1}}$) (extraits de Mitrinova *et al.* (2013)). Les élasticités obtenues expérimentalement de la vitesse du bord du film $E_0(u_{\mathrm{bord}})$ et de l'apparition des rides $E_0(u_{\mathrm{front}})$ sont données en $\mathrm{mN{\cdot}m^{-1}}$.



(a) (b)

Fig. 3.7 – (a) Montage expérimental utilisé pour l'étude de la rupture des films de savon. (b) Observation de plis sur le film.

1.3.1. Il est ensuite placé à l'horizontale entre l'éclairage et le miroir, permettant ensuite de filmer à la caméra rapide (figure 3.7(a)).

Le principe de la mesure d'épaisseur est le même que celui décrit dans la partie sur les réarrangements topologiques (chapitre 2.2.3.1). Du colorant est ajouté dans la solution moussante, l'intensité lumineuse est donc absorbée par le liquide suivant une loi exponentielle de la longueur traversée. La mesure des niveaux de gris des images avec et sans film permettent ainsi de calculer l'épaisseur du film créé. Malgré des inhomogénéités, l'épaisseur moyenne peut être estimée.

Le film créé est ensuite percé à l'aide d'une aiguille qui a été chauffée auparavant sur une flamme. Le film est alors visualisé à 13 500 fps avec la caméra rapide (Photron SA-4).

3.2.2 Mécanisme en plusieurs étapes

Pour un film de savon comportant des interfaces rigides (solution avec une concentration en MAc $C_{\mathrm{MAc}} = 0.88\mathrm{mM}$), le trou formé est circulaire et le bourrelet n'éjecte pas de gouttelettes comme dans le cas d'interfaces mobiles (figure 3.8). Le rayon du trou r_{b}, bien défini, est mesuré

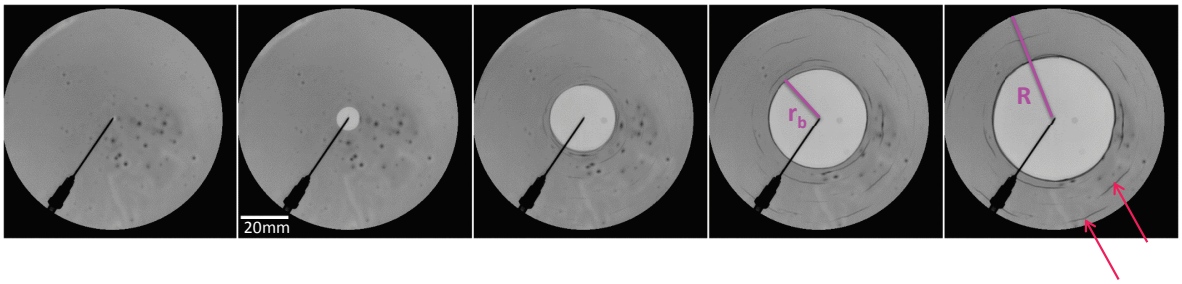
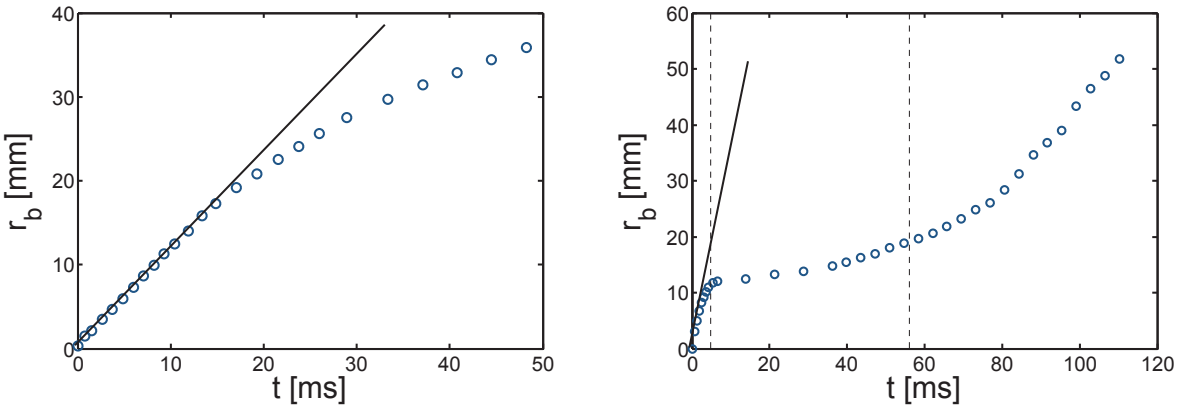


Fig. 3.8 – Éclatement d'un film de savon d'épaisseur 10 μm, obtenu avec la solution (e) (tableau 3.1). Les images sont espacées de 8 ms. Les flèches rouges mettent en évidence des plis.



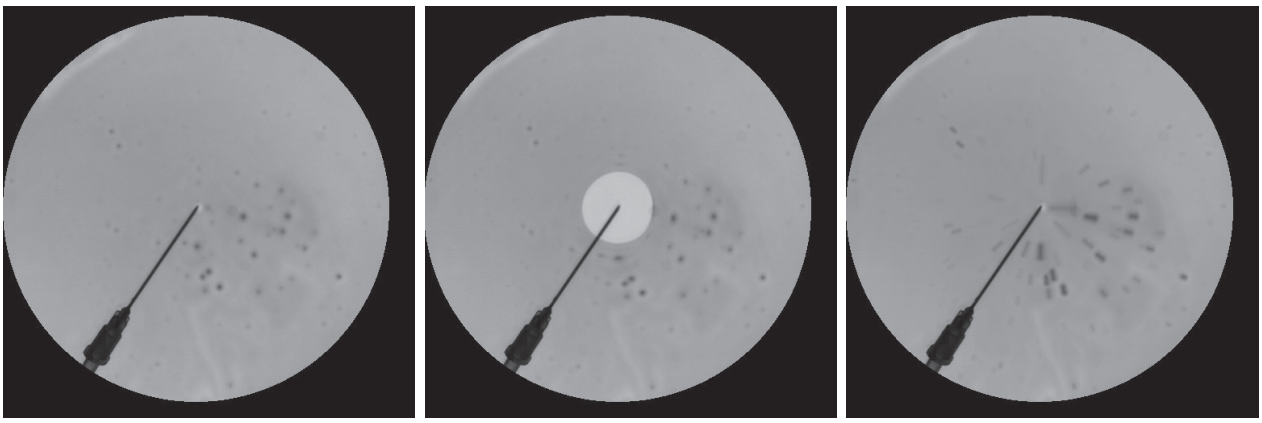
(a) (b)

Fig. 3.9 – Rayon du trou au cours du temps pour des films d'épaisseur 10 μm (a) et 1 μm (b), créés à partir d'une solution de SLES (3.3 g·L^{-1}), CAPB (1.7 g·L^{-1}) et MAc (0.88 mM). La pente de la droite en trait plein représente la vitesse initiale, et les traits en pointillés séparent les trois régimes.

au cours du temps et représenté sur la figure 3.9. Contrairement à la théorie de Taylor-Culick, cette courbe met en évidence une vitesse d'ouverture qui n'est pas constante. Trois régimes peuvent être distingués :

- Pendant les premiers instants suivant la rupture (15 ms pour le film d'épaisseur 10 μm de la figure 3.9(a)), le rayon du film augmente linéairement, la vitesse d'ouverture est donc constante.
- Ensuite, la vitesse du bord du film ralentit (figure 3.9(a)). Au même instant, pour les films épais (h_0 >10 μm) des traits foncés apparaissent sur les images (flèches rouges des figures 3.7(b) et 3.8). Ils représentent des zones de plis ou de fractures, dont nous ne comprenons pas très bien la structure microscopique. Nous les appellerons plis dans la suite, même si leur géométrie exacte reste non identifiée. Dans le cas de films d'épaisseur inférieure à 2 μm, l'ouverture du film est quasiment stoppée (figure 3.9(b)), et les plis ne sont pas immédiatement visibles.
- Le troisième régime n'est observé que dans le cas des films fins, pour lesquels le bord du film accélère de nouveau (figure 3.9(b)). L'apparition des plis est simultanée.

Pour la concentration en MAc présentée ici, il n'y a pas d'auréole visible. Elle ne devient observable, par différence de niveau de gris due au colorant, que pour les concentrations inférieures à 0.11 mM. Cependant, la théorie de Frankel et Mysels (1969) montre que l'épaisseur de l'auréole est très proche de l'épaisseur du film pour des grandes élasticités, comme représenté sur la figure 3.4 pour un modèle d'élasticité constante. De plus, les inhomogénéités présentes sur le film sont mises en mouvement loin du trou (figure 3.10). Le film n'est donc pas au repos, et se trouve bien dans une zone mise en mouvement, c'est-à-dire dans l'auréole. Nous pouvons donc utiliser la théorie de Frankel et Mysels (1969) pour expliquer l'origine de ces trois régimes.



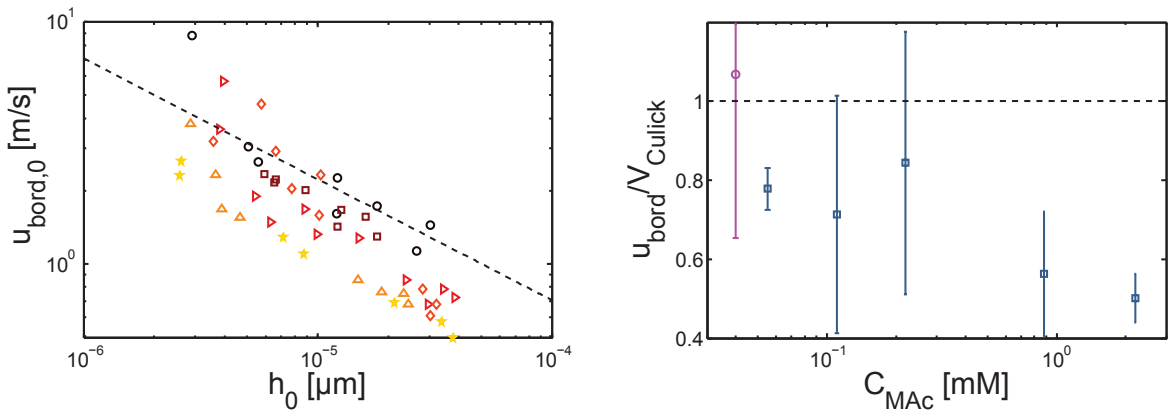
(a) (b) (c)

Fig. 3.10 – L'image (c) représente la superposition de toutes les images enregistrées entre les photos (a) et (b).

3.2.3 Premier régime : Ouverture élastique du film

3.2.3.1 Vitesse d'ouverture initiale

La vitesse d'ouverture initiale du film est représentée en fonction de l'épaisseur du film sur la figure 3.11(a). Sans MAc, la vitesse suit la loi de Taylor-Culick (symboles (o)), ce qui est cohérent avec la propriété d'interfaces mobiles. De plus, en présence d'acide gras (MAc), les points correspondant à une concentration donnée sont parallèles à la droite représentant la loi



(a) (b)

Fig. 3.11 – (a) Vitesse initiale d'ouverture du film en fonction de l'épaisseur du film. La concentration en MAc diminue des points les plus foncés aux plus clairs : solutions (a) (o), (b) (□), (c) (▷), (d) (◇), (e) (△) et (f) (⋆). La ligne en traits pointillés représente la vitesse de Taylor-Culick pour une tension de surface moyenne de 25 mN·m^{-1}. (b) Vitesse d'ouverture du film normalisée en fonction de la concentration en acide gras. Les points proviennent des moyennes de la figure (a), et leur barre d'erreur de l'écart-type.

de Culick. La dépendance de la vitesse avec l'épaisseur n'est donc pas modifiée : elle décroit en $1/\sqrt{h_0} \propto V_{\text{Culick}}$, comme le prédit le modèle de Frankel et Mysels (1969). Quelques déviations sont observées à faible épaisseur, probablement dues à l'erreur sur la mesure d'erreur de vitesse pour les films fins.

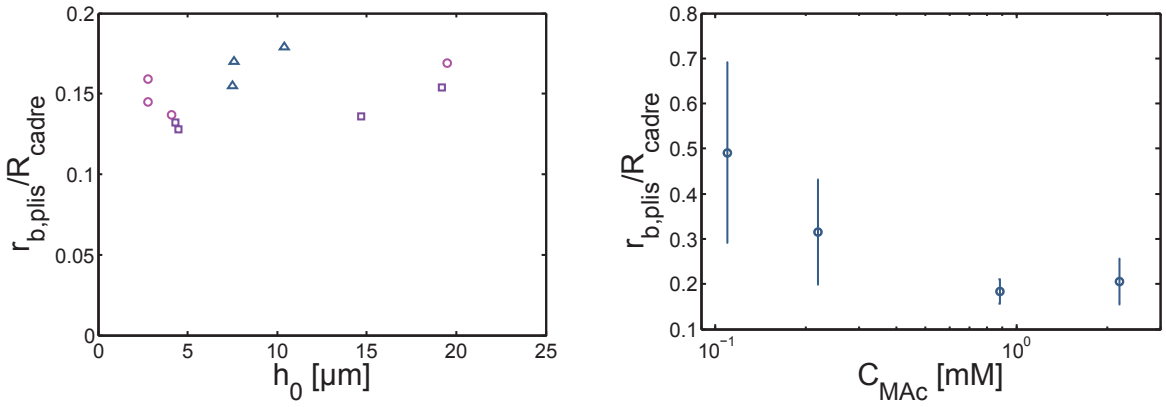
Par ailleurs, la vitesse du bord du film décroit quand la concentration en MAc augmente (figure 3.11(b)), ce qui correspond bien à une augmentation du module de surface (tableau 3.1), donc de l'élasticité interfaciale (Mitrinova *et al.*, 2013). Ce résultat concernant la vitesse d'ouverture du film est donc de nouveau en bon accord qualitatif avec le modèle de Frankel et Mysels (1969).

3.2.3.2 Fin du premier régime : apparition des plis

Les plis apparaissent pour une compression donnée de l'interface, à un instant t_{plis}. Le paramètre qui semble pertinent est le rapport du rayon du trou $r_{\text{b,plis}}$ au temps t_{plis}, normalisé par le rayon du cadre R_{cadre}. La courbe 3.12(a) représente cette compression en fonction de l'épaisseur du film, pour les différents cadres, et elle ne semble pas dépendre du diamètre du film considéré. Cette figure montre également que le rayon du trou auquel les plis apparaissent ne dépend pas de l'épaisseur du film. Il s'agit donc d'une compression critique de l'interface.

Ce phénomène peut s'expliquer par le modèle de l'auréole développé par Frankel et Mysels (1969). En effet, lorsque le front de l'auréole touche le cadre, la monocouche de tensioactifs insolubles est entièrement comprimée, et la tension de surface est affaiblie dans tout le film. Pour que l'ouverture du film puisse continuer, il faut alors induire une compression supplémentaire à l'interface. Celle-ci réagit en formant ces plis, qui seront discutés dans la suite.

Pour confirmer cette hypothèse, la compression à laquelle les plis apparaissent est étudiée pour différentes concentrations en acide gras (figure 3.12(b)). Elle diminue lorsque la quantité de MAc augmente en solution, c'est-à-dire lorsque le module de surface augmente. Comme dans le paragraphe précédent (paragraphe 3.2.3.1), ce paramètre correspond à une augmentation



(a) (b)

Fig. 3.12 – (a) Compression de l'interface en fonction de l'épaisseur du film pour la solution (e) (concentration en MAc $C_{\mathrm{MAc}} = 0.88$) et les cadres de diamètre 3 cm (o), 6 cm (□) et 22.4 cm (△). (b) Compression en fonction de la concentration en MAc. La barre d'erreur représente l'écart-type.

de l'élasticité, cette fois-ci reliée à une augmentation de la vitesse du front de l'auréole, en considérant le modèle de Frankel et Mysels (1969). Ainsi, pour une plus grande concentration en acide gras, l'auréole touche le cadre plus tôt, donc la position du bord du film $r_{\mathrm{b,plis}}$ est plus faible si la vitesse d'ouverture est constante. De plus, la vitesse initiale est plus faible, ce qui est également dans le sens de la variation observée avec la concentration en acide gras. La compression au seuil de flambage diminue donc quand l'élasticité interfaciale augmente, ce qui est qualitativement cohérent avec les résultats expérimentaux.

3.2.3.3 Estimation de l'élasticité

Afin de comparer plus quantitativement les données expérimentales au modèle de Frankel et Mysels (1969), l'étude en géométrie radiale est exploitée (paragraphe 3.1.3.2(c)) pour estimer l'élasticité correspondant aux points expérimentaux.

En particulier, la vitesse d'ouverture du film (figure 3.11(b)) peut être comparée à l'intégration numérique réalisée dans le paragraphe 3.1.3.2(c). La courbe 3.5(b) permet de déduire l'élasticité pour les différentes concentrations en MAc, connaissant la tension de surface. Elle est représentée sur la figure 3.13 (□), et les valeurs obtenues sont données dans le tableau 3.1.

Par ailleurs, la compression critique de l'interface s'exprime en fonction des vitesses d'ouverture du film et du front de l'auréole. Pour cela, on considère le modèle de Frankel et Mysels (1969), en supposant que les plis apparaissent quand l'auréole touche le cadre. Comme la vitesse d'ouverture est constante dans le premier régime, c'est-à-dire avant l'apparition des rides, la relation suivante est obtenue :

$$\frac{r_{\mathrm{b,plis}}}{R_{\mathrm{cadre}}} = \frac{u_{\mathrm{bord}}}{u_{\mathrm{front}}} = \frac{u_{\mathrm{bord}}}{V_{\mathrm{Culick}}}\sqrt{\frac{\gamma_{\mathrm{eq}}}{E_0}} \tag{3.21}$$

Le rapport $u_{\mathrm{bord}}/V_{\mathrm{Culick}}$ ne dépend que de E_0/γ_{eq} (figure 3.5(b)), d'où :

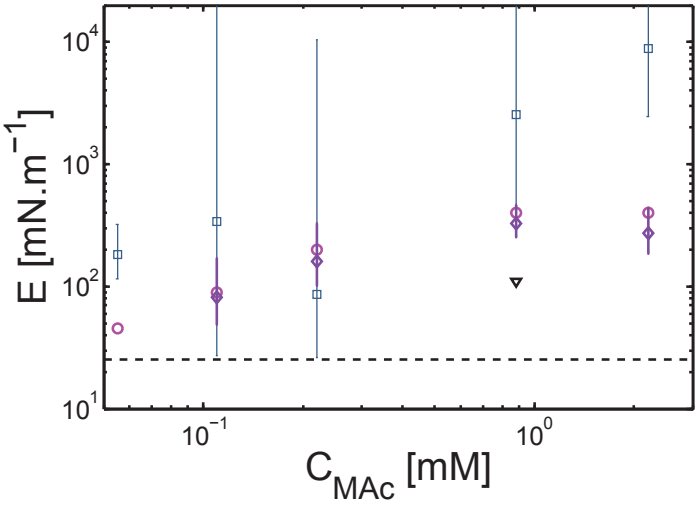


Fig. 3.13 – Élasticité en fonction de la concentration en acide myristique (MAc), déduite de la vitesse du trou (□) et de la compression critique d'apparition des plis (◇). Les données de la littérature pour le module de surface sont représentées en (o) (Mitrinova *et al.*, 2013), et pour l'élasticité en (▽) (Golemanov *et al.*, 2008). Le trait pointillé donne l'élasticité d'une solution ne comportant pas de MAc.

$$\frac{r_{\mathrm{b,plis}}}{R_{\mathrm{cadre}}} = f\left(\frac{E_0}{\gamma_{\mathrm{eq}}}\right) \tag{3.22}$$

où la fonction f est donnée par l'intégration numérique du paragraphe 3.1.3.2(c). Connaissant le rapport $r_{\mathrm{b,plis}}/R_{\mathrm{cadre}}$ et la tension de surface, il est donc possible de déduire l'élasticité de la figure 3.12(b). Celle-ci est représentée sur la figure 3.13 (◇) en fonction de la concentration en acide gras, et les valeurs obtenues sont données dans le tableau 3.1.

Afin de vérifier la pertinence du modèle, les mesures d'élasticité doivent être comparées à des valeurs obtenues par d'autres méthodes. Ces résultats peuvent être mis en parallèle des modules de surface $|E^*_{\mathrm{dil}}|$ mesurés par Mitrinova *et al.* (2013) avec une méthode de goutte oscillante (symboles (o) de la figure 3.13). Ces données sont corrélées aux élasticités déduites de la vitesse initiale d'ouverture et de l'apparition des rides. La deuxième méthode semble la mieux adaptée, puisque l'erreur de mesure est plus faible, et les points obtenus sont plus proches des résultats de la goutte oscillante. Ce résultat est raisonnable, car la vitesse du front de l'auréole ne dépend de l'élasticité qu'à faible compression, c'est-à-dire en $\alpha = 1$. La vitesse du bord, quant à elle, dépend du modèle d'élasticité à plus grande déformation, ce qui est moins connu dans le littérature. Cependant, une comparaison rigoureuse n'est pas possible pour deux raisons :

- aucune technique existant actuellement ne permet de réaliser des mesures pour les taux de compression observés lors de la rupture d'un film de savon, et il n'est donc pas possible de comparer la vitesse du bord du film à un modèle déjà existant ;
- le module de surface présenté dans l'étude de Mitrinova *et al.* (2013) dépend de l'élasticité et de la viscosité interfaciale, qui varient simultanément quand la composition de la solution change. La comparaison prend donc en compte un module de viscosité interfaciale, dont la contribution n'a pas été étudiée.

Afin d'obtenir une comparaison plus rigoureuse, les élasticités interfaciales mesurées par Golemanov *et al.* (2008) sont représentées sur la figure 3.13 pour la solution (a) ne comportant pas d'acide gras (pointillés), et la solution (e) comportant 0.88 mM de MAc (▽). L'élasticité des interfaces mobiles (pointillés) est inférieure aux élasticités des interfaces dites rigides, comme attendu. Dans le cas de la solution (e), l'élasticité interfaciale mesurée par la méthode de la goutte oscillante est inférieure à celle mesurée lors de la rupture du film. Cependant, une variabilité des propriétés de ces solutions a été observée selon les conditions expérimentales, principalement selon la température. Par ailleurs, les taux de compression ne sont pas directement comparables.

Ainsi, un bon accord semi-quantitatif est obtenu entre les élasticités mesurées par la compression critique que peut supporter un film aux interfaces rigides avant de se déformer, et par une méthode de goutte oscillante. Cependant, la vitesse d'ouverture du trou semble surestimer l'élasticité, ce qui pourrait par exemple provenir d'un effet de viscosité interfaciale, ou du modèle d'élasticité constante, qui est a priori une simplification du système réel.

3.2.4 Régime de plis

3.2.4.1 Hypothèses sur l'origine des plis

Sur les échelles de temps observées dans notre expérience, les tensioactifs peuvent être considérés comme insolubles. Lorsque l'interface est comprimée, la concentration interfaciale en molécules amphiphiles augmente, correspondant à une diminution de la tension de surface dynamique, et donc à une augmentation de la pression de surface. Une analogie peut être réalisée avec des monocouches lipidiques. Au-delà d'une pression de surface critique, l'interface peut réagir à la compression selon différents mécanismes :

- Si l'interface a un comportement plutôt "fluide" [1], elle se comprime en éjectant une partie de la monocouche dans la phase liquide (Lee, 2008). Pour cela, des bicouches ou des vésicules se forment, et se solubilisent progressivement.
- Dans le cas d'une interface "rigide" [2], et "ductile", l'interface peut se plisser, si les molécules sont insolubles (Ries, 1979; Lipp *et al.*, 1998; Ybert *et al.*, 2002; Lee, 2008). Ce phénomène correspond au cas plus général de la feuille élastique qui est comprimée (Pocivavsek *et al.*, 2008), et est réversible. Au-delà d'une croissance critique des plis, la monocouche peut fracturer.
- Dans le cas d'interfaces "rigides" ordonnées, qu'on peut dire "fragiles", la monocouche peut fracturer et former des multicouches à la surface du liquide. Il y a alors nucléation et croissance d'une phase cristalline (Lee, 2008).

À notre connaissance, ces structures ont toujours été observées perpendiculairement à la direction de compression (Ries, 1979; Ybert *et al.*, 2002), comme c'est le cas dans la rupture de films rigides. Par ailleurs, il est possible de passer d'un mécanisme à l'autre en modifiant les propriétés de l'interface, ou bien en variant la vitesse de compression.

Un de ces phénomènes semble se produire lors de la rupture d'un film aux interfaces rigides. Ces différentes interprétations possibles sont cohérentes avec celle de l'auréole développée par Frankel et Mysels (1969). En effet, l'auréole s'explique par un temps caractéristique de rupture de film trop court pour que les tensioactifs puissent se désorber. Lorsque l'auréole touche le cadre, la tension de surface est faible dans tout le film. Le mouvement du bord du film induit alors une compression supplémentaire et un comportement semblable à celui des monocouches

1. Il s'agit plutôt d'un liquide 2D.
2. Le terme "rigide" est ici défini en temps que solide 2D, par opposition à "fluide", et n'est pas strictemment identique à la définition donnée dans le reste du manuscrit.

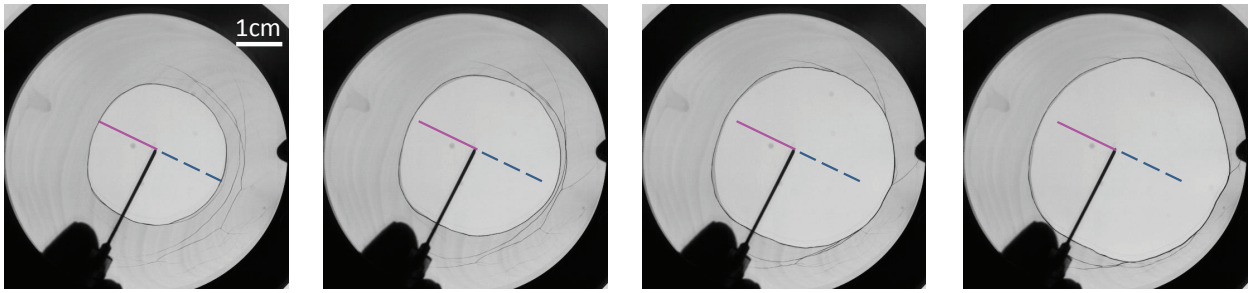


Fig. 3.14 – Éclatement d'un film de savon d'épaisseur 3 μm obtenu avec une solution de SLES (3.3 g·L^{-1}), CAPB (1.7 g·L^{-1}) et MAc (0.88 mM). Les images sont espacées de 3 ms. Le trait plein rose et le pointillé bleu met respectivement en évidence la vitesse d'ouverture du film du côté sans plis et avec plis.

lipidiques. Quel que soit le mécanisme, il peut se traduire par l'apparition des traits noirs observés.

3.2.4.2 Conséquences sur la dynamique

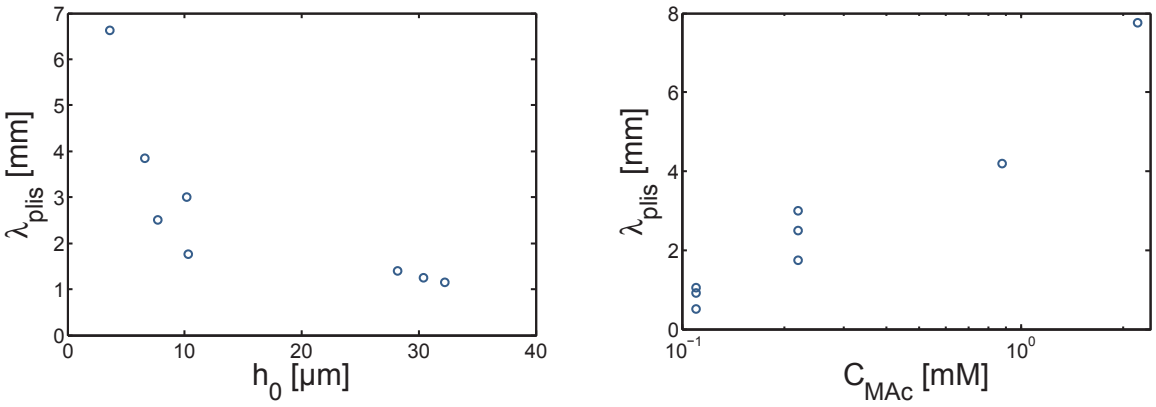
Lorsque les plis apparaissent à la surface du film, la tension de surface a été abaissée par la compression de l'interface. Le moteur de l'écoulement dû au gradient de tension de surface dynamique (équation 3.9) disparaît donc, dans le modèle d'élasticité constante. Dans un modèle plus réaliste, il est réduit, ce qui explique la diminution de la vitesse d'ouverture.

Dans ce régime, les observations d'impuretés ou de bulles présentes sur le film montrent une discontinuité de la vitesse du fluide à la position des plis r_d : le fluide est en mouvement pour $r < r_\mathrm{d}$ et immobile pour $r > r_\mathrm{d}$. De plus, lorsque les plis ne sont pas répartis de façon homogène, le film s'ouvre plus rapidement du côté où des plis sont présents, comme visualisé sur la figure 3.14. Le flambage de l'interface semble donc piloter l'écoulement, ce que nous ne comprenons pas encore.

3.2.4.3 Caractéristiques des plis

Le nombre de plis présents sur un rayon de cercle est mesuré au moment où tous les plis sont apparus. En divisant par la largeur du film à cet instant ($R_\mathrm{cadre} - r_\mathrm{b}$), une longueur d'onde des plis λ_plis est obtenue. La figure 3.15(a) montre que cette longueur d'onde décroit avec l'épaisseur, c'est à dire que les plis sont moins présents pour les faibles épaisseurs. Ce résultat peut être mis en parallèle avec l'arrêt complet de l'ouverture des films fins jusqu'à ce que des rides apparaissent, à la différence des films épais pour lesquels les rides surviennent instantanément avec le ralentissement de la dynamique. On peut alors supposer qu'une solubilisation éventuelle des tensioactifs au niveau du pli induirait une augmentation rapide de la concentration dans le volume. L'apparition de plis pourrait alors être rendue plus difficile dans le cas des films fins, pour lesquels le volume de solution à l'équilibre avec l'interface est plus faible.

La figure 3.15(b) montre que les plis sont plus espacés quand la concentration de MAc dans le volume augmente. Il pourrait de nouveau s'agir d'une réduction de la solubilité des tensioactifs dans le volume. Ces résultats semblent donc être plutôt en accord avec un mécanisme d'éjection de la monocouche dans la phase liquide.



(a) (b)

Fig. 3.15 – (a) Variation de la longueur d'onde des plis avec l'épaisseur du film pour la solution (d). (b) Longueur d'onde des plis en fonction de la concentration en MAc pour des épaisseurs de film comprises entre 8 et 15 μm.

3.3 Conclusion

Dans ce chapitre, nous nous sommes intéressés à la dynamique de rupture d'un film liquide suspendu, et en particulier à l'influence de la physico-chimie des interfaces. Nous avons observé une déviation à la loi classique de Taylor-Culick, qui prédit la vitesse d'éclatement de bulles liquides. Ces déviations sont expliquées avec un modèle d'élasticité des interfaces, entraînant une onde de compression de surface et la formation d'une auréole. La rupture d'un film liquide peut alors permettre de mesurer l'élasticité de l'interface. Enfin, nous avons observé un comportement nouveau qui est l'apparition de rides ou fractures dans le film, quand le front de l'auréole atteint le bord du cadre. L'origine de ces zones reste encore incomprise et nécessiterait des études microscopiques de leur structure. Ces événements ont aussi des conséquences sur la dynamique d'ouverture des films qui devient alors irrégulière.

Ces propriétés mécaniques particulières des interfaces lors de leur compression peuvent être comparées aux monocouches lipidiques, mais aussi aux interfaces chargées en particules auxquelles nous allons consacrer le chapitre suivant.

Deuxième partie

Vers des mousses chargées en particules

Chapitre 4

Radeaux de particules

Sommaire

4.1 Introduction générale 109

4.1.1 Des matériaux triphasiques : les mousses stabilisées par des particules 109

4.1.2 Des objets à armure : les gouttes enrobées 109

4.1.3 Particules aux interfaces 111

4.1.4 Des particules variées 112

4.1.5 Une interface liquide recouverte de particules : modèle de granulaire 2D 113

4.2 Propriétés mécaniques de radeaux de particules 114

4.2.1 Définitions et expériences 114

4.2.2 Structure des radeaux de particules pendant leur compression 116

4.2.3 Mélanges bidisperses 122

4.2.4 Propriétés mécaniques et aspect granulaire du radeau de particules . . 127

4.3 Granulaires humides 2D 139

4.3.1 Expérience 139

4.3.2 Radeau sec *vs* radeau humide 147

4.3.3 Flambage du radeau 149

4.3.4 Fracturation du radeau 150

4.4 Conclusion 153

L'agitation vive de deux liquides non miscibles permet de créer une émulsion, définie comme une dispersion de gouttes d'un liquide dans un autre. Ce système est fortement hors-équilibre en raison de sa grande aire interfaciale, et l'émulsion finit par disparaître, les liquides se séparant en deux phases distinctes. En 1905, Ramsden (1903) a observé que pour certaines solutions physico-chimiques (albumine, saponine, suspensions colloidales), des bulles peuvent être recouvertes d'agrégats visqueux et solides, et que cela augmente leur persistance. Peu de temps après ces travaux, Pickering (1907) observe que des émulsions de paraffine dans l'eau très stables dans le temps peuvent être obtenues en ajoutant des particules de sulfate de cuivre neutralisées par de la chaux. Plus généralement, l'utilisation de poudres permet la fabrication d'émulsions plus stables que celles obtenues avec des tensioactifs. Plus récemment, des mousses ont été créées de façon analogue en mélangeant vivement de l'eau, de l'air et des nanoparticules (Binks et Horozov, 2005) (figure 4.1(a)). De nouveau, leur stabilité est bien supérieure aux mousses typiques de tensioactifs, jusqu'à plusieurs mois (Martinez *et al.*, 2008). Cette longue stabilité a été attribuée à la formation d'une armure interfaciale constituée de grains.

Selon l'affinité des particules avec l'eau, l'agitation d'air et d'eau en présence de particules peut aussi former de l'"eau sèche" (figure 4.1(b)), qui est une assemblée de gouttelettes enrobées par des particules (Binks et Murakami, 2006; Forny *et al.*, 2007). L'eau se trouve alors enfermée dans les gouttes et peut être facilement transportée si l'interface granulaire est résistante. Elle peut ensuite être libérée, par exemple par cisaillement, d'où des applications pour l'encapsulation dans les domaines cosmétiques et pharmaceutiques.

Comment expliquer que ces matériaux résistent si bien aux contraintes dues à la déformation de leur interface ? Pour répondre à cette question, nous avons besoin de connaître plus précisément les propriétés mécaniques de ces interfaces granulaires. Dans ce chapitre, après

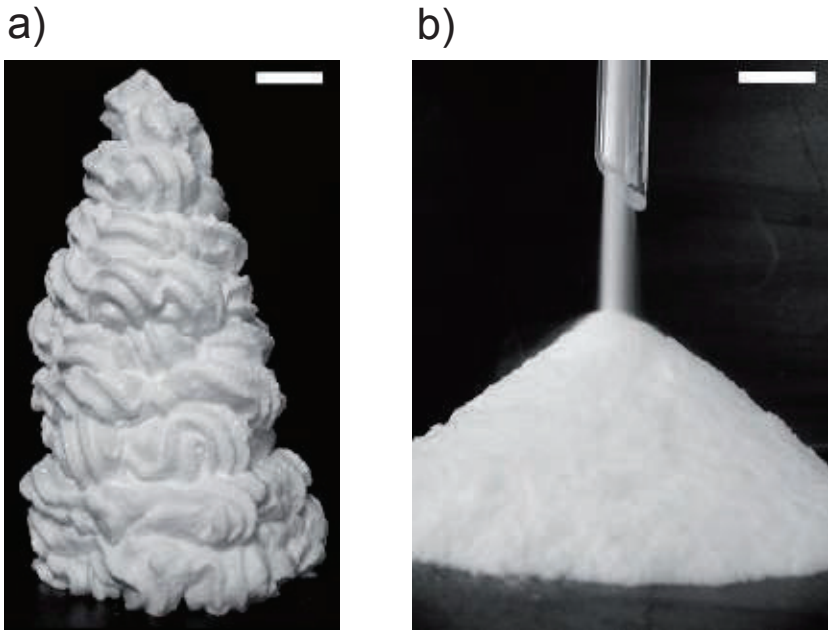


Fig. 4.1 – Mousse macroscopique stabilisée uniquement par des particules (a), et "eau sèche" (b) (extraits de Binks et Murakami (2006)). Les barres d'échelle représentent 1 cm.

quelques rappels sur les propriétés interfaciales de ces matériaux triphasiques, nous étudierons sur un système modèle l'effet de la taille et de la polydispersité des particules sur les propriétés mécaniques des interfaces armurées. Enfin, nous montrerons par des expériences modèles comment une force d'adhésion supplémentaire entre les particules peut modifier la robustesse de ces interfaces granulaires.

4.1 Introduction générale

4.1.1 Des matériaux triphasiques : les mousses stabilisées par des particules

La résistance des interfaces granulaires à la déformation a été étudiée dans le contexte de la stabilité des mousses comportant des particules aux interfaces. En particulier, la principale origine de cette stabilité observée est l'absence d'évolution du volume des bulles dans le temps lorsque le recouvrement des interfaces par les particules est dense. Ceci signifie que le mûrissement (paragraphe 1.5.1.1) est fortement ralenti (Gonzenbach *et al.*, 2006a; Martinez *et al.*, 2008). En effet, le moteur de ce phénomène est la différence de pression de Laplace entre l'intérieur et l'extérieur d'une bulle ($\Delta P = \gamma/R$ avec R le rayon de la bulle). Plusieurs hypothèses ont été avancées pour expliquer cet effet des particules :

- L'apparition de rides (Binks et Horozov, 2005) lors de la compression de l'interface suggère une pression de surface $\Pi = \gamma_{lg} - \gamma_p$ proche de celle du liquide pur, avec γ_{lg} et γ_p les tensions de surface respectives des interfaces liquide/gaz pures et chargées en particules (paragraphe 1.2.3.2). Ainsi, la tension de l'interface chargée en particules s'annule, et la différence de pression de Laplace également.
- Grâce à une étude sur une bulle unique dans de l'eau, dont l'interface est recouverte de particules, un mécanisme de facettage de l'interface, et donc de disparition de la courbure, a été mis en évidence (Subramaniam *et al.*, 2006; Abkarian *et al.*, 2007) (figure 4.2(a)). Ainsi, la pression de Laplace s'annule, et le mûrissement est stoppé. L'interface se déforme donc si elle est comprimée (Kam et Rossen, 1999) au lieu d'éjecter des particules.
- Une troisième hypothèse, concernant la résistance de l'interface à la compression pour stopper le mûrissement, a également été proposée par Gibbs (Rio *et al.*, 2014). Si E_{el} est le module de compression élastique (paragraphe 1.2.3.2), alors la dérivée de la pression de Laplace vaut :

$$\frac{dP}{dR} = \frac{2}{R^2}(2E_l - \gamma) \qquad \text{avec} \qquad E_l = -A\frac{d\Pi}{dA} \tag{4.1}$$

  et A l'aire interfaciale. Pour $E_l > \gamma_p/2$, il n'y a plus d'augmentation de la pression lorsque le volume des bulles diminue.

La grande stabilité des mousses possédant des particules aux interfaces s'explique également par une fréquence des événements de coalescence réduite, pouvant provenir d'une résistance de l'interface à la nucléation d'un trou. Le drainage est également fortement ralenti, ce qui s'explique par une vitesse nulle proche de l'interface (Binks et Horozov, 2005; Gonzenbach *et al.*, 2006b).

4.1.2 Des objets à armure : les gouttes enrobées

L'"eau sèche" est constituée de gouttes enrobées par des particules, qui peuvent également exister individuellement. Elles ont de larges applications, par exemple comme capteurs de pol-

lution de l'eau (McHale et Newton, 2011; Bormashenko *et al.*, 2009), qui s'expliquent par la résistance de leur enrobage aux sollicitations mécaniques.

Les gouttes enrobées sont obtenues en faisant rouler une goutte d'eau sur un lit de billes tel que l'eau ne s'y étale pas. Ces objets ont alors une faible adhésion vis à vis des surfaces solides (figure 4.2(b)) : ils restent sphériques sur toutes les surfaces, peuvent être transférés d'un substrat à un autre, et même être posés à la surface de l'eau sans qu'il n'y ait de transferts à l'interface de la goutte (Aussillous et Quéré, 2001; Bormashenko *et al.*, 2009). Ainsi, ces objets sont très mobiles, et peuvent être mis en mouvement à l'aide de faibles champs, par exemple gravitaires ou électriques (Aussillous et Quéré, 2006). Ils permettent donc de déplacer de faibles quantités de liquides.

La capacité des gouttes à transporter du liquide est d'autant plus intéressante que l'enrobage est très résistant aux déformations qu'elles peuvent subir. En effet, elles supportent dans certains cas des compressions quasistatiques jusqu'à ce que l'aire interfaciale augmente de 50% (Aussillous et Quéré, 2006). Lors de l'évaporation d'une goutte, le volume diminue à surface constante, puisque les particules ne sont pas désorbées. L'interface granulaire résiste alors à des fortes compressions en formant des plis (Laborie *et al.*, 2013) (figure 4.2(c)).

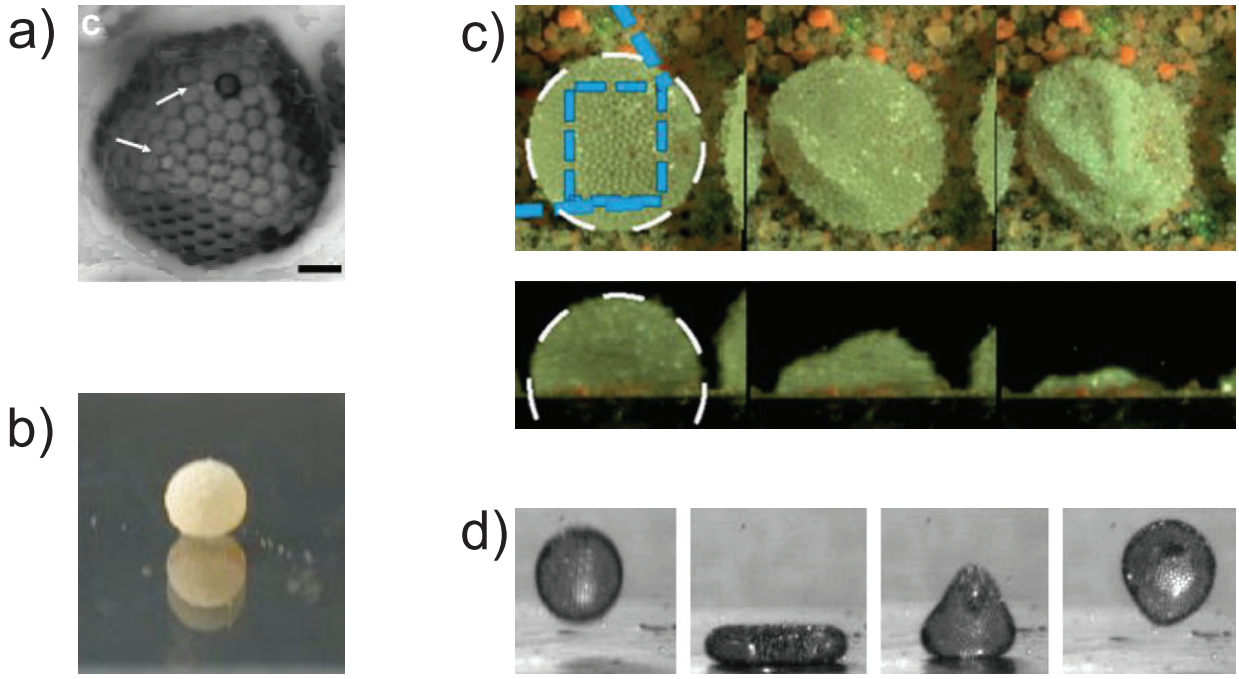


Fig. 4.2 – (a) Bulle facettée, recouverte de particules, dont la forme reste stable pendant plusieurs jours (extrait de Abkarian *et al.* (2007)). La barre d'échelle représente 8 μm. (b) Goutte enrobée de rayon 1 mm, obtenue avec de l'eau et de la poudre hydrophobe (grains de lycopodes silanisés) (extrait de Aussillous et Quéré (2001)). (c) Vue de dessus et de côté d'une goutte enrobée de volume 14.6 mm^3 pendant son évaporation, au temps initial, de demi-vie et final. Il s'agit d'une interface en billes de polystyrène silanisées de diamètre 140 μm (extrait de Laborie *et al.* (2013)). (d) Rebond d'une goutte enrobée de diamètre 2.64 mm et de vitesse d'impact 0.47 m·s^{-1} (extrait de Planchette *et al.* (2012a)).

En régime dynamique, l'enrobage peut résister lorsque la goutte dévale une pente, même si elle se déforme fortement (Aussillous et Quéré, 2001). Lors d'un impact sur une surface solide, l'interface granulaire résiste tant que la vitesse est inférieure à une vitesse critique, correspondant à un seuil critique d'extension d'interface (Aussillous et Quéré, 2006; Planchette *et al.*, 2012a) (figure 4.2(d)).

4.1.3 Particules aux interfaces

Les propriétés de ces matériaux à interfaces granulaires dépendent du type de particules utilisées. En particulier, ces comportements performants (grande stabilité, robustesse) ne sont possibles que si les particules restent adsorbées à l'interface liquide/gaz. Nous allons identifier les critères requis pour satisfaire ce point.

Une surface solide est dite mouillante si une goutte déposée dessus s'étale. L'angle de contact θ de la goutte sur la surface, qui est l'angle auquel l'interface liquide/gaz rencontre la surface solide, est alors proche de 0° (figure 4.3). Plus généralement, dans le cas où le liquide déposé est de l'eau, la surface est dite hydrophile si $\theta < 90°$ et hydrophobe si $\theta > 90°$. Ainsi, l'angle de contact permet de déterminer l'affinité de l'eau pour une surface solide, qui est un paramètre important pour les armures interfaciales présentées dans les paragraphes précédents.

L'équilibre des forces capillaires agissant sur la ligne de contact, appelée ligne triple, permet de relier θ aux tensions interfaciales. Notons γ, γ_{ls} et γ_{sg} respectivement les tensions de surface des interfaces liquide/gaz, liquide/solide et solide/gaz qui sont reliées entre elles par la loi d'Young :

$$\gamma_{sg} - \gamma_{ls} = \gamma \cos\theta \tag{4.2}$$

Si l'on considère une bille de rayon R_p à une interface liquide/gaz, l'énergie de surface du système va dépendre de l'aire de chaque interface, et donc de la position de la bille :

$$F = \gamma A_{lg} + \gamma_{ls} A_{ls} + \gamma_{sg} A_{sg} \tag{4.3}$$

avec A_{lg}, A_{ls} et A_{sg} respectivement les aires des interfaces liquide/gaz, liquide/solide et solide/gaz. À l'équilibre, la bille adoptera la position d'énergie minimale définie par la figure 4.3(b), où l'angle de contact θ est donné par la loi d'Young, et pour laquelle l'interface liquide/gaz n'est pas déformée. L'énergie nécessaire pour désorber la particule de l'interface E_{des} est déterminée par la différence entre son état complètement immergé (figure 4.3(a)) et sa position à l'interface (figure 4.3(b)). Par les équations (4.2) et (4.3) est déduit :

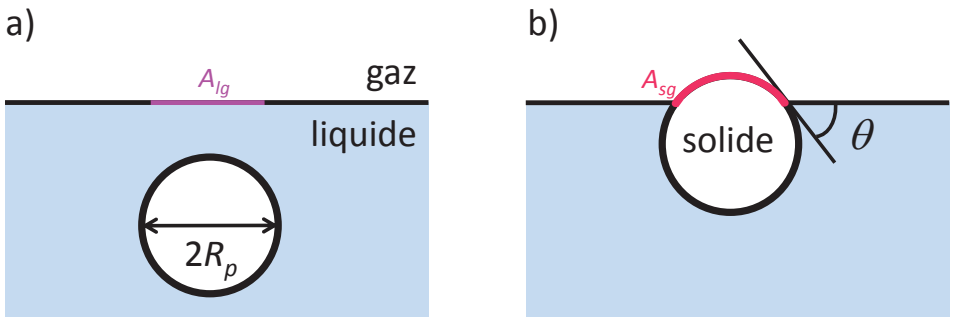


Fig. 4.3 – Particule immergée dans le liquide, d'énergie libre F_0 (a), et particule à l'interface, d'énergie libre F_θ (b).

$$E_{des} = F_0 - F_\theta = \pi R_p^2 \gamma (1 \mp \cos\theta)^2 \tag{4.4}$$

avec F_0 et F_θ les énergies libres respectivement de la particule totalement immergée et de la particule à l'interface. Le signe (-) correspond à une particule qui s'adsorbe à partir du liquide et le signe (+) à partir du gaz. Cette énergie est donc toujours positive, avec un maximum autour de 90°, où la désorption est la moins favorable. Pour un rayon de particules supérieur à 100 nm et une tension de surface supérieure à 10 mN·m^{-1}, ce maximum d'énergie est supérieur à 10^{-16} J, c'est-à-dire supérieur à l'énergie thermique de plus de 3 ordres de grandeur. L'adsorption de billes dites partiellement mouillantes ($60° < \theta < 120°$) est donc irréversible, d'où la grande stabilité des systèmes comportant des interfaces chargées en particules.

4.1.4 Des particules variées

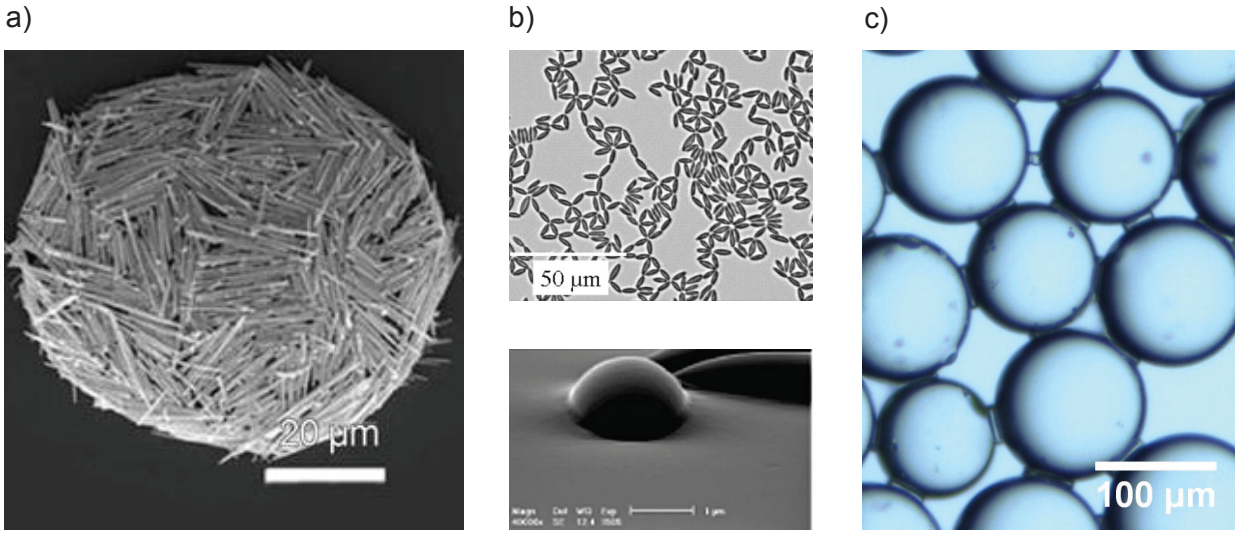


Fig. 4.4 – (a) Bulle stabilisée par des cylindres de $CaCO_3$ modifiés chimiquement (extrait de Zhou *et al.* (2009)). (b) Assemblée d'ellipsoïdes à l'interface eau/décane (en haut), se formant principalement par interactions capillaires (en bas, échelle de 1 μm) dues à la déformation de l'interface (extrait de Madivala *et al.* (2009)). (c) Ponts capillaires d'huile silicone entre des billes de verre silanisées disposées en monocouche à la surface de l'eau (photo prise par Pierre-Alain Desix).

Les billes de silice rendues hydrophobes par traitement chimique sont le plus souvent utilisées pour étudier les interfaces chargées en particules, mais il est possible d'utiliser des particules de tailles, de formes et de propriétés de surface diverses (Binks, 2002; Horozov, 2008). Par exemple, les particules peuvent être cylindriques (Alargova *et al.*, 2004; Zhou *et al.*, 2009), ellipsoïdales (Madivala *et al.*, 2009), sous forme de feuilles (Guevara *et al.*, 2013), voire de toutes sortes de géométries (Dendukuri *et al.*, 2006). En effet, un très bon pouvoir stabilisant peut être obtenu avec des particules cylindriques (Alargova *et al.*, 2004; Zhou *et al.*, 2009) (figure 4.4(a)). Changer la forme des particules aux interfaces peut avoir diverses conséquences, comme modifier le taux de couverture de surface en permettant des empilements plus ou moins denses. L'interface peut également être rendue anisotrope, par exemple en alignant des particules non symétriques.

Toutes les particules présentées précédemment doivent être partiellement hydrophobes pour être stables à l'interface. Une autre possibilité est de créer des particules amphiphiles, dites particules Janus, en référence au dieu romain possédant deux têtes dos à dos (Casagrande *et al.*, 1989; Perro *et al.*, 2005). Les émulsions et les mousses peuvent alors être stabilisées par des particules sphériques ayant un hémisphère hydrophile et un hémisphère hydrophobe, voire par des particules de forme et de traitement chimique asymétriques (Kumar *et al.*, 2013).

Un point essentiel pour comprendre le comportement des particules à l'interface est la modification de l'interaction entre elles lors du piégeage (Oettel et Dietrich, 2008). Cette interaction peut être pilotée de différentes façons :

- **Particules pesantes :** si les particules sont sphériques et pesantes, l'interface est courbée sur une distance de quelques rayons de billes, ce qui crée des interactions attractives ou répulsives pour des formes de ménisques respectivement symétriques ou asymétriques. Pour des billes de silice de rayon R, il a été montré que l'énergie d'attraction capillaire entre deux billes séparées d'une distance $2R$ est supérieure à l'énergie thermique, donc non négligeable, si $R > 10\,\mu$m (Kralchevsky et Nagayama, 2000).
- **Particules non sphériques :** pour des particules non sphériques, il peut y avoir des interactions même pour de très petites tailles, puisque l'angle entre l'interface liquide/gaz et la surface solide est fixé par la mouillabilité. Par exemple, les ellipsoïdes ont des interactions attractives pointes-pointes, et faces-faces, mais l'interaction pointe-face est répulsive, formant des quadripôles et donc des assemblées organisées de colloïdes (Madivala *et al.*, 2009; Grzelczak *et al.*, 2010) (figure 4.4(b)).
- **Autres interactions :** les interactions entre les particules peuvent également être modifiées par leur charge électrostatique, magnétique (Oettel et Dietrich, 2008), ou bien par l'ajout de ponts capillaires entre les grains (Huang *et al.*, 2012) (figure 4.4(c)). Ce dernier cas sera utilisé dans la suite pour étudier l'effet d'interactions attractives entre grains sur les propriétés mécaniques de ces interfaces (paragraphe 4.3).

4.1.5 Une interface liquide recouverte de particules : modèle de granulaire 2D

Les interfaces des gouttes enrobées et des mousses stabilisées par des particules peuvent être modélisées par de simples interfaces liquide/gaz planes recouvertes de grains. Il est alors facile de contrôler la compression de l'interface, qui peut flamber et former des rides de surface (Vella *et al.*, 2004) (figure 4.5(a)). Cette propriété, également observée pour des plaques et des feuilles élastiques, traduit la capacité de la couche à se courber. Ceci est souvent caractérisé par le module de rigidité de courbure qui varie avec la taille des billes. Cependant, lorsque des particules ellipsoïdales sont utilisées, la rigidité de courbure augmente avec l'anisotropie, ce qui semble caractéristique de l'aspect granulaire du radeau (Yunker *et al.*, 2012).

Les interfaces recouvertes de particules ont d'autres propriétés caractéristiques des matériaux granulaires, comme la fracturation, par exemple observée lors de l'ajout localisé de tensioactifs (Vella *et al.*, 2006), ou lors de la décompression d'une interface très dense de particules (figure 4.5(b)). Ce caractère granulaire leur procure également une résistance lors de l'impact d'une goutte (Planchette *et al.*, 2013).

Plus généralement, l'étude des matériaux granulaires 2D a différents enjeux. Par exemple, c'est une géométrie rencontrée lorsque des billes sont déposées sur un tapis roulant pour les transporter dans divers procédés industriels (Karim et Corwin, 2014). Dans ce cas, il est possible d'observer certaines variations aux lois caractéristiques des granulaires, dues à la friction des particules sur le tapis en présence d'un obstacle (Aguirre *et al.*, 2010; Karim et Corwin, 2014).

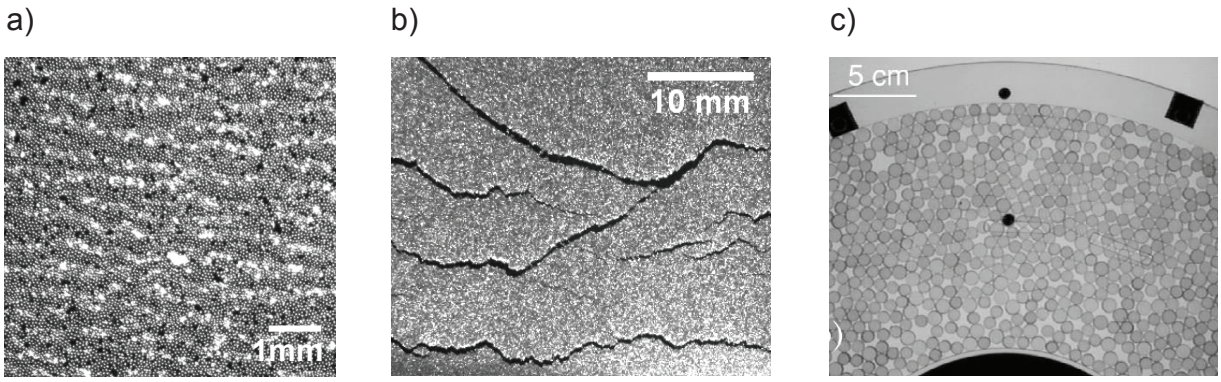


Fig. 4.5 – Rides (a) et fractures (b) apparaissant respectivement lors de la compression (a) et de la décompression (b) d'une interface recouverte de billes de verre silanisées. (c) Granulaire 2D confiné dans un anneau, où il est possible de distinguer chaque particule (Geng et Behringer, 2005).

Enfin, l'étude des granulaires 2D peut également être intéressante pour mieux comprendre la physique de ces matériaux, puisque, dans ce cas, les grains sont directement visualisables (Geng et Behringer, 2005; Kolb *et al.*, 2014) (figure 4.5(c)).

4.2 Propriétés mécaniques de radeaux de particules

Les propriétés mécaniques des interfaces granulaires sont à l'origine de la stabilité des mousses et des gouttes enrobées. Afin d'avoir une meilleure compréhension de ces matériaux aux utilisations diverses, nous étudions dans cette partie le comportement mécanique d'une interface granulaire modèle dispersée à la surface d'une cuve d'eau. Les résultats présentés ici ont été obtenu au RCPE (Research Center of Pharmaceutical Engineering) à Graz (Autriche), dans le cadre d'une collaboration avec Carole Planchette. Nous avons également discuté de ces résultats avec Élise Lorenceau du laboratoire Navier à Marne-La-Vallée.

4.2.1 Définitions et expériences

Lorsque des billes sphériques et partiellement hydrophobes sont déposées à la surface de l'eau, les forces capillaires dues à la déformation de l'interface induisent une agrégation des particules. Il se forme donc une monocouche granulaire cohésive appelée radeau de particules.

4.2.1.1 Préparation et caractérisation des particules

Les particules utilisées sont des billes de verre rendues hydrophobes par silanisation (protocole détaillé en annexe B.1). Ce traitement consiste en la réaction d'une molécule contenant un groupement trichlorosilane avec les silanols en surface du verre, permettant de greffer des chaînes hydrophobes. Il a été réalisé par Alexandra Süss (RCPE) pour toutes les expériences présentées dans ce chapitre.

$N°$	D (μm)	σ (μm)	Nb	F_{cap}/F_g
1	72	6	895	4225
2	112	8	317	1746
3	128	8	83	1337
4	312	20	201	225
5	565	37	370	69

Tab. 4.1 – Distribution de tailles des particules, avec $N°$ le numéro du lot, D le diamètre moyen, σ l'écart type de la distribution et Nb le nombre de particules sur lequel la distribution est mesurée.

Les billes ont ensuite été tamisées pour obtenir des lots de particules monodisperses de différents diamètres, dont la caractérisation et les distributions sont détaillées en annexe B.2. Leurs principaux paramètres sont présentés dans le tableau 4.1.

Comme le rayon des particules est supérieur à $20\,\mu$m, les interactions capillaires entre les billes en surface ne sont pas négligeables. La force de pesanteur d'une bille est estimée par $F_g = \pi D^3 g(\rho_{verre} - \rho_{eau}/2)/6$, et la force capillaire sur une bille est de l'ordre de $F_{cap} = \pi D\gamma$. Le rapport F_{cap}/F_g est donc supérieur à 1000 pour les lots 1, 2 et 3 (tableau 4.1) et les forces capillaires modifient peu les propriétés du radeau. Par contre, il faudra en tenir compte pour les billes du lot 5.

L'angle de contact de la surface du verre silanisée est mesuré pour les billes de diamètre supérieur à $160\,\mu$m. Pour cela, une bille unique est déposée à la surface d'une goutte pendante d'eau déionisée. Par gravité, elle se retrouve en bas de la goutte (figure 4.6). Un traitement Matlab permet d'extraire l'angle de contact. Ceci est réalisé en calculant la pente de la tangente à la goutte près de la bille, et en ajustant le contour de la bille avec un cercle. La valeur de $\theta = 102 \pm 5°$ est obtenue sur 24 mesures indépendantes, et ne varie pas entre des silanisations réalisées séparément.

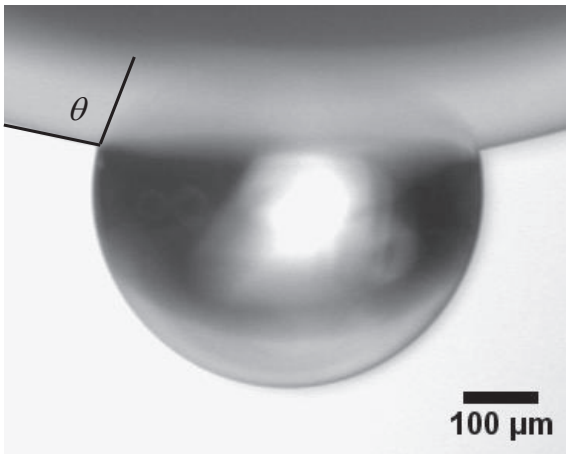


Fig. 4.6 – Mesure de l'angle de contact en déposant une bille du lot n°5 à la surface une goutte pendante d'eau déionisée.

4.2.1.2 Montage expérimental

Le montage utilisé dans les expériences comporte une cuve de largeur 6 cm remplie d'eau déionisée sur une hauteur de 1.5 cm (figure 4.7), dont la surface est recouverte de billes de verre silanisées. La monocouche est obtenue en poussant les billes avec de l'air à l'aide d'une pipette pasteur. Elle peut ensuite être mélangée avec une spatule, en prenant soin de ne pas créer de gouttes enrobées ou de bulles encapsulées.

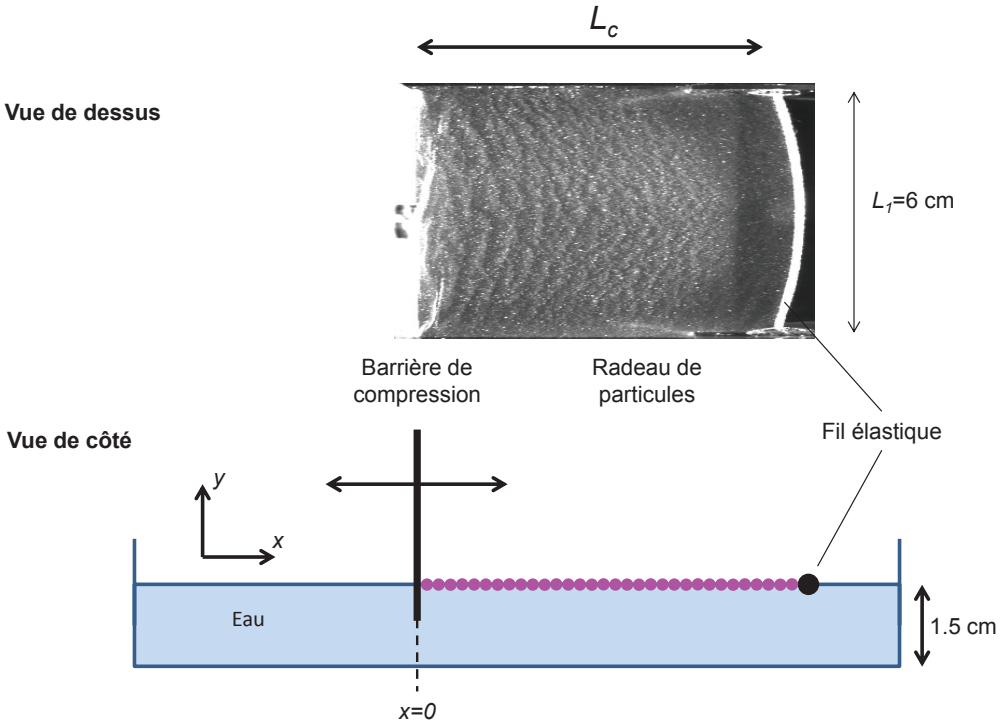


Fig. 4.7 – Montage expérimental

À une extrémité de la cuve, une barrière de compression permet de modifier de façon contrôlée la surface disponible pour les particules, et donc de comprimer le radeau de particules. À l'autre extrémité, un fil élastique mesure la force linéique.

Le radeau de particules est éclairé par une lumière rasante, afin d'observer les rides et les plis qui peuvent apparaître grâce à leur ombre. Le radeau, l'élastique et la barrière de compression sont visualisés avec une caméra Guppy (Allied Vision Technologies). Une deuxième caméra (Teli) est utilisée pour observer l'arrangement entre les billes avec une résolution de 10 μm.

4.2.2 Structure des radeaux de particules pendant leur compression

4.2.2.1 Description du radeau pendant sa compression

(a) Morphologie de l'interface granulaire

Le montage expérimental permet d'observer la déformation de l'interface (figure 4.8(a)) lorsque la barrière de compression est déplacée. Dans ce paragraphe, la masse des billes dispersées à l'interface est choisie de façon à ce que l'aire recouverte par les particules soit toujours

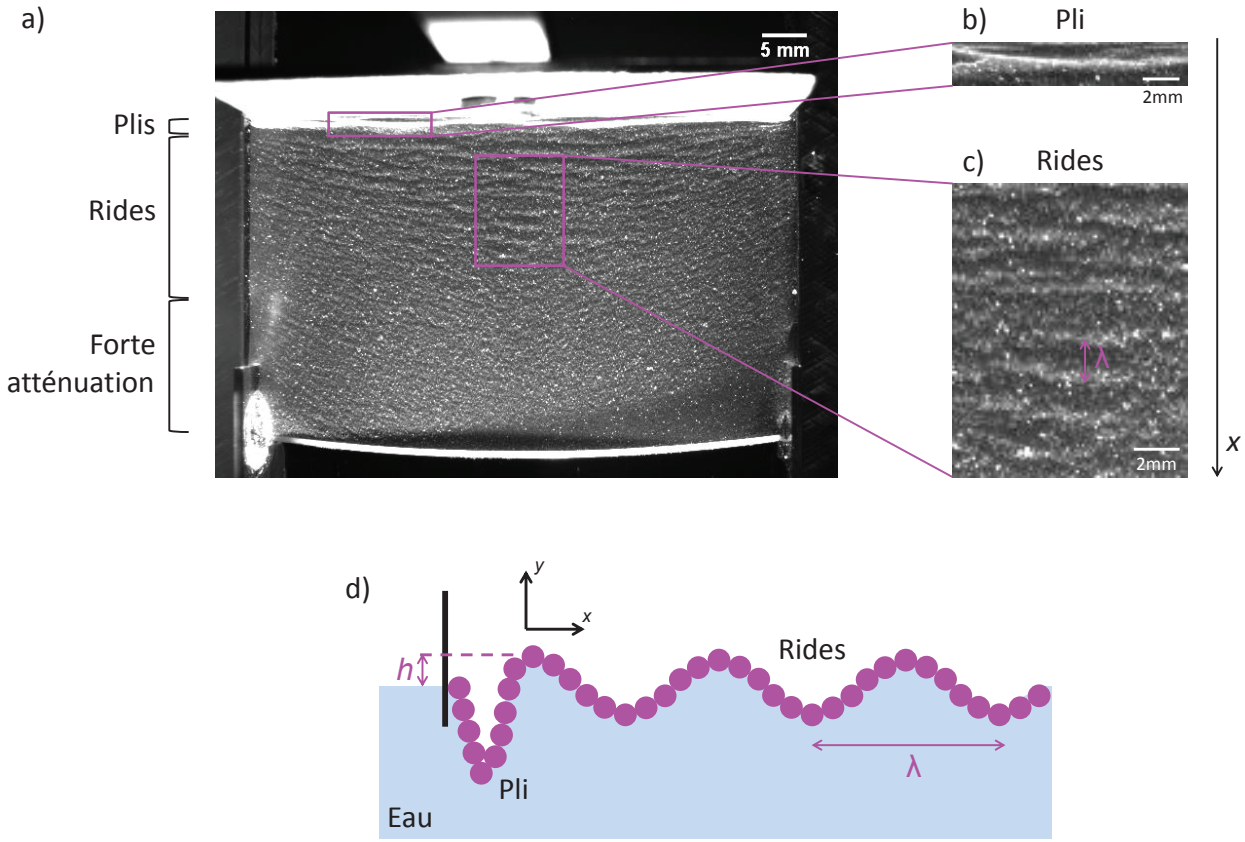


Fig. 4.8 – Visualisation du radeau de particules pendant la compression (a) comportant des plis (b) et rides (c), pour les billes du lot n°1. La déformation de l'interface est également représentée schématiquement (d).

la même quelle que soit leur taille. Afin de permettre au radeau de se compacter, 5 cycles de compression/décompression sont systématiquement réalisés par analogie à la vibration d'un granulaire 3D (Andreotti *et al.*, 2011).

Lorsque le radeau est créé, l'arrangement entre les grains n'est pas dense, et l'interface est plane. Pendant la première étape de la compression, les billes se réarrangent afin de recouvrir les surfaces nues. Lorsque l'aire est encore diminuée, des rides apparaissent parallèlement à la barrière de compression. Leur amplitude n'est pas mesurée, mais la difficulté à les visualiser suggère de faibles pentes. La diminution du contraste avec x traduit une diminution de leur amplitude, jusqu'à ce qu'elles disparaissent loin de la barrière de compression, à une distance de 4 ± 0.5 cm. Comme le montre la figure 4.8, les rides ne sont pas parfaitement parallèles, puisqu'elles ont une courbure dirigée vers la barrière. La forme des rides arrondies est caractéristique des chaînes de forces qui se transmettent entre les deux directions orthogonales parallèles et perpendiculaires à la barrière. En effet, les rides situées au centre du radeau se déplacent pendant la compression avant la création de plis. Quant aux rides proches du bord de la cuve, elles bougent peu, ce qui est dû à la friction des grains à la paroi. Au-delà d'un seuil de compression, l'amplitude des rides les plus proches de la barrière mobile augmente jusqu'à s'enfoncer dans le liquide, c'est ce que nous appellerons plis dans la suite (figure 4.8). La compression est réversible, puisque les plis et les rides disparaissent quand la barrière revient à sa position initiale. Par ailleurs, des fractures apparaissent pendant la décompression (figure 4.9), sauf pour les lots de grosses

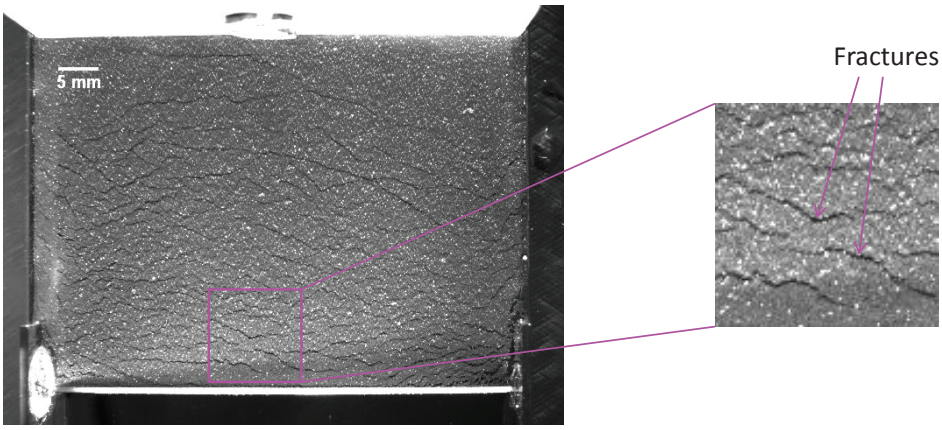
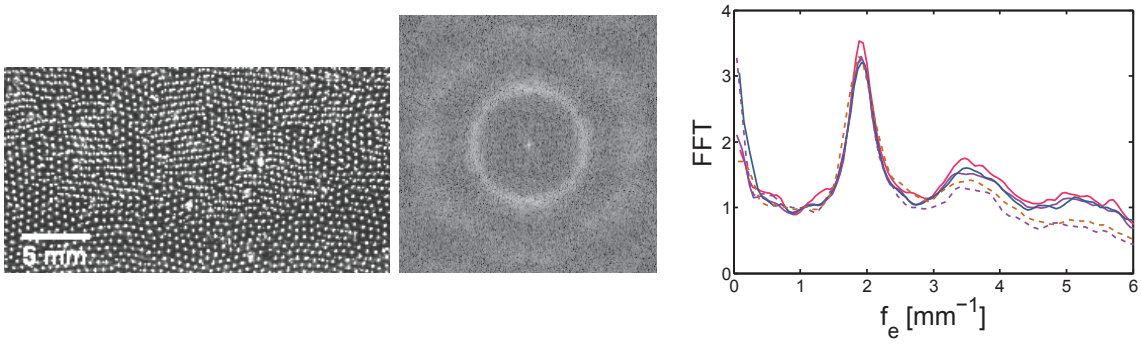


Fig. 4.9 – Observation de fractures à la décompression pour les billes du lot °1.

billes (n°5). Ce phénomène ne sera pas étudié ici, mais il est caractéristique d'un matériaux granulaire cohésif (Alarcon *et al.*, 2010). Les cycles sont effectués malgré la présence de ces fractures, qui se referment lors de la compression.

(b) Couverture de surface et arrangement des particules

Afin de caractériser le radeau, la densité surfacique des particules est mesurée avec une erreur de 5% à partir des images obtenues avec la caméra Teli juste avant la déformation de l'interface. La moyenne sur les lots n°1, 3, 4 et 5 est 0.89±0.03 , ce qui est inférieur à la densité surfacique d'un réseau hexagonal compact (0.91) mais supérieur à un arrangement complètement désordonné (0.84 (O'Hern *et al.*, 2002)). Les 5 cycles de compression/décompression permettent donc d'arranger les particules entre elles.



(a) (b) (c)

Fig. 4.10 – Observation de l'arrangement entre les particules du lot n°5 près de l'élastique pour une longueur de cuve de 42 mm (a) et transformée de Fourier de l'image (b). La figure (c) représente le spectre des fréquences spatiales moyennées avec une symétrie rotationnelle, pour le premier cycle de compression (pointillés) et le 5ème cycle de compression (traits pleins), à différentes compressions (début de la compression en orange et rouge, présence de rides en bleu ou présence de plis en violet).

Il est également possible d'étudier l'arrangement entre les plus grosses particules (lot n°5), puisque les images montrent des réflexions ponctuelles de lumière sur chaque particule (figure 4.10(a)). La transformée de Fourier de l'image, représentée sur la figure 4.10(b), permet donc de déduire une fréquence spatiale, qui est l'inverse de la distance entre les particules. La taille de l'image choisie est supérieure à la longueur sur laquelle l'arrangement est hexagonal, donc la transformée ne fait pas ressortir de direction privilégiée. Par symétrie rotationnelle, la moyenne de la transformée de Fourier est calculée en fonction de la distance au centre du cercle (figure 4.10(c)). La superposition des courbes obtenues au premier et au dernier cycle de compression ne montre aucune variation de la distance entre les particules. Différents cas sont représentés :

- le radeau non comprimé qui est cohésif pour ce lot, puisque les particules sont légèrement pesantes, et donc attractives,
- le radeau comprimé juste avant l'apparition des rides,
- le radeau ridé,
- le radeau comportant des plis.

Les différences observées sont négligeables, la distance entre les particules est donc 522 μm, et l'écart type donné par l'ajustement gaussien du pic vaut 52 μm. Ce résultat est cohérent avec la mesure de la distribution de tailles, mais légèrement inférieur, comme cela a déjà été observé (Planchette *et al.*, 2012a). Cependant, la mesure du diamètre des particules est probablement surestimée.

Ainsi, l'arrangement des particules à l'interface semble peu dépendant de la compression imposée.

4.2.2.2 Longueur d'onde des rides

Les rides semblent régulièrement répétées le long de la cuve, nous allons donc mesurer la longueur d'onde de l'ondulation interfaciale.

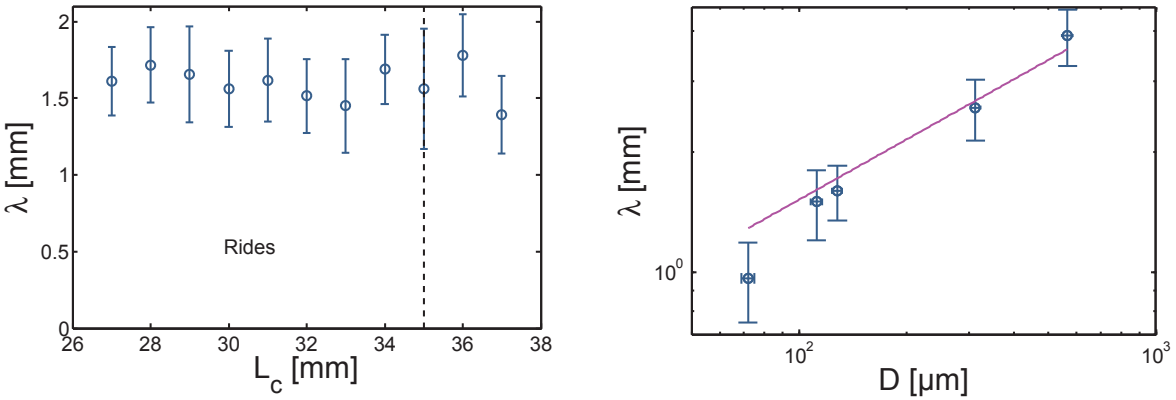
(a) Mesure de la longueur d'onde

Les mesures de longueur d'onde sont effectuées en mesurant la distance entre les maxima d'intensité à la main sur les figures. Elles sont réalisées pour les différents lots sur au moins 2 radeaux en différentes positions, ce qui permet de calculer la moyenne et l'écart-type sur 10 points minimum. L'erreur calculée est importante, ce qui s'explique par trois raisons :

- Les rides sont difficiles à visualiser, et l'erreur sur une mesure est de 25% ;
- Les rides ne sont pas strictement parallèles en elles, et s'entrecroisent, puisque le matériau est un granulaire compact non ordonné et donc non homogène ;
- En ne prenant en compte que les zones de rides parallèles, la dispersion des longueurs d'onde est du même ordre de grandeur que l'erreur de mesure.

Malgré ces incertitudes, deux résultats expérimentaux sont obtenus. Tout d'abord, la longueur d'onde ne varie pas avec le taux de compression, exprimé par la longueur de la cuve L_c 4.11(a). Ce résultat, surprenant à faible compression, est attendu dans le domaine où les "plis" apparaissent. Notons toutefois que la précision de la mesure est délicate, surtout à faible compression, car les rides sont difficiles à distinguer. Par ailleurs, la longueur d'onde, mesurée pour la compression à laquelle les plis apparaissent, et représentée sur la figure 4.11(b), augmente avec le diamètre D des billes, en bon accord avec les données de Vella *et al.* (2004).

(b) Rigidité de courbure d'une interface granulaire



(a) (b)

Fig. 4.11 – (a) Évolution de la longueur d'onde lors de la compression du radeau. Les grandes longueurs de L_c correspondent à des faibles compressions, et la ligne en pointillés représente le seuil d'apparition des rides. (b) Longueur d'onde λ des rides de compression en fonction du diamètre des billes D.

En nous appuyant sur des travaux antérieurs, nous proposons un mécanisme prédisant cette longueur d'onde mesurée et sa variation avec D.

Quand une interface granulaire est comprimée, la surface disponible pour les particules diminue. Les billes se réarrangent donc pour atteindre un empilement compact. Au-delà d'une compression critique, l'aire de l'interface ne peut plus être réduite sans compression des particules solides, ce qui met en œuvre l'élasticité du verre, très grande en regard des forces mesurées. Par contre, courber l'interface par un mouvement relatif des particules ou bien éjecter des particules de la monocouche pour former des bicouches coûte moins d'énergie. Il a été montré que le deuxième mécanisme n'est pas possible dans ce type de systèmes (Fenwick *et al.*, 2001), et le flambage est ainsi sélectionné. L'aire interfaciale est alors supérieure à celle de l'état d'équilibre, et l'excès d'énergie est stocké dans des rides ou des plis apparaissant en surface perpendiculairement à la direction de compression.

Ce comportement de flambage d'une interface granulaire a été étudié par Vella *et al.* (2004), qui ont modélisé le radeau comme un solide isotrope 2D. Pour déterminer la longueur d'onde sélectionnée par le système, il faut évaluer deux effets antagonistes : la courbure de l'interface est moins importante pour de grandes longueurs d'onde qui seront sélectionnées pour minimiser l'énergie de courbure, tandis que l'énergie potentielle de gravité sera plus faible pour les petites longueurs d'onde, car l'altitude du liquide sera moins modifiée.

L'énergie de courbure E_c d'une ride de largeur $\lambda/2$ et de longueur L_d s'écrit :

$$E_c = L_d B \int_0^{\lambda/2} C(x)^2 dx \qquad \text{avec la courbure} \qquad C(x) = \frac{\mathrm{d}^2 h}{\mathrm{d}x^2} \tag{4.5}$$

et B le module de rigidité de courbure, correspondant au couple nécessaire pour courber l'interface, h la position de l'interface par rapport à sa position d'équilibre (figure 4.8(d)). L'énergie gravitaire E_g s'exprime de la façon suivante :

$$E_g = \rho g L_d \int_0^{\lambda/2} \int_0^{h(x)} y dy dx \tag{4.6}$$

où ρ est la densité du liquide et g l'accélération de la gravité. En supposant le déplacement $h(x)$ sinusoïdal d'amplitude h_0 et période λ, l'équilibre de ces deux énergies donne :

$$\lambda \propto \left(\frac{B}{\rho g}\right)^{1/4} \tag{4.7}$$

Par ailleurs, le module de rigidité de courbure dû aux particules peut être relié aux paramètres microscopiques de l'interface en présence de particules. En effet, en considérant une surface d'aire A et de courbure $1/R$ recouverte de n_p particules de diamètre $D \ll R$, l'énergie de surface par unité d'aire W_s s'écrit (Planchette *et al.*, 2012a) :

$$W_s = \frac{n_p \Delta_{ads} G}{A} \qquad \text{avec} \qquad n_p \propto \frac{\phi_s}{D^2} \tag{4.8}$$

et $\Delta_{ads}G$ l'énergie d'adsorption d'une particule à l'interface courbée. Dimensionnellement, cette énergie est proportionnelle à l'aire de la surface variant en R^2 et à la tension de surface :

$$\Delta_{ads}G \propto \gamma R^2 \tag{4.9}$$

Une analyse détaillée, discutée dans la littérature sous différentes hypothèses (Planchette *et al.*, 2012a), montre que cette relation est pondérée par une fonction f_1 dépendant de l'angle de contact et d'un paramètre géométrique :

$$\Delta_{ads}G \sim \gamma (2R)^2 f_1\left(\frac{D}{2R}, \theta\right) \tag{4.10}$$

Comme défini précédemment, l'énergie de courbure correspond au module B multiplié par le carré de la courbure de l'interface $C = 1/(2R)$ (Lipowsky, 1991). En combinant les équations 4.8 et 4.10, puis en développant en $D/(2R)$, le module de rigidité de courbure s'écrit :

$$B \sim \gamma \phi_s D^2 f_2(\theta) \tag{4.11}$$

avec $f_2(\theta)$ une fonction dépendant de l'angle de contact. Les équations 4.7 et 4.11 permettent alors de relier la longueur d'onde des rides et le diamètre des particules :

$$\lambda \sim c\sqrt{L_{\text{cap}} D} \qquad \text{avec} \qquad c = (\phi_s f_2(\theta))^{1/4} \tag{4.12}$$

et avec $L_{\text{cap}} = \sqrt{\gamma/\rho g}$ la longueur capillaire. Ce calcul suppose que l'interface est un milieu continu, et donc que la taille des particules D est petite devant la longueur d'onde λ.

L'ajustement de la courbe 4.11(b) est en bon accord avec ce modèle pour $c = 56.3$. Les mesures de Vella *et al.* (2004) ont été réalisées avec différentes tailles de particules et différentes propriétés de surface. Toutes les longueurs d'onde obtenues se retrouvent sur la même courbe, avec $c = 93.6$, ce qui est 1.6 fois supérieur à nos résultats. Nous ne sommes cependant pas les premiers à montrer une variabilité de la mesure, puisque des mesures dynamiques effectuées avec les mêmes systèmes donnent des valeurs plus petites que celles de Vella *et al.* (2004) d'un facteur 1.2 (Planchette *et al.*, 2012b).

Pour interpréter cette différence, il faut d'abord insister sur le fait que la mesure de longueur d'onde n'est pas une mesure précise, puisque les rides ne sont pas régulières et sont courbées près de la paroi. De plus, elles sont difficiles à visualiser, et un traitement par transformée de Fourier n'a pas donné de résultats satisfaisants. Il en résulte une sélection des rides les plus régulières, ce qui ne donne pas un traitement complètement objectif.

Par ailleurs, cette différence peut avoir plusieurs origines comme un effet de la friction solide, des distributions de taille de billes plus ou moins monodisperses ou des fractions surfaciques en particules légèrement différentes. Une hypothèse pour la variation des données expérimentales proposée par Vella *et al.* (2004) concerne la polydispersité de certains mélanges. Pour mieux comprendre ce point et plus généralement les propriétés mécaniques de ces interfaces, des mesures sont réalisées avec des mélanges de particules bidisperses, c'est-à-dire contenant deux tailles de particules bien identifiées.

4.2.3 Mélanges bidisperses

Dans les poudres industrielles, les particules utilisées ont rarement des distributions de tailles monodisperses. Il est en particulier souvent important de contrôler ces distributions, puisqu'elles modifient les propriétés des matériaux. Par exemple, les bétons haute-performance sont obtenus grâce à la propriété qu'ont les petits grains de remplir les interstices qui se créent entre les plus gros grains (de Larrard et Sedran, 2002). Dans le but de se rapprocher de problématiques concernant des matériaux réels, nous étudions ici un système polydisperse modèle, composé du mélange de deux lots précédemment caractérisés.

4.2.3.1 Fraction surfacique

Le rapport de la surface recouverte par les grosses particules et de la surface totale recouverte par les particules est noté Φ_b :

$$\Phi_b = \frac{ND^2}{nd^2 + ND^2} \tag{4.13}$$

avec D et d les diamètres des grandes et petites particules, N et n le nombre de grandes et de petites particules déposées à la surface. Ce paramètre est contrôlé par le rapport de la masse de grosses et de petites billes M et m que l'on utilise pour faire le radeau :

$$\frac{M}{m} = \frac{\Phi_b}{1-\Phi_b}\frac{D}{d} \tag{4.14}$$

La fraction surfacique en grosses billes est alors donnée par $\phi_{sb} = \phi_s \Phi_b$, avec ϕ_s la fraction surfacique totale en particules. Le mélange de billes est réalisé en respectant ce rapport de masses puis dispersé à la surface, de façon à ce que l'aire des particules à l'interface soit toujours la même. Afin d'obtenir un mélange des deux tailles, l'interface est remuée avec une spatule. Une faible ségrégation est observée près des parois et près de l'élastique pour les mélanges possédant les billes pesantes des lots n°4 et 5. Cependant, nous considérerons l'effet négligeable sur nos mesures, puisqu'il est très localisé.

$n^\circ_{\text{mélange}}$	n°_{petites}	n°_{grosses}	d/D
1	3	4	0.41
2	3	5	0.23
3	1	3	0.56
4	1	5	0.13
5	2	4	0.36

Tab. 4.2 – Caractéristiques des mélanges bidisperses, avec $n^\circ_{\text{mélange}}$ le numéro du mélange, n°_{petites} et n°_{grosses} les numéros de lot des petites et grosses billes, et d/D le rapport des diamètres moyens des lots.

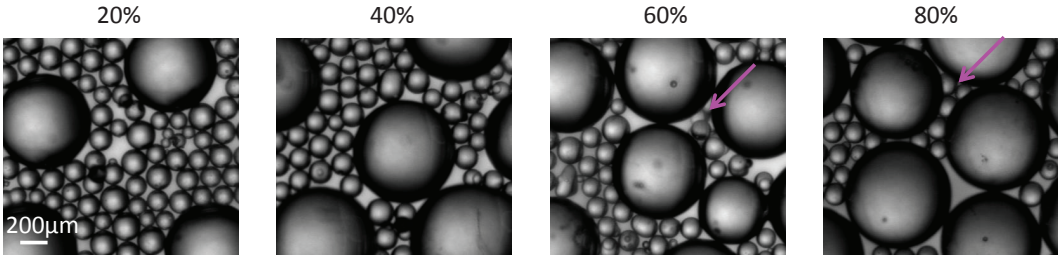


Fig. 4.12 – Arrangement entre les particules pour les différentes fractions en grosses billes Φ_b du mélange n°2. Les flèches indiquent l'insertion des petites billes entre les grosses billes.

Les différents mélanges réalisés sont résumés dans le tableau 4.2. Le rapport de tailles de particules détermine l'aptitude des petites billes à remplir les interstices présents dans un réseau hexagonal de grandes billes, ce qui a lieu pour $d/D < 0.155$. Dans notre expérience, ce seuil est légèrement modifié, car les petites billes ont leur centre de gravité en-dessous de celui des grandes, dépendant de l'angle de contact solide, puisqu'elles sont posées à la surface de l'eau. Ainsi, elles s'intègrent dans les espacements pour des rapports légèrement plus grands. Les images de la figure 4.12 montrent un exemple de petites billes s'intégrant entre les plus grandes billes.

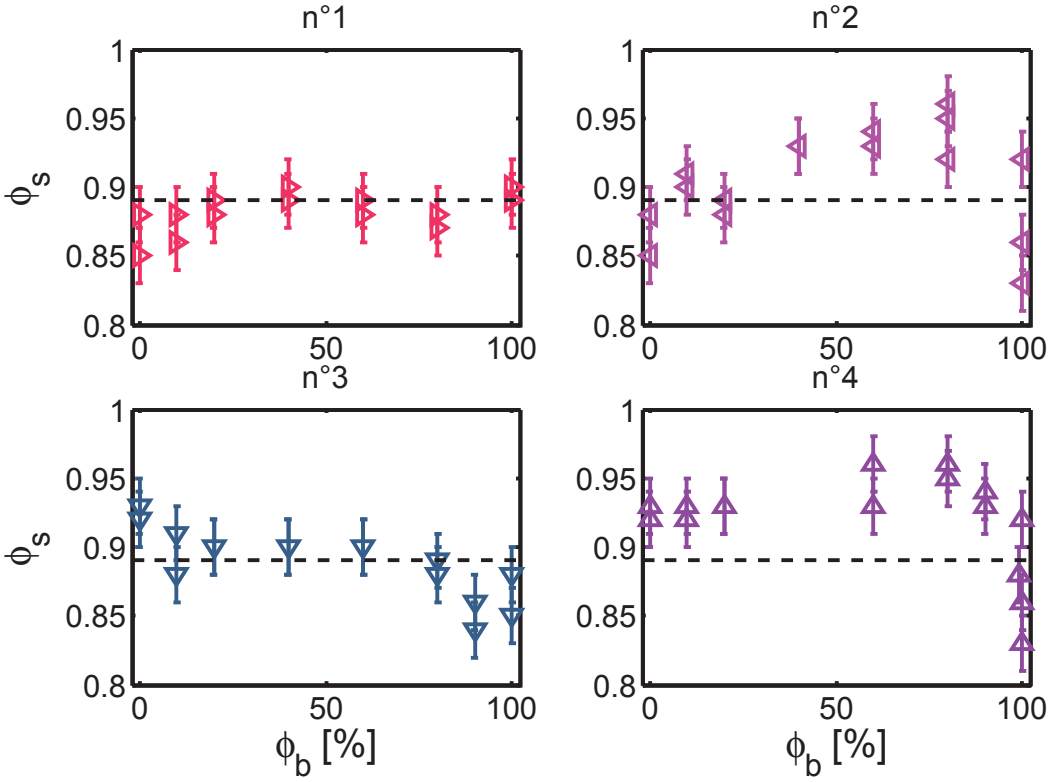


Fig. 4.13 – Densité surfacique de particules en fonction de la fraction surfacique en grosses billes pour les différents mélanges bidisperses : n°1 (▷), n°2 (◁), n°3 (▽), n°4 (△). La ligne pointillée représente la densité surfacique d'un mélange monodisperse.

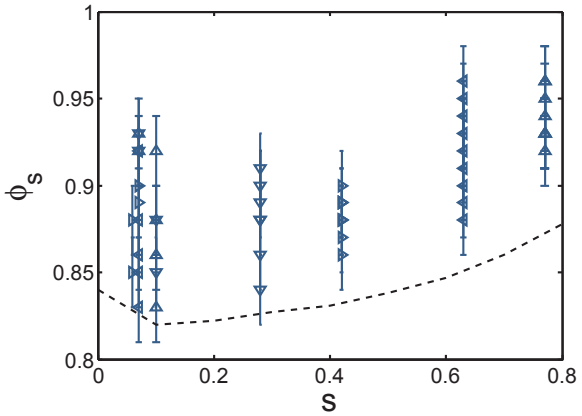


Fig. 4.14 – Densité surfacique en fonction de la polydispersité pour les différents mélanges monodisperses et bidisperses. Les données sont représentées pour différentes distributions de tailles de billes, d'où leur dispersité. La ligne pointillée correspond aux résultats de Voivret *et al.* (2007).

En traitant les images de la figure 4.12 pour les différents mélanges et les différentes fractions en grosses billes Φ_b, la densité surfacique ϕ_s est mesurée (figure 4.13). L'erreur sur la mesure est de 0.02, en raison du mouvement de l'interface liquide et des modifications de l'éclairage d'une mesure à l'autre. Dans le cas où les tailles de billes des deux lots sont proches (n°1 et 3), la densité surfacique de solide est constante et vaut 0.89±0.03. Pour les mélanges 2 et 4, elle augmente avec la bidispersité et possède un maximum vers 50-60%, ce qui est cohérent avec l'inclusion des petites billes au milieu des grandes, en accord avec des résultats numériques présentés par Voivret *et al.* (2007).

Par ailleurs, un indice de polydispersité du mélange peut être introduit et s'écrit $s = \frac{D-d}{D+d}$: s vaut 0 pour un granulaire "parfaitement" monodisperse, et 1 pour un granulaire "infiniment" polydisperse (Voivret *et al.*, 2007). La fraction surfacique est alors représentée en fonction de cet indice sur la figure 4.14. On observe une augmentation de ϕ_s pour des paramètres s supérieurs à 0.4, pour lesquels les petites billes ont la place de s'intégrer entre les grandes. Bien que la figure 4.14 regroupe des mesures pour différentes distributions de particules, et en particulier différentes fractions en grosses billes Φ_b, elle est analogue à la dépendance de la densité avec s obtenue par Voivret *et al.* (2007), représentée sur la figure 4.14 pour des distributions uniformes.

4.2.3.2 Rides

Dans ces cas polydisperses, des rides apparaissent également au-delà d'une compression seuil, et leur longueur d'onde est mesurée de la même façon que précédemment (paragraphe 4.2.2.2). Les résultats obtenus sont présentés sur la figure 4.15 pour les différents mélanges à différentes fractions surfaciques en billes. Les longueurs d'onde λ_0 à $\Phi_b = 0\%$ et λ_{100} à $\Phi_b = 100\%$ proviennent des mesures présentées pour les mélanges monodisperses, avec une longueur d'onde plus élevée à 100% qu'à 0%, à cause d'un diamètre de billes plus grand, en accord avec les résultats précédents (paragraphe 4.2.2.2). Entre les deux valeurs extrêmes, malgré les barres d'erreur, deux plateaux sont connectés par une zone de transition pour une fraction surfacique comprise entre 20% et 50%.

Afin de mieux la visualiser, les courbes sont normalisées sur un même graphique en traçant $\frac{\lambda-\lambda_0}{\lambda_{100}-\lambda_0}$ (figure 4.16). Les résultats se superposent, avec une transition pour des fractions de

grosses billes Φ_b semblables. En dessous de ce seuil, le mélange se comporte comme s'il n'y avait que des petites billes, et au-dessus comme s'il n'y avait que des grandes billes. Même si toutes ces courbes se superposent bien, il faut remarquer pour les mélanges 1 et 4 l'apparition d'une longueur d'onde supérieure pour une fraction Φ_b de 80%.

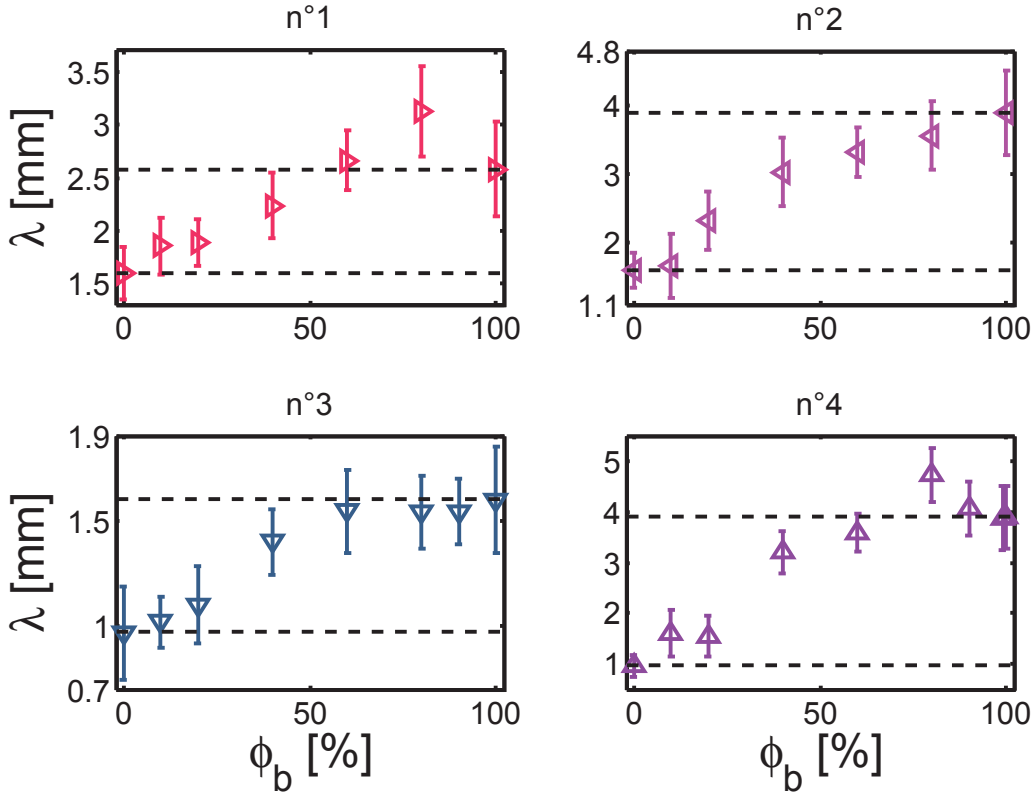


Fig. 4.15 – Longueurs d'onde en fonction de la fraction surfacique en grosses billes, pour 4 mélanges bidisperses. Les lignes en pointillés représentent les longueurs d'onde des mélanges monodisperses, c'est-à-dire pour Φ_b valant 0% et 100%.

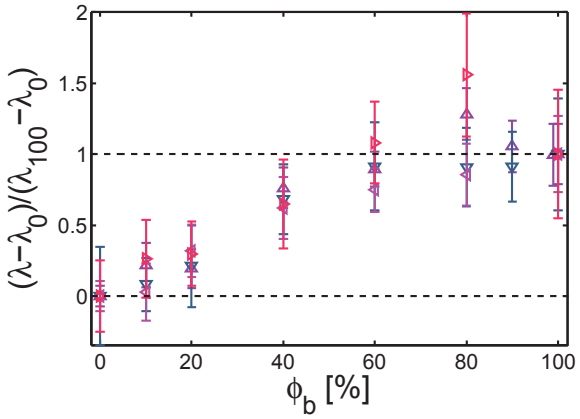


Fig. 4.16 – Normalisation des longueurs d'ondes des mélanges bidisperses, en fonction de la fraction en grosses billes Φ_b. Les lignes en pointillés représentent les longueurs d'onde normalisées des mélanges monodisperses valant 0 et 1.

4.2.3.3 Modèle de transition

Pour analyser l'évolution de la longueur d'onde entre les deux comportements limites, nous nous intéressons aux paramètres microscopiques fixant le module de rigidité de courbure. Deux types de mécanismes peuvent être envisagés. Dans un premier cas, ce sont les propriétés locales de la couche qui induisent une rigidité de courbure, comme présenté précédemment (paragraphe 4.2.2.2). Dans le second, c'est l'organisation des particules entre elles qui a une influence sur ces propriétés.

(a) Modèle local

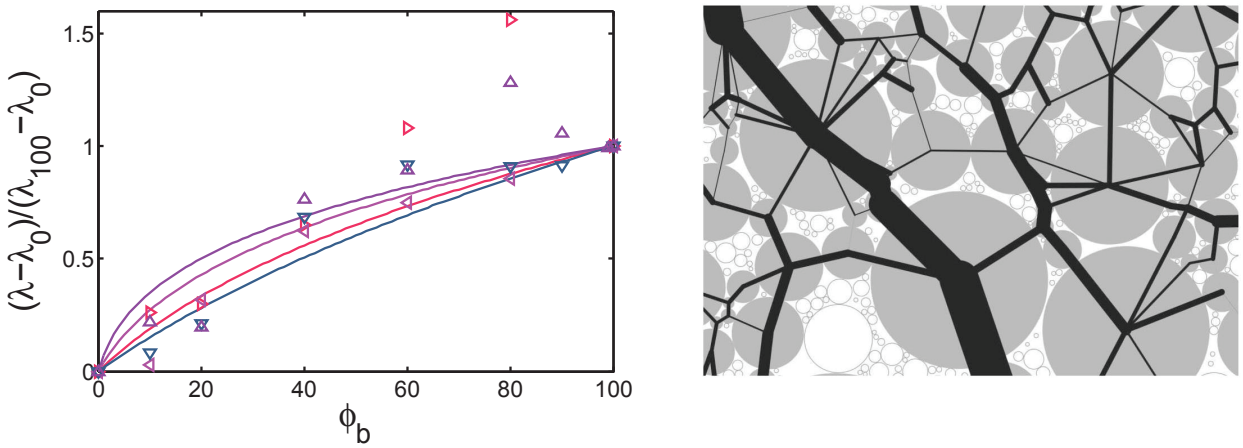
Si l'on considère que la courbure prend son origine dans l'énergie d'adsorption des particules aux interfaces (paragraphe 4.2.2.2), les contributions respectives des grosses et petites billes à l'énergie de courbure et donc au module de rigidité de courbure B_D et B_d doivent s'ajouter en pondérant par leurs fractions surfaciques. Le module de rigidité de courbure s'écrit alors :

$$B = (1 - \Phi_b)B_d + \Phi_b B_D \tag{4.15}$$

D'où, par l'équation 4.11 :

$$\frac{\lambda - \lambda_0}{\lambda_{100} - \lambda_0} = \frac{[(1 - \Phi_b)d^2 + \Phi_b D^2]^{1/4} - \sqrt{d}}{\sqrt{D} - \sqrt{d}} \tag{4.16}$$

Cette variation, représentée sur la figure 4.17 pour les différents lots, est croissante avec Φ_b, avec une pente plus grande pour les faibles fractions en grosses particules. Le modèle, bien que passant vraisemblablement par les points expérimentaux, ne les décrit pas bien, surtout à bas Φ_b où il ne décrit pas l'existence du plateau.



(a) (b)

Fig. 4.17 – (a) Longueurs d'ondes normalisées en fonction de la fraction en grosses billes. Les points représentent les résultats expérimentaux, et les lignes le modèle d'énergie local, pour les différents mélanges bidisperses. (b) Fortes chaînes de forces suivant le réseau de grosses particules (tiré de (Voivret *et al.*, 2009)).

(b) Chaînes de forces dans le milieu granulaire

Ces résultats peuvent également être interprétés à la lumière du travail numérique de Voivret *et al.* (2009), dans lequel le réseau et l'intensité des chaînes de force sont étudiés dans le cas du cisaillement d'un mélange granulaire polydisperse : les fortes chaînes de force passent par les grosses particules, tandis que les petites particules sont exclues du réseau (figure 4.17(b)). Lors de la compression du radeau, des chaînes de force se développent entre la barrière de compression et l'élastique, jusqu'à une compression critique à laquelle l'interface flambe. Si seules les grosses particules participent au réseau de forces, elles seront à l'origine de l'apparition des rides, d'où une longueur d'onde correspondant à un radeau de grains monodisperses. Si les petites particules s'intègrent dans le réseau de forces, elles peuvent alors également agir sur le module de rigidité de courbure.

Ainsi, un modèle de percolation permet de prendre en compte la possibilité de propagation de la force le long du granulaire : au-dessus d'une fraction surfacique critique appelée seuil de percolation, il existe un chemin d'un grain à l'autre du granulaire par lequel seules des grosses particules sont rencontrées. Des simulations numériques ont permis d'estimer le seuil de percolation entre 50% et 60% pour des particules ayant respectivement entre 6 et 4 voisins (Winterfeld *et al.*, 1981). Ce seuil correspond à Φ_b compris entre 55% et 65%.

Ainsi, au-delà du seuil de percolation, la longueur d'onde des rides est constante, ce qui correspond bien à un module de courbure déterminé par la présence des grosses particules observé expérimentalement. Cependant, ce seuil de percolation estimé est supérieur à la transition observée entre 20 et 50%. On peut donc supposer que, en-dessous du seuil de percolation, la contribution des deux tailles est à prendre en compte, puisque les chaînes de forces sont supportées par tous les diamètres de particules. Pour ces fractions Φ_b inférieures au seuil de percolation, il semble raisonnable de considérer une compétition entre un modèle d'adsorption local et un modèle de chaînes de forces afin d'estimer la transition. Quand les petites billes recouvrent majoritairement la surface, les grosses billes peuvent être considérées comme des défauts, et le module de courbure se comporte comme si les petites billes étaient seules.

En conclusion, il est difficile de discriminer entre un mécanisme de percolation et un mécanisme local de courbure pour interpréter les observations. Il semblerait cependant que le mécanisme de percolation soit pertinent à faible et à forte fraction en grosses particules. Pour les fractions intermédiaires, les deux contributions seraient à prendre en compte.

4.2.4 Propriétés mécaniques et aspect granulaire du radeau de particules

Dans le paragraphe précédent, nous avons étudié la morphologie de l'interface quand elle est soumise à des déformations. Ici, nous étudions ses propriétés mécaniques globales par une mesure de pression de surface. Après une description de la méthode expérimentale choisie, nous discuterons les résultats obtenus pour des mélanges monodisperses et bidisperses.

4.2.4.1 Différentes méthodes pour mesurer de la pression de surface

Afin d'étudier les propriétés mécaniques du radeau de particules, il est nécessaire de mesurer la pression de surface de la monocouche $\Pi = \gamma - \gamma_p$, avec γ la tension de surface de l'interface eau/air pure, et γ_p la tension de surface effective de l'interface chargée en particules.

Comme dans le cas d'interfaces polymériques, cette propriété est habituellement mesurée par

la méthode de la plaque de Wilhelmy présentée en partie 1.2.1 (Aveyard *et al.*, 2000; Monteux *et al.*, 2007a; Zang *et al.*, 2010). Cependant la mesure et son analyse doivent être adaptées dans le cas de fluides ou d'interfaces complexes. Par exemple, la contrainte visqueuse dans un fluide à seuil ne tend pas vers zéro quand une plaque en est retirée à une vitesse proche de zéro, ce qui doit être pris en compte dans le traitement (Boujlel et Coussot, 2013). Dans notre cas, le liquide est un fluide simple, mais l'interface est recouverte de particules solides, ce qui en modifie ses propriétés, et la pertinence de la méthode de Wilhelmy peut être remise en cause (Kumaki, 1988; Pocivavsek *et al.*, 2008). En effet, l'interface se déforme pendant la création du ménisque, et les billes doivent fortement se réarranger localement entre elles. Pour vérifier la pertinence de cette mesure, la méthode de Wilhelmy a été comparée à des mesures de pression de Laplace dans une goutte (Monteux *et al.*, 2007b), de propagation d'ondes capillaires (Safouane *et al.*, 2007) et de forme de ménisque (Cicuta et Vella, 2009), avec une bonne corrélation entre les résultats.

D'autres méthodes ont été utilisées pour mesurer la force linéique à l'interface. Par exemple, la mesure de la capacité d'un condensateur donne accès à la distance entre ses deux électrodes fixées sur deux feuilles polymériques (Varshney *et al.*, 2012). La force exercée sur un grain peut également être obtenue en mesurant la déflexion d'une tige flexible plongeant verticalement dans la cuve (Lagubeau, 2010).

4.2.4.2 Une mesure avec un élastique tendu

La pression de surface est ici mesurée dans le plan de l'interface et dans la direction perpendiculaire à la compression. Dans cette étude, un fil élastique est tiré entre les deux parois latérales de la cuve, de façon à mesurer la force linéique exercée par les particules à une distance donnée de la barrière de compression (figure 4.7). Cette méthode permet de limiter le nombre de réarrangements entre grains, et de mesurer directement la force exercée par les particules. L'élastique est calibré en y suspendant des masses connues, afin de déterminer le produit λ_0 entre le module d'Young du matériau E et sa section à vide S_0, ainsi que la longueur à vide de l'élastique L_0. Ces paramètres permettent de calculer la force linéique Π exercée sur l'élastique à partir de sa déflexion δ (figure 4.18(a)), c'est à dire son déplacement maximal au milieu de la cuve :

$$\Pi \approx \frac{8\lambda_0}{L_1}\left[\left(1-\frac{L_0}{L_1}\right)\frac{\delta}{L_1}+\left(\frac{4L_0}{3L_1}-1\right)\left(\frac{2\delta}{L_1}\right)^3\right] \tag{4.17}$$

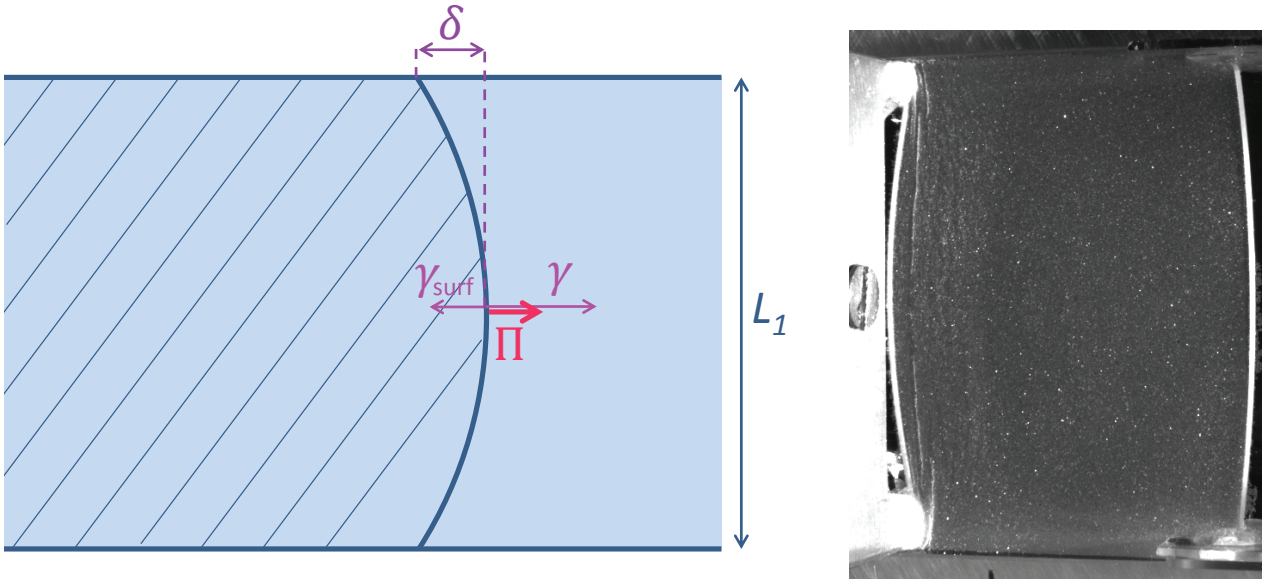
avec L_1 la longueur de l'élastique tendu dans la cuve. La préparation de l'élastique, les méthodes de calibration, le calcul de la force et l'incertitude de la mesure sont détaillés dans l'annexe C.

La force qui s'applique sur l'élastique est en fait une différence de tensions de surface. Si l'on considère qu'il y a d'un côté de l'élastique de l'eau pure avec une tension de surface γ, et de l'autre côté des grains avec une tension de surface γ_{surf}, avec $\gamma_{\text{surf}} < \gamma$ (figure 4.18(a)), alors la force linéique qui s'applique sur l'élastique est donnée par :

$$\Pi = \gamma - \gamma_{\text{surf}} \tag{4.18}$$

Il s'agit donc bien de la pression de surface exercée par les particules. La tension de surface de l'eau a été vérifiée à la fin de deux expériences. La valeur obtenue se situe à $72\pm3\,\text{mN/m}$, semblable à celle de l'eau pure.

La majorité des mesures a été réalisée avec un élastique situé à l'opposé de la barrière de compression, comme représenté sur la figure 4.7. La pression de surface mesurée sera appelée



(a) (b)

Fig. 4.18 – (a) Représentation de la mesure de pression de surface. La surface hachurée est recouverte de billes de verre, et est comprimée, tandis que l'interface non hachurée est constituée d'eau pure. (b) Photo de la monocouche de particules, avec à droite l'élastique de fond de cuve permettant de mesurer la pression de surface. Un élastique est également fixé sur la barrière de compression située à gauche.

"pression de surface en fond de cuve", ce qui sera justifié dans la suite. Dans certaines expériences, un élastique a également été collé sur la barrière de compression dans laquelle une fente de longueur 45 mm a été découpée, afin de mesurer la pression de surface imposée par la compression.

Il faut préciser que malgré les avantages de cette méthode de mesure, elle peut manquer de précision. Ainsi, pour certaines expériences, l'erreur sur la pression de surface est supérieure à 10 mN/m, et leurs résultats seront donc présentés qualitativement grâce à la déflexion, qui est proportionnelle à la force linéique à l'ordre 1 en δ/L_1.

Par ailleurs, toutes les mesures ont été réalisées avec un fil élastique de diamètre 700 μm. Un point a également été obtenu pour un élastique de 400 μm, et est représenté par un + sur la courbe 4.22(a). Une force de 10±10 mN/m est mesurée alors qu'elle vaut 28±10 mN/m, ce qui est un peu éloigné, mais reste dans la barre d'erreur. Une raison pourrait être la difficulté à ajuster la position de l'interface à la position de l'élastique quand il est plus fin.

4.2.4.3 Cycles de compression

(a) Résultats expérimentaux

La force est tout d'abord mesurée pour des cycles de compression/décompression successifs. La compression et la décompression correspondent respectivement à la réduction et à l'augmentation de la longueur L_c entre l'élastique et la barrière de compression comme décrit précédemment (figure 4.19). En fonction de la position de l'élastique où est mesurée L_c, l'erreur est de l'ordre de grandeur de la déflexion de l'élastique. Dans le cas de la première compression (compression 1 de la figure 4.20(a)), les billes se réarrangent entre elles comme observé dans le paragraphe précédent. La croix noire correspond à la pression de surface Π^r et à la longueur de

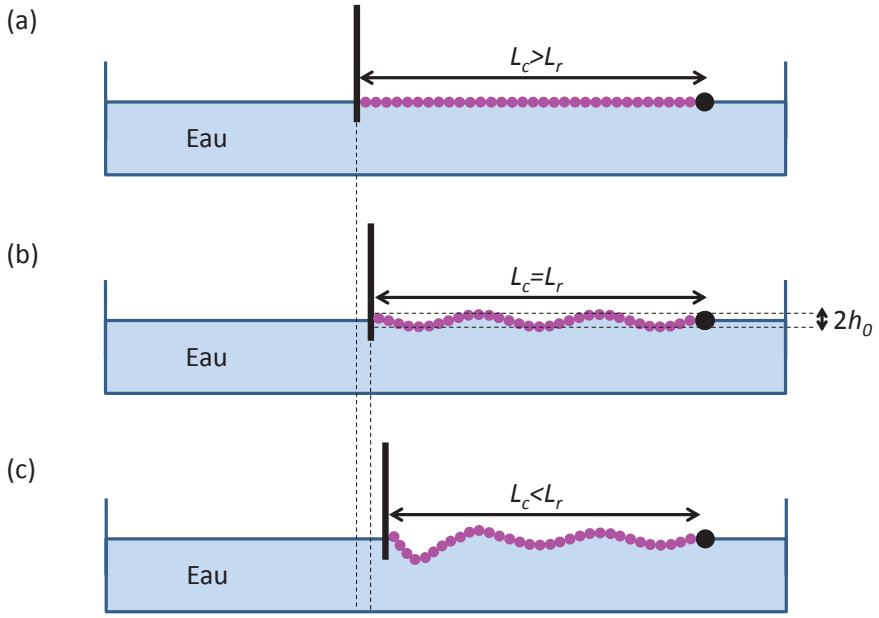


Fig. 4.19 – Représentation schématique du radeau vu de côté, pour une longueur L_c plus grande que la longueur d'apparition des rides L_r (a), pour $L_c = L_r$ (b) et pour $L_c < L_r$ (c).

cuve L_r auxquelles a lieu le flambage de l'interface (figure 4.19). Si l'on continue de comprimer le radeau, la pression de surface atteint très rapidement une saturation. La force varie donc sur une distance de 12.5±1 mm. La forme de cette courbe traduit plusieurs phénomènes :

- Pour une couche non comprimée, la pression de surface vaut zéro, et la tension de surface de l'interface granulaire est égale à celle de l'eau ;
- Pour $L_c > L_r$, lorsque la pression de surface est non nulle, des chaînes de forces se créent et se propagent à travers le réseau de billes de la barrière de compression à l'élastique ;
- Pour $L_c < L_r$, la pression de surface sature, ce qui signifie que l'énergie supplémentaire apportée au système par la compression est stockée dans les plis.

Le radeau est ensuite décomprimé, mais il garde son état compact apparent. En effet, les forces capillaires dues à la masse des billes, bien que faibles pour les plus petites particules, leur permettent de rester en contact. Lors de la compression suivante, l'augmentation de la pression de surface est beaucoup plus brutale que précédemment (figure 4.20(a)), puisqu'elle a lieu sur 7.5±1 mm. Cette distance sur laquelle la force augmente reste ensuite constante aux cycles de compression suivants. Pour expliquer ce phénomène, il faut regarder l'état de la monocouche pendant la compression, représenté sur la figure 4.21. En effet, pendant la première compression, la force augmente alors que le radeau comporte beaucoup de défauts visualisés comme des zones plus foncées et plus homogènes sur la figure 4.21(a). Cependant, aux compressions suivantes, la monocouche ne comporte pas de défauts macroscopiques (figure 4.21(b)). Ainsi, lors de la première compression, la force appliquée permet aux particules de s'ordonner : les billes sont en contact, donc la friction résiste au mouvement des billes nécessaire pour atteindre un arrangement compact. À chaque cycle de compression, la transmission des forces et le flambage ont lieu pour des longueurs de cuve L_c plus faibles qu'à la compression précédente, ce qui est associé à un réarrangement progressif des particules. À la suite d'environ 10 cycles, les courbes

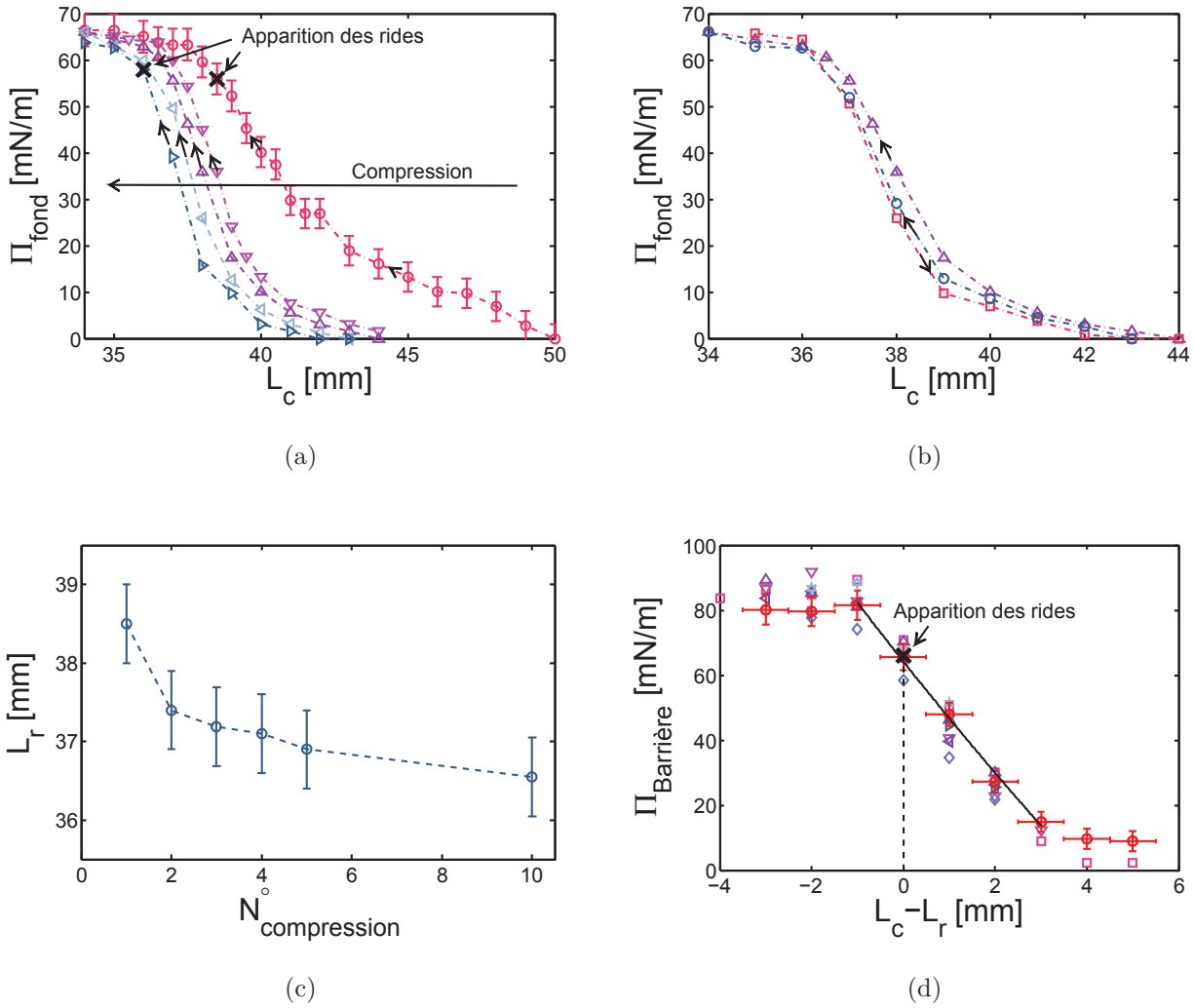
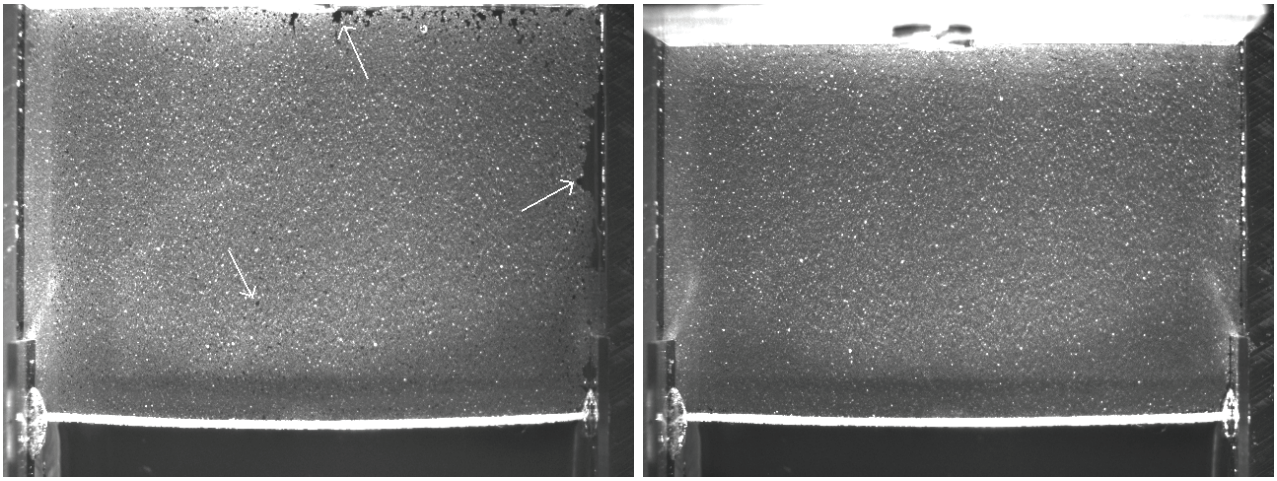


Fig. 4.20 – (a) Force linéique en fonction de la distance entre la barrière et l'élastique, pour des cycles de compression successifs, dont la première compression (o), la deuxième (▽), la troisième (△), la cinquième (◁) et la dixième (▷). Les croix noires correspondent aux longueurs de cuve auxquelles l'interface flambe pour le premier et le dernier cycle. L'erreur relative entre les points est représentée pour le premier cycle. (b) Comparaison de la force linéique à la compression (cycle 3 en △ et 4 en o) et à la décompression entre les cycles 3 et 4 (□). (c) Longueur L_r à laquelle apparaissent les rides en fonction du numéro de la compression, correspondant à la croix apparaissant sur la figure (a). (d) Déflexion de l'élastique fixé sur la barrière de compression en fonction de la position de la barrière, pour différentes quantités de particules déposées. La croix correspond au flambage de l'interface. Les longueurs de cuve L_r correspondant aux différentes données sont 23.6 (o), 44.2 (□), 65.3 (▽), 87.4 (△), 110.1 (◁), 129.8 (▷), 174.7 (◇) et 218.7 mm (*).

se superposent toutes, et la longueur d'apparition des rides se stabilise, comme représenté figure 4.20(c). Le radeau est donc considéré dans son état compact. Comme souhaité, ces cycles permettent d'obtenir une compaction du granulaire 2D, analogue à la vibration d'un granulaire 3D.

La relaxation temporelle de l'élastique suite à l'avancée de la barrière a été visualisée à la cinquième compression. Elle est négligeable dans notre situation, contrairement à ce qui



(a) (b)

Fig. 4.21 – Observation de l'interface pendant l'augmentation de la force à la première compression (a) et à la dixième compression (b). Les flèches montrent les défauts en surface.

a été observé avec d'autres paramètres (Zang *et al.*, 2010). Ceci peut s'expliquer par le fait que les particules utilisées sont non browniennes et légèrement pesantes. Ainsi, les cycles de compression compactent les particules, qui restent dans leur arrangement à la décompression. Les mesures s'affranchissent donc des effets dynamiques.

Il est également intéressant de comparer les courbes obtenues pour la compression et la décompression. Sur la figure 4.20(b) sont représentées les pressions de surface de deux compressions successives et de la décompression intermédiaire. La force mesurée décroit pour une longueur de cuve plus faible que la compression suivante, ce qui signifie que les particules ne conservent pas totalement leur compacité et leur ordre à la décompression. On suppose alors que cette hystérésis provient de la friction entre les grains à la compression.

Enfin, nous avons mesuré la force au niveau de la barrière (figure 4.20(d)). Les résultats sont légèrement différents, la force maximale étant augmentée à 86±10 mN/m au-dessus de la tension de surface de l'eau. Notons cependant que l'aspect de la courbe est similaire, et que les rides apparaissent toujours à cet endroit pour une force de 66±10 mN/m. Ces résultats sont du même ordre de grandeur que la tension de surface de l'eau pure, ce qui est analogue à des observations expérimentales de la littérature pour des interfaces entre liquides non miscibles (Aveyard *et al.*, 2000; Monteux *et al.*, 2007b), pour des interfaces liquide/gaz (Cicuta et Vella, 2009), ou à des résultats de simulation (Fenwick *et al.*, 2001). Dans les modèles proposés, les auteurs font généralement l'hypothèse que le flambage et la saturation de la force ont lieu simultanément. Nous allons ici présenter le modèle de Fenwick *et al.* (2001), puis discuter du seuil de flambage.

(b) Modèle énergétique

Avant le flambage, l'énergie de surface F_i d'une particule i à l'interface est donnée par l'équation 4.3 ($F_i = \gamma A_{lg} + \gamma_{ls} A_{ls} + \gamma_{sg} A_{sg}$ avec $A_{lg} < 0$ car il s'agit de l'interface supprimée lors de l'adsorption). L'énergie libre de la surface totale F_T est alors :

$$F_T(A) = \gamma A + \sum_{i=1}^{N}(F_i + U_{ij}) \tag{4.19}$$

avec γ la tension de surface d'une interface pure, N le nombre de particules présentes sur l'aire A, et U_{ij} l'énergie d'interaction entre deux particules. Par définition thermodynamique de la tension de surface, et par des considérations géométriques :

$$\left.\frac{\partial F_T}{\partial A}\right|_T = \gamma_p \qquad \text{et} \qquad r_{ij} = \sqrt{\frac{2A}{N\sqrt{3}}} \qquad \text{d'où} \qquad \Pi = -\frac{\sqrt{3}}{D}\frac{dU_{ij}}{dr_{ij}} \tag{4.20}$$

avec r_{ij} la distance entre deux particules et D le diamètre des particules. Dans le cas de notre expérience, il faut considérer une attraction capillaire, une répulsion stérique et un frottement entre les particules pour estimer l'énergie d'interaction U_{ij} entre les particules.

Comme dans l'article de Fenwick *et al.* (2001), l'énergie d'interaction entre les particules est supposée harmonique : $U_{ij} = b(r_{ij} - c)^2$, pour $r_{ij} < c$ où b et c sont des constantes. Dans ce cas, par l'équation 4.20, la pression de surface vaut :

$$\Pi = -2\sqrt{3}b\left(1 - c\sqrt{\frac{N\sqrt{3}}{2L_cL_1}}\right) \tag{4.21}$$

avec L_1 la largeur de la cuve. En ajustant la portion croissante de la courbe par cette équation (figure 4.20(d)), l'énergie d'interaction est déduite pour 0.5 g de particules de verre de diamètre 130 μm : b =396 mN/m et c =119 μm, ce qui est comparable au diamètre des billes, et est donc en bonne corrélation avec une répulsion stérique.

Par ailleurs, lors du flambage, l'aire interfaciale réelle A_{h_0} est supérieure à son aire projetée qui est mesurée A, où h_0 est la moitié de l'amplitude des rides (figure 4.19). Ainsi, l'énergie totale de l'interface devient $F_T(A_{h_0})$, et l'aire interfaciale est obtenue en supposant que la déformation de l'interface est triangulaire :

$$A_{h_0} = \sqrt{A^2 + 4Ah_0^2} \tag{4.22}$$

La minimisation de l'énergie F_T par rapport à l'amplitude des rides implique :

$$\gamma + 3N\frac{dU_{ij}}{dA_e} = 0 \tag{4.23}$$

En considérant le potentiel harmonique présenté précédemment, l'équation 4.23 permet de déduire l'aire critique A_c pour laquelle l'interface flambe :

$$A_c = \frac{N\sqrt{3}}{2}\left(\frac{2bc\sqrt{3}}{\gamma + 2b\sqrt{3}}\right)^2 \tag{4.24}$$

L'aire critique de flambage calculée avec les résultats de l'ajustement précédent estime l'apparition des rides pour une longueur de cuve L_c de 4 cm, ce qui correspond bien à l'observation expérimentale, pour cette masse et cette taille de billes.

La pression de surface quand l'interface flambe est donc déduite des équations 4.20 et 4.24, et vaut γ. Dans notre cas, la pression de surface ne sature pas au seuil de flambage, mais pour une compression supérieure d'environ 20% par rapport au seuil de flambage. Une hypothèse permettant de l'expliquer est la prise en compte des forces de friction. En effet, dans ce cas, le mouvement entre les particules est contrôlé par du stick-slip, c'est-à-dire que la friction n'est pas mobilisée sur toutes les billes de façon simultanée, comme elle dépend de l'état des contraintes

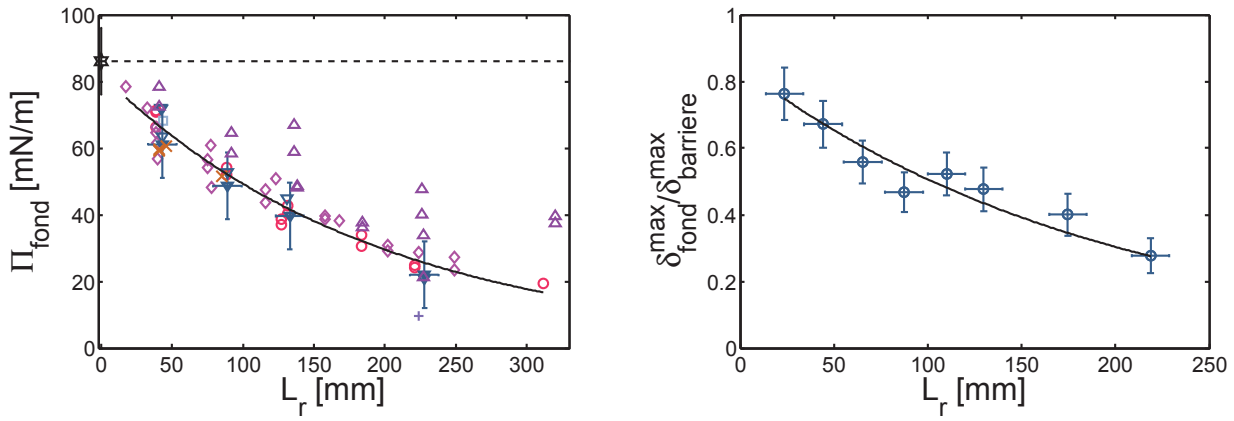
locales. Par contre, on peut toujours comprendre la saturation de la pression à γ, puisqu'une pression plus élevée impliquerait une tension de surface négative. Dans ce cas, la tension de surface tend à augmenter l'aire de son interface, qui flambe au lieu de voir sa tension de surface diminuer. Ce phénomène semble similaire à l'apparition de plis lors de la rupture d'un film de tensioactifs insolubles (chapitre 3).

4.2.4.4 Effet Janssen

Nous avons observé que la force de saturation est différente dans le cas de la mesure au fond de la cuve et au niveau de la barrière de compression. Nous discutons dans ce paragraphe de cet effet.

(a) Longueur d'atténuation

La pression de surface de saturation est choisie pour étudier l'effet de la quantité de particules placées entre la barrière de compression et l'élastique sur la propagation de la force dans le radeau à la cinquième compression. Comme la largeur de la cuve est fixée, ajouter des particules à l'interface consiste à augmenter la longueur de cuve critique L_r à laquelle apparaissent les rides (figure 4.19). La figure 4.22(a) montre que la pression de surface décroit quand la surface recouverte de particules augmente, et que les mesures réalisées avec les lots 1 à 4 se superposent toutes sur une même courbe. Seules les mesures obtenues pour le lot 5 (△) donnent des valeurs non seulement supérieures aux autres, mais aussi peu reproductibles. Ceci pourrait s'expliquer par la masse de ces particules, qui leur donne une force de pesanteur comparable à la force



(a) (b)

Fig. 4.22 – (a) Effet Janssen mesuré à la saturation de la force avec un élastique de diamètre 700 μm en fonction de la longueur d'interface disponible à l'apparition des rides L_r, pour les particules des lots n°1 (o), 2 (□), 3 (◇), 4 (▽) et 5 (△). Les (x) représentent des mesures de force pour le lot n°3 réalisées avec un autre élastique de même diamètre, et le (+) une mesure avec un élastique de diamètre 400 μm. Le point rajouté pour $L_r = 0$ et la ligne en pointillés correspondent à la force de saturation au niveau de la barrière de compression. (b) Rapport des déflexions de l'élastique immobile en fond de cuve et d'un élastique fixé sur la barrière de compression. Les ajustements des deux courbes suivent une loi d'équation $y = a\exp(-x/b)$ avec b fixé par la figure (a) dans la figure (b).

capillaire (paragraphe 4.2.1.1).

Cette pression de surface en fond de cuve a été comparée à celle mesurée au niveau de la barrière de compression (figure 4.18(b)). Comme la calibration de l'élastique du fond de la cuve utilisé lors de ces expériences manque de précision, seules les déflexions δ seront présentées pour les résultats suivants. Ainsi, le rapport $\delta_{\text{fond}}/\delta_{\text{barrière}}$ n'a pas de sens quantitatif, et nous nous limiterons à en étudier les variations qui sont proportionnelles au rapport des pressions de surface $\Pi_{\text{fond}}/\Pi_{\text{barrière}}$. Cette mesure montre que la décroissance de la force avec la surface des particules déposées est bien une propriété du fond de la cuve (figure 4.22(b)).

Cette variation de la force avec la quantité de particules située entre la barrière et la mesure de force a déjà été observée par Cicuta et Vella (2009) qui l'ont expliquée en prenant en compte la friction sur les bords de la cuve appelé effet Janssen.

Pour le matériau granulaire 3D, la pression qui s'exerce sur le fond d'une colonne remplie de grains augmente avec la masse ajoutée, jusqu'à atteindre une saturation (Andreotti *et al.*, 2011). Dans le cas du granulaire 2D, l'interface est rectangulaire, de largeur L_1, recouverte d'un milieu granulaire, et la propagation de la pression de surface est estimée en faisant 3 hypothèses représentées figure 4.23 :

- La pression de surface suivant x, notée π_x, est uniforme suivant y pour une coordonnée x fixée,
- La friction à la paroi, notée τ, est mobilisée, elle s'oppose au glissement des grains suivant x, et est proportionnelle à la pression de surface suivant y notée π_y avec un facteur μ qui est le coefficient de friction,
- Les pressions de surface suivant x et y ont un facteur de proportionnalité K dans tout le milieu granulaire.

L'équilibre des forces qui s'appliquent sur une tranche de largeur dx s'écrit donc :

$$L_1(\pi_x(x) - \pi_x(x + dx)) - 2dx\tau = 0 \tag{4.25}$$

L'intégration de cette équation permet d'obtenir la relation suivante entre les pressions de surface aux deux extrémités de la cuve :

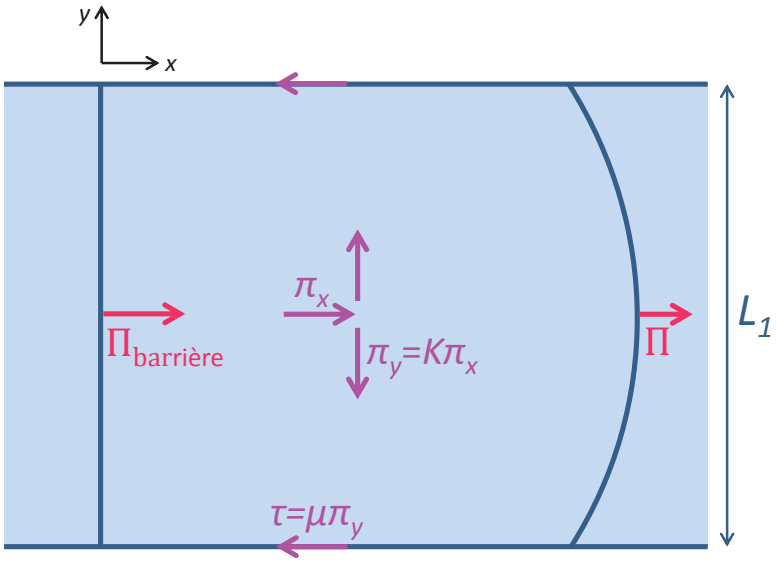


Fig. 4.23 – Modèle de Janssen pour la propagation de la pression de surface en 2D.

$$\Pi(L_c) = \Pi_{\text{barrière}} \exp\left(-L_c/\Lambda\right) \qquad \text{avec} \qquad \Lambda = \frac{L_1}{2\mu K} \tag{4.26}$$

Les données sont ajustées par cette loi sur les figures 4.22(a) et 4.22(b), avec $\Pi(L_c)$ mesurée au fond de la cuve, ce qui donne une bonne corrélation. L'atténuation obtenue a lieu sur une longueur caractéristique Λ de 19.6 cm, ce qui est plus grand que la largueur de la cuve ($L_1 = 6$cm). De plus, la pression de surface appliquée $\Pi^{\text{fit}}_{\text{barrière}}$ donnée par l'ajustement vaut 82 mN/m. Ce résultat est en très bon accord avec la pression de surface mesurée au niveau de la barrière présentée dans le paragraphe précédent (figure 4.20(d)), qui correspond à la pression maximale que peut supporter le radeau avant de former des plis. La mesure expérimentale de la pression au niveau de la barrière a donc été ajoutée à la courbe de décroissance de la force par effet Janssen pour une longueur de cuve égale à zéro.

L'effet Janssen permet également d'expliquer la présence localisée des rides près de la barrière de compression. En effet, elles apparaissent pour $\Pi^r_{\text{barrière}} \sim 66$mN/m. Cela correspond en fait à la pression de surface qu'il faut appliquer pour que l'interface flambe. Ainsi, tant que $\Pi(x) > \Pi^r_{\text{barrière}}$, les rides sont présentes à l'interfaces, et elles disparaissent pour $\Pi(x_r) = \Pi^r_{\text{barrière}}$. L'ajustement précédent permet de calculer cette longueur critique x_r, qui vaut 4.3 cm, et comprend entre une dizaine et une quarantaine de rides selon la taille des billes. Ceci est de nouveau du même ordre de grandeur que l'observation expérimentale. Sachant que la longueur d'atténuation de la pression de surface Λ varie linéairement avec la largeur de la cuve, comme cela a été observé par Cicuta et Vella (2009), il serait possible de contrôler le nombre de rides dans une cuve en variant sa largeur. Une expérience a d'ailleurs été réalisée pour une cuve de largeur 12 cm, et montre que les rides sont visibles sur une longueur de cuve supérieure à 6 cm (figure 4.24).

Les mesures montrent également que l'effet Janssen est indépendant de la taille des billes pour les lots 1 à 4, comme attendu pour un granulaire 3D (Qadir *et al.*, 2010; Cambau *et al.*, 2013). En effet, la pression au fond de la cuve ne dépend que du paramètre μK. Le coefficient μ correspond au coefficient de friction solide, qui est indépendant de la taille de l'objet considéré,

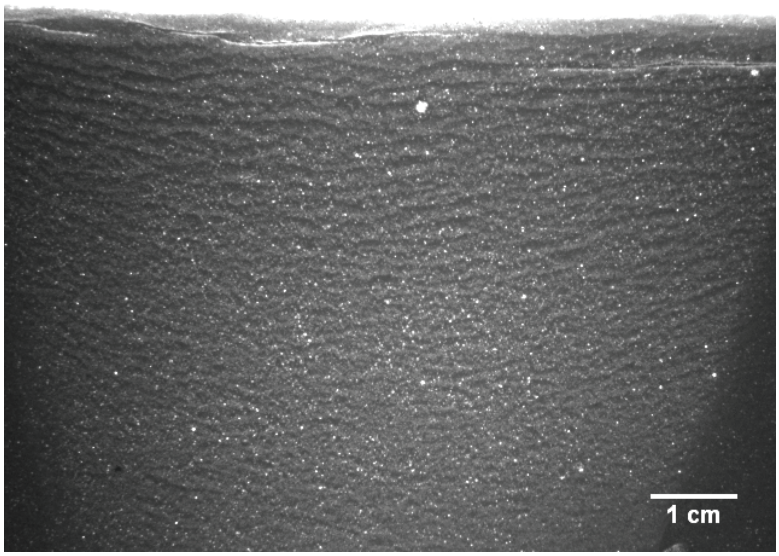


Fig. 4.24 – Observation de rides dans une cuve de largeur 12 cm.

ce qui a été représenté par différents modèles de friction plastiques ou élastiques (Baumberger et Caroli, 2006). Par ailleurs, le coefficient K dépend du coefficient de Poisson en 2D, en considérant un modèle d'élasticité (Ovarlez *et al.*, 2003), et est donc constant pour des lots ayant des distributions de tailles comparables.

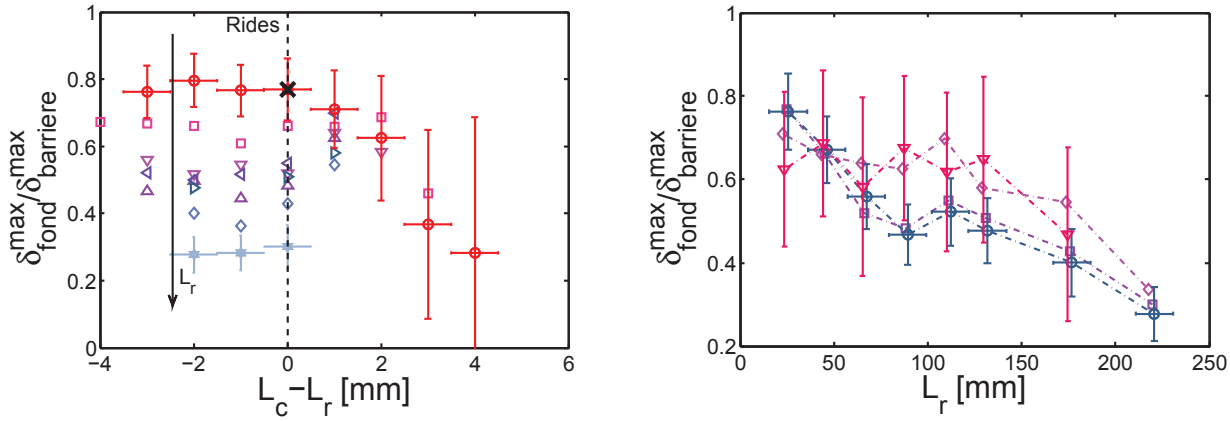
L'origine microscopique de ces deux grandeurs (μ et K) reste mal comprise. En étudiant la transmission de la force de part et d'autre du matériau, à l'aide des deux élastiques, nous identifions le rôle de différents paramètres.

(b) Transmission de la force

(b.i) Entre la cuve et le matériau granulaire

L'expérience réalisée avec un élastique de chaque côté de la cuve a aussi l'intérêt de donner des informations sur le radeau entre son état non contraint et son état compact. En particulier, pendant une compression, le rapport des forces aux deux extrémités de la cuve devient constant bien avant l'apparition des rides (figure 4.25(a)), alors que la force à une extrémité varie quand les rides deviennent visibles. La comparaison des figures 4.25(a) et 4.20(d) montre donc que la pression de surface augmente simultanément aux deux extrémités de la cuve.

La propagation de la contrainte doit dépendre de la longueur du contact de l'interface avec la paroi. Cependant, comme représenté sur le schéma 4.19, cette longueur est différente de L_c, puisqu'elle est la même juste avant le seuil de flambage et lorsqu'il y a des rides voire des plis. Ainsi, il semble intéressant de déterminer si l'effet Janssen dépend réellement de la longueur de contact égale à L_r ou bien de la longueur de la cuve L_c. Cependant, ce deuxième cas n'est pas très en accord avec le plateau atteint en pression à grande compression (figure 4.25(a)). De même, la déflexion au fond de la cuve normalisée par la déflexion à la barrière devrait augmenter



(a) (b)

Fig. 4.25 – (a) Rapport des déflexions des élastiques situés en fond de cuve et sur la barrière de compression, en fonction de la compression. Les longueurs de cuve L_r correspondant aux différentes données sont 23.6 (o), 44.2 (□), 65.3 (▽), 87.4 (△), 110.1 (◁), 129.8 (▷), 174.7 (◇) et 218.7 mm (*). (b) Rapport des déflexions entre le fond de la cuve et la barrière de compression en fonction de la longueur de cuve à laquelle apparaissent les rides L_r pour différentes compacités. Les valeurs de $L_c - L_r$ choisies sont 0 (□), 1 (◇) et 2 mm (▽), ainsi que la saturation de la force (o).

de 0.04 lors de la compression pour les (o) rouges. Ceci est du même ordre de grandeur que la barre d'erreur, mais une telle tendance n'est pas observée. La longueur curviligne du contact entre l'interface et la cuve est donc la longueur à prendre en compte pour l'effet Janssen.

(b.ii) Au sein du granulaire

Dans l'analyse précédente, l'effet Janssen est supposé constant pendant la compression du radeau. Cependant, avant que l'arrangement entre les billes ne soit compact, la friction entre les billes, le nombre de coordination des billes, et le nombre de billes en contact avec la paroi peuvent être supposés inférieurs au cas du radeau compact. Ainsi, on peut imaginer que l'atténuation est plus faible, à travers K, de façon analogue à la décroissance de la masse apparente des granulaires 3D quand la fraction volumique augmente (Vanel et Clement, 1999; Ovarlez *et al.*, 2003).

La figure 4.25(b) représente le rapport des déflexions aux deux extrémités de la cuve, pour différentes compressions du radeau, c'est-à-dire différents $L_c - L_r$, en fonction de la longueur à laquelle apparaissent les rides, c'est-à-dire de la quantité de particules dans la cuve. Il s'agit donc d'étudier l'effet de la fraction surfacique ϕ_s sur l'effet Janssen. Les mesures obtenues à la saturation de la force et à l'apparition des rides se superposent. La décroissance pour les compactions ou fractions surfaciques les plus faibles sont plus lentes, ce qui est en accord avec les résultats obtenus pour les granulaires 3D (Vanel et Clement, 1999; Ovarlez *et al.*, 2003). Il faut cependant noter l'importante erreur de mesure dans le cas des faibles déflexions de l'élastique.

(c) Mélanges bidisperses

Des mesures de force ont également été réalisées pour des mélanges de billes polydisperses. Le mélange bidisperse n°5 a été testé pour des fractions en grosses billes Φ_b de 20% et 80%. La pression de surface au niveau de la barrière de compression est comparable à celle des lots monodisperses, ce qui est cohérent avec une étude précédente (Monteux *et al.*, 2007a). Par ailleurs, la figure 4.26 montre que l'atténuation en fond de cuve est du même ordre de grandeur que l'atténuation des lots monodisperses.

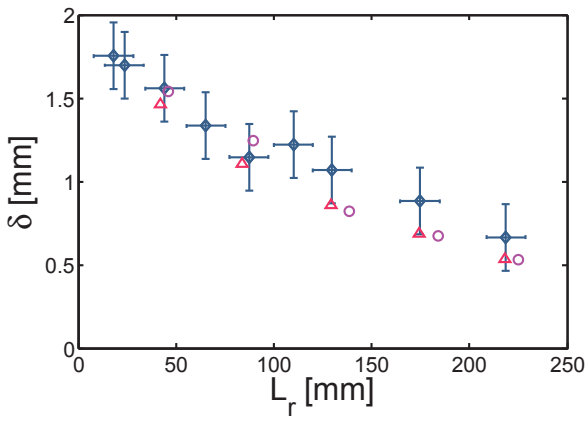


Fig. 4.26 – Mesure de l'effet Janssen en déflexion pour des billes du lot n°3 (◇), et deux mélanges bidisperses n°5 pour des fractions en grosses billes Φ_b de 40% (o) et 80% (△).

Ce résultat est inattendu, puisque que les mélanges bidisperses ont une densité plus élevée, ce qui doit conduire à une augmentation du paramètre μK et donc une diminution de la longueur caractéristique et de la masse apparente (Vanel et Clement, 1999; Ovarlez *et al.*, 2003). Ceci est ainsi en contradiction avec une mesure en 3D de l'augmentation de la masse apparente mesurée au fond d'un silo pour des mélanges bidisperses (Chand *et al.*, 2014). Les auteurs expliquent ce phénomène par le réseau de chaînes de forces se développant principalement à travers les grosses particules (Voivret *et al.*, 2009). Cependant, leur protocole expérimental est très différent du nôtre. En particulier, le granulaire est formé par l'insertion de petites billes dans un réseau existant de grosses billes. La polydispersité est donc supérieure à notre cas, la transmission des forces dans le réseau étant également différente, ainsi que la coordination entre les particules.

On peut supposer que nos conditions expérimentales se situent dans un intermédiaire entre l'effet de fraction surfacique observé pour des particules monodisperses, et la modification des chaînes de force par la bidispersité. Il serait donc intéressant de faire la mesure pour d'autres polydispersités, et dans la zone de transition de la longueur d'onde, qui correspond probablement à des fractions où les deux tailles de billes sont en compétition pour former des réseaux de forces.

Le comportement mécanique du radeau de particules est donc principalement contrôlé par l'aspect granulaire de l'interface, que ce soit par l'énergie d'adsorption des particules à l'interface ou par le frottement des grains entre eux ou avec la cuve. Dans le but d'étudier plus précisément l'effet des interactions entre les grains, nous allons étudier ce qui se passe lorsque les particules sont reliées par des ponts liquides reliant les particules, appelés ponts capillaires.

4.3 Granulaires humides 2D

Lorsque du liquide est ajouté dans un granulaire, même en très petite quantité, son comportement est modifié. Il est par exemple facile de construire des châteaux de sable, ce qui n'est possible que grâce à la présence d'eau. Ce phénomène a d'abord été étudié par l'angle de repos d'un tas de sable, qui est déterminé par les forces de friction présentes dans le granulaire sec. En présence d'une faible quantité de liquide, cet angle augmente, ce qui montre que le milieu résiste mieux aux forces gravitaires (Hornbaker *et al.*, 1997). De plus, lorsqu'un granulaire sec est placé dans une atmosphère humide, un vieillissement est observé à travers la modification de ses propriétés mécaniques. Ceci qui est dû à la condensation capillaire, qui entraîne l'augmentation de la quantité d'eau présente (Bocquet *et al.*, 1998). Dans les deux cas, le granulaire est rendu cohésif par des forces attractives entre les particules, provenant de la présence de ponts capillaires.

Le travail présenté dans ce paragraphe a été en partie réalisé au cours du stage de M1 de Pierre-Alain Desix au laboratoire. Ici, nous utilisons cette propriété particulière des granulaires humides pour modifier les interactions entre les particules déposées à la surface de l'eau, et donc modifier les propriétés du radeau de particules. Celui-ci peut alors avoir un comportement de flambage ou de fracturation, que nous allons étudier en faisant varier la quantité de liquide présente dans les ponts capillaires.

4.3.1 Expérience

4.3.1.1 Construction du radeau

Afin d'étudier un radeau de particules reliées par des ponts capillaires, une méthode similaire à celle Huang *et al.* (2012) a été développée. Les particules sont déposées en monocouche à la

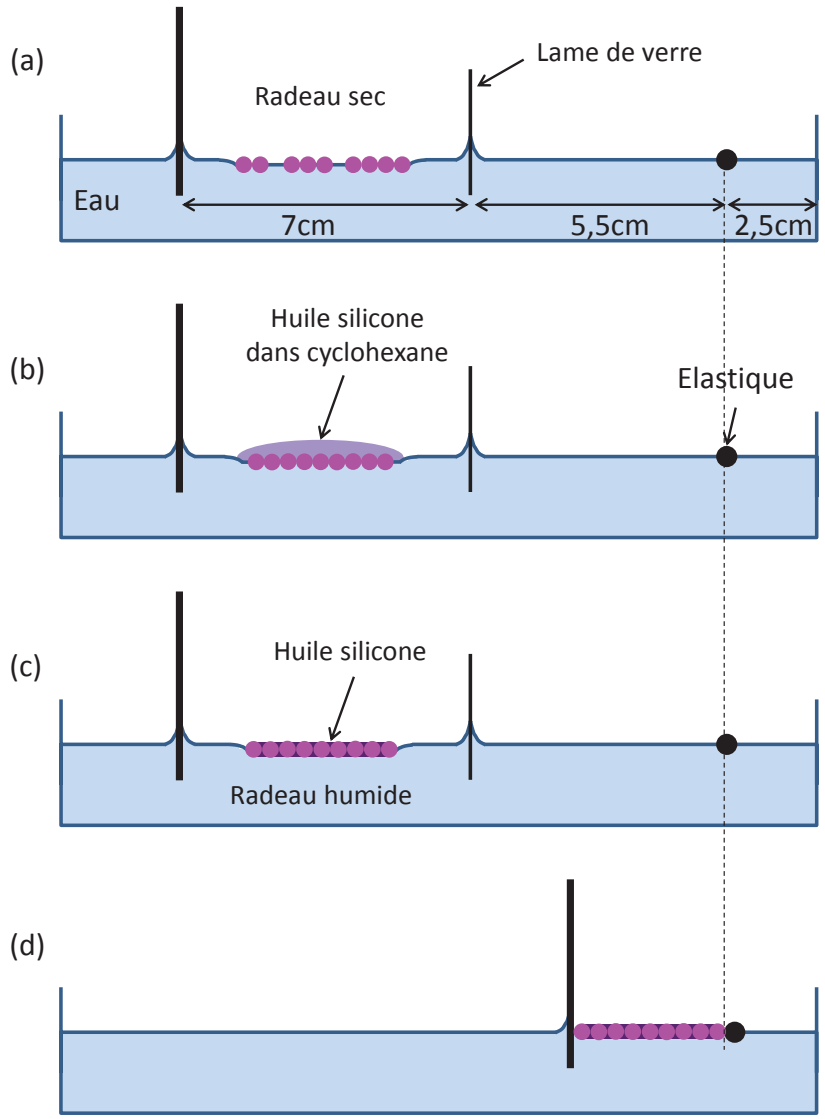


Fig. 4.27 – Préparation du radeau : monocouche déposée entre des lames de verre et la barrière de compression (a), monocouche recouverte par une lentille de cyclohexane contenant de l'huile silicone (b), radeau humide dans lequel les particules sont reliées par des ponts capillaires (c) et compression du radeau obtenu (d).

surface de l'eau, comme dans le paragraphe précédent (paragraphe 4.2). Les particules du lot N°3 ($D = 128 \pm 8\,\mu$m) seront toujours celles utilisées. Des lames de verre sont fixées sur les bords de la cuve, et une lame est placée parallèlement à l'élastique et à la barrière, entre les deux (figure 4.27(a)). Les bords en verre et la barrière métallique ont des propriétés mouillantes, qui permettent la présence de ménisques remontant sur ces surfaces. Le radeau est créé entre ces 4 bords, sur une interface de taille 5.8x7 cm. Comme les particules sont légèrement pesantes, elles sont repoussées des parois par des interactions capillaires (paragraphe 4.1.4).

Les particules sont ensuite recouvertes en déposant goutte à goutte 5 mL d'une solution d'huile silicone dans du cyclohexane à une concentration volumique inférieure à 0.7‰, non miscible avec l'eau (figure 4.27(b)). Une lentille de cyclohexane est alors formée à la surface de l'eau : elle est circulaire, et ne touche pas les bords de la cuve grâce à la présence de surfaces mouillantes. Le cyclohexane s'évapore en environ 30 min, laissant l'huile silicone former des ponts capillaires entre les particules (figure 4.27(c)). Ainsi, le radeau de particules formé est

quasiment circulaire, et constitue un granulaire humide 2D. La lame de verre, confinant les particules et le cyclohexane loin de l'élastique, est alors enlevée délicatement, et le radeau est comprimé à l'aide de la barrière métallique (figure 4.27(d)).

La figure 4.28(a) montre un exemple de radeau obtenu, confiné entre la barrière de compression et l'élastique. Grâce à des observations à la binoculaire, un radeau obtenu sans huile en solution (figure 4.28(b)) est distingué du radeau obtenu en présence d'huile (figure 4.28(c)). En effet, des ponts capillaires, absents sur la figure 4.28(b), sont visualisés sur la figure 4.28(c).

La quantité d'huile déposée à la surface de l'eau est variée en modifiant sa concentration dans la solution de cyclohexane. Elle se traduit par le paramètre W, défini par la relation suivante :

$$W = \frac{V_h}{V_p} \tag{4.27}$$

où V_h est le volume d'huile présent dans les 5 mL de cyclohexane déposés sur les billes, et $V_p = m/\rho$ le volume total des particules présentes à l'interface, avec m la masse déposée et ρ la masse volumique du verre ($\rho \sim 2500\,\mathrm{kg{\cdot}m^{-3}}$).

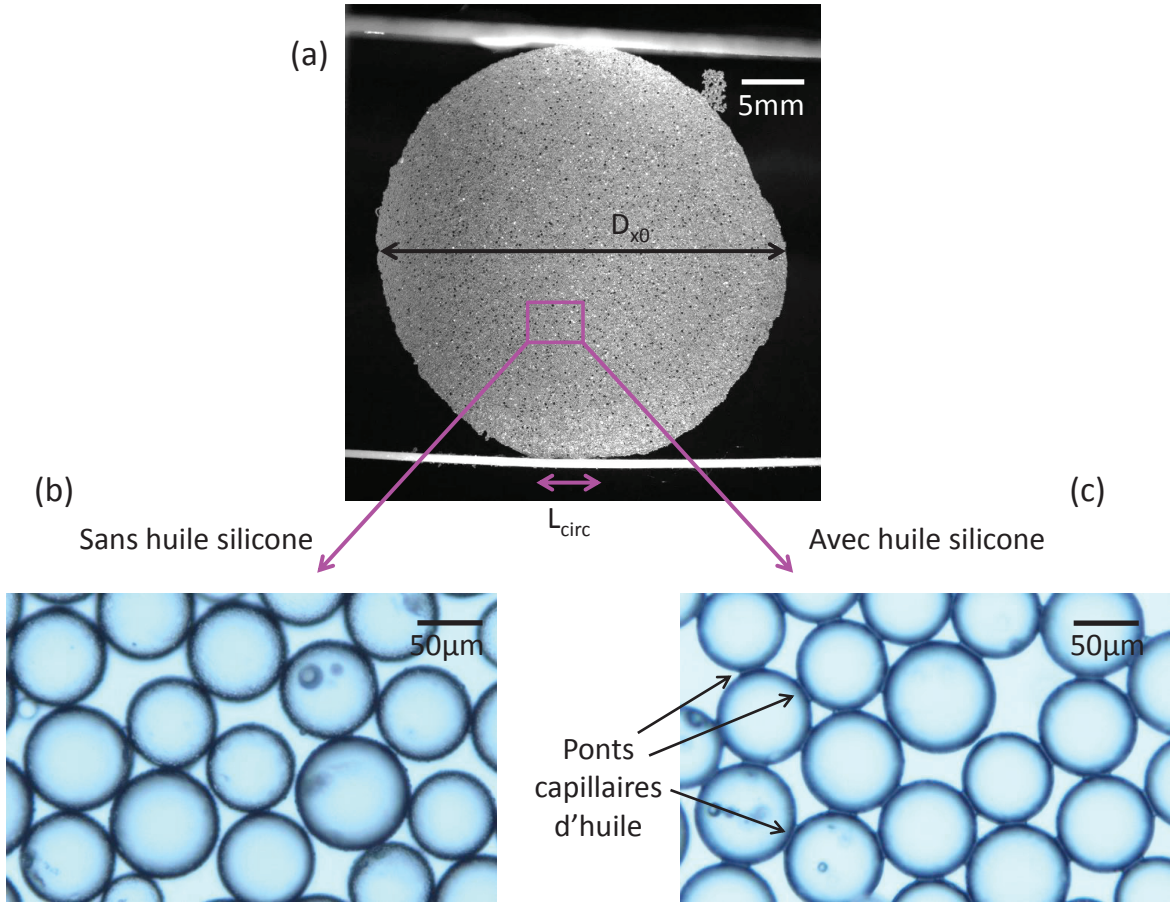
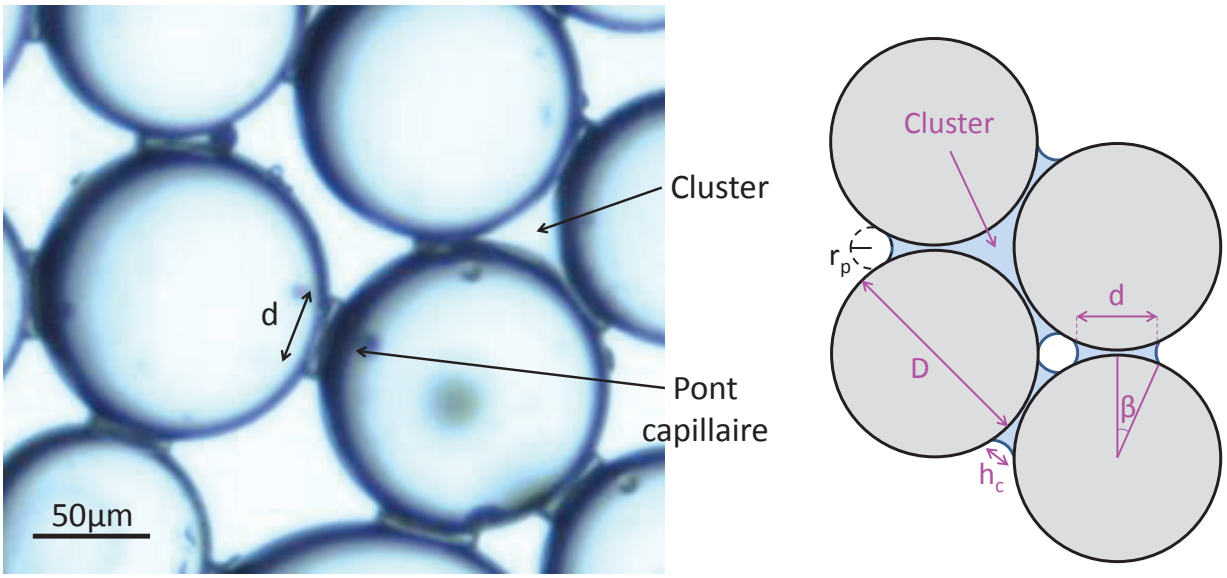


Fig. 4.28 – Photo du radeau circulaire (a), grossissement sur les particules lorsque la solution de cyclohexane est déposée pure (b) et lorsqu'elle contient de l'huile silicone (c).



(a) (b)

Fig. 4.29 – Photo prise pour W =1.5% (a) et schéma (b) des particules en présence d'huile. Des ponts capillaires uniques de diamètre d peuvent être distingués de "clusters" d'huile, ici en contact avec $N_{\text{cluster}} = 3$ particules.

4.3.1.2 Répartition de l'huile déposée

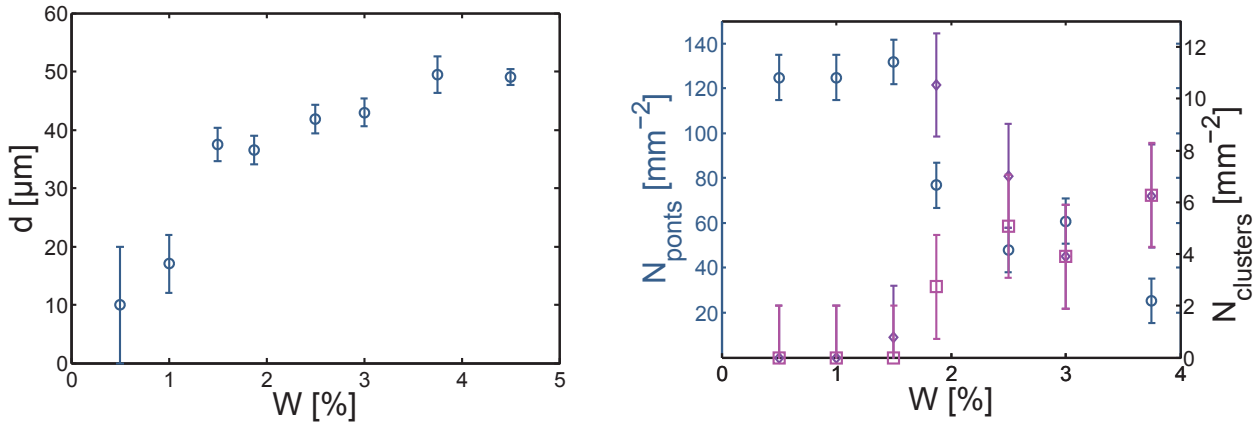
(a) Méthode d'observation

Afin de caractériser la distribution de l'huile dans le radeau de particules, l'arrangement entre les billes est observé à la binoculaire pour différentes valeurs du paramètre W. Les ponts capillaires sont alors visualisés, ce qui permet de déterminer leur géométrie. Pour cela, le radeau a été créé dans un petit cristallisoir, et nous avons attendu que le cyclohexane et l'eau se soient évaporés. Cette méthode permet de s'affranchir des mouvements de l'interface liquide/gaz, et donc d'obtenir des images nettes.

(b) Entre les grains

L'observation de la répartition de l'huile entre les particules permet de distinguer des ponts capillaires uniques situés entre deux particules et des "clusters" pour lesquels l'interstice entre 3 particules est également rempli d'huile (figure 4.29(a) et (b)). Le diamètre d d'un pont capillaire en contact avec 2 particules est mesuré et représenté sur la figure 4.30(a) pour différentes fractions en huile. Il augmente pour les faibles W, puis semble se stabiliser vers une valeur de 45±5 μm pour $W > 2\%$. En effet, lorsque d est supérieur à une taille critique, deux ponts capillaires adjacents coalescent. Ce phénomène a lieu lorsque l'angle β vaut $\pi/6$ (notations sur le schéma 4.29(b)), ce qui correspond à un diamètre de pont d mesuré de 65±2 μm. Si l'on suppose que le mouillage de l'huile sur les particules est total, deux ponts peuvent entrer en contact pour des diamètres mesurés légèrement inférieurs. La valeur théorique de coalescence des ponts est donc en bon accord avec le diamètre maximal mesuré.

Lorsque deux ponts uniques coalescent, le volume se répartit sous forme d'un "cluster", qui est en contact avec au moins 3 billes. Le nombre de clusters est noté N_{cluster}. Il peuvent toucher 3 particules, comme représenté sur les figures 4.29(a) et (b), ou plus. La figure 4.30(b) montre



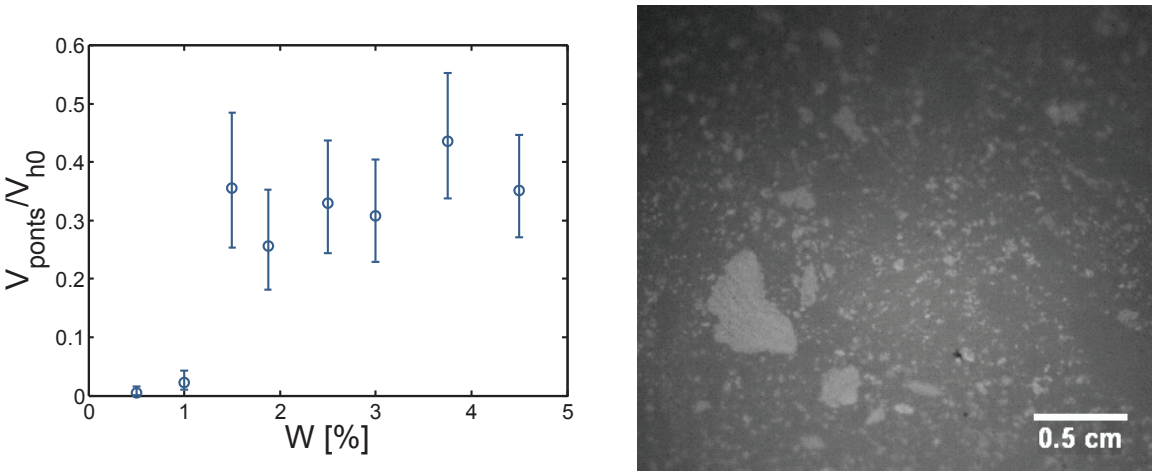
(a) (b)

Fig. 4.30 – (a) Diamètre des ponts capillaires en fonction du paramètre W. (b) Nombre de ponts uniques (o, axe de gauche), nombre de clusters touchant 3 particules (◇, axe de droite) et nombre de clusters touchant au minimum 4 particules (□, axe de droite), par unité de surface.

le nombre de ponts uniques N_{ponts} (o), le nombre de clusters touchant 3 particules (◇), et le nombre de clusters touchant au minimum 4 particules (□), pour différentes fractions en huile. La transition à laquelle les ponts capillaires coalescent pour former quelques clusters se situe donc pour une valeur de W proche de 2%.

(c) À l'interface

Lorsque le cyclohexane s'évapore, l'huile peut se répartir entre les particules sous forme de ponts capillaires ou de clusters. Elle peut aussi se répartir en dehors du radeau à la surface de l'eau. Afin de savoir comment l'huile se comporte dans notre montage expérimental, le volume déposé est comparé au volume mesuré dans les ponts capillaires. Le volume d'un pont capillaire



(a) (b)

Fig. 4.31 – (a) Proportion du volume d'huile réellement présent dans les ponts capillaires par rapport au volume ajouté, en fonction de W. (b) Photo de l'huile présente à la surface de l'eau.

$V_{1\text{pont}}$ est supposé être celui d'un cylindre auquel sont soustraites deux calottes sphériques, et vaut :

$$V_{1\text{pont}} = \frac{\pi D}{4}\left(1-\sqrt{1-\left(\frac{d}{D}\right)^2}\right)\left[d^2-\frac{1}{3}D^2\left(1-\sqrt{1-\left(\frac{d}{D}\right)^2}\right)\left(2+\sqrt{1-\left(\frac{d}{D}\right)^2}\right)\right] \quad (4.28)$$

Afin d'estimer le volume total d'huile dans le radeau, on suppose que chaque particule a 4 voisines, car l'arrangement est désordonné (Voivret *et al.*, 2007). Comme chaque pont capillaire touche deux particules, il y a en moyenne deux fois plus de ponts capillaires que de billes. Le nombre de ponts capillaires N_{ponts} peut donc être estimé par :

$$N_{\text{ponts}} = 2\frac{0.84 D_{\text{x0}}^2}{D^2} \quad (4.29)$$

Où 0.84 représente la fraction surfacique d'un granulaire 2D désordonné, et D_{x0} le diamètre du radeau formé (figure 4.28(a)). Ainsi, le volume d'huile dans le radeau est estimé par $V_{\text{ponts}} = N_{\text{ponts}} V_{1\text{pont}}$. Il est normalisé par le volume d'huile déposé à la surface, et représenté sur la figure 4.31(a). Pour les faibles valeurs de W une très faible fraction de l'huile déposée se retrouve dans les ponts capillaires. Pour $W > 1.5\%$, le volume d'huile présent dans le radeau est de l'ordre de 40%. Cependant, le volume des clusters est négligé dans ce calcul, et la fraction d'huile réellement déposée dans le radeau augmente avec W. Ainsi, une proportion importante de l'huile se situe à la surface de l'eau, autour du radeau, et elle peut être observée (figure 4.31(b)). Même si la tension de surface mesurée est proche de celle de l'eau, on peut supposer que la pression de surface est plus grande que celle d'une interface pure. Cependant, une mesure réalisée avec l'élastique, en l'absence de particules, montre que la pression de surface reste nulle, car l'huile peut s'homogénéiser sur toute la cuve en passant par les bords de la barrière.

Le radeau est maintenant caractérisé, ce qui va nous permettre d'étudier son comportement lors d'une compression.

4.3.1.3 Observation des différents comportements

(a) Radeau sec

Dans le cas où le radeau est préparé avec une solution de cyclohexane pur, il ne comporte pas de ponts capillaires. Le radeau peut alors développer des lignes de fractures, mais également des zones d'écoulement. La monocouche de particules se dilate, et perd sa forme circulaire pour devenir elliptique (figure 4.33(a)). Lorsque le radeau touche un bord de la cuve, des rides se forment, de façon identique à ce qui est présenté dans le paragraphe précédent (paragraphe 4.2).

Afin de décrire plus précisément le comportement d'écoulement du radeau, un traitement de corrélation d'images est réalisé entre deux avancées successives de la barrière d'environ 0.5 mm. Un exemple de résultat est représenté sur la figure 4.32 avec le déplacement suivant x (a) et suivant y (b). Le radeau se divise donc en 4 arcs de cercle. La zone en contact avec l'élastique reste immobile, tandis que celle en contact avec la plaque est entraînée par la compression. Quant aux deux arcs de cercle qui ne sont en contact avec aucun solide, ils s'éloignent l'un de l'autre. Deux bandes de cisaillement sont donc présentes dans le granulaire 2D. Elles forment un "X", et ont une largueur qui augmente avec la compression jusqu'à 5 mm. Ces bandes de

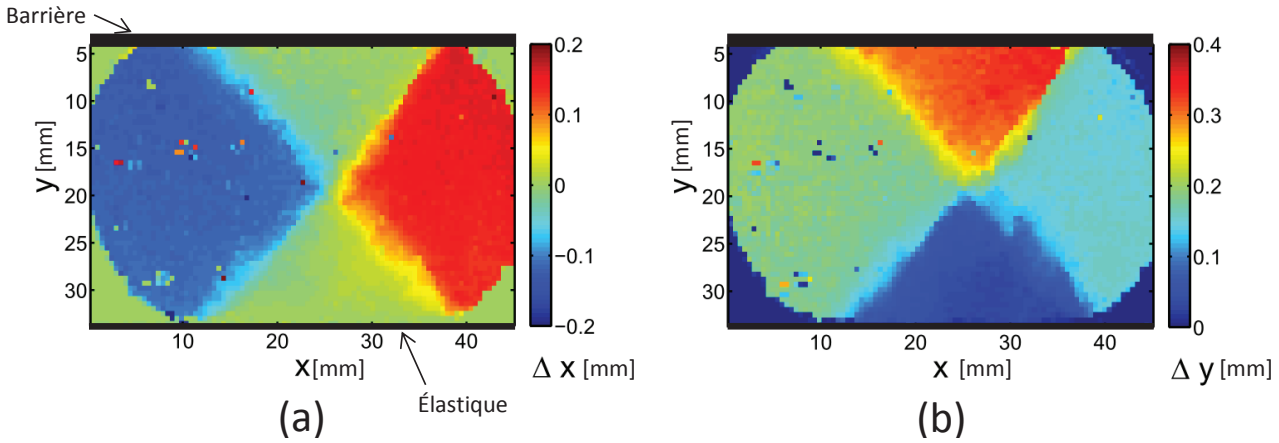


Fig. 4.32 – Champ de déformations dans un radeau ne comportant pas d'huile, suivant x (a) et y (b), pour une avancée la barrière de 0.5±0.05 mm, alors que le radeau a déjà subi une déformation de 10%.

cisaillement suggèrent une faible cohésion du radeau malgré l'absence d'huile, mais ne seront pas étudiées en détails.

(b) Radeau humide

Lors de la compression du radeau humide pour lequel une solution d'huile dans du cyclohexane a été déposée, deux comportements peuvent être observés :

- Flambage : la compression peut entraîner un comportement de flambage (figure 4.33(b)). Des rides apparaissent à la surface, d'abord au niveau de la barrière où les contraintes de compression sont les plus élevées, puis dans tout le granulaire. Celui-ci adopte alors une géométrie tridimensionnelle, comme dans le paragraphe précédent. La déformation latérale du radeau, mesurée par le paramètre $\Delta D_x/D_x$, est inférieure à 5%. Lors de la décompression de l'interface ridée, des fractures peuvent apparaître. Cependant, dans certains cas, la monocouche de particules reste intacte après la décompression.
- Fracturation : il peut également se produire une fracturation du radeau (figure 4.33(c)). Dans ce cas, la fracture est parfois nettement mise en évidence par la séparation de deux blocs, mais ce n'est pas systématique. Dans ce cas, la déformation latérale du radeau juste avant l'apparition de la fracture est inférieure à 1%. La fracture se développe le plus souvent suivant la diagonale du radeau, comme représenté sur la figure 4.33(c). Cependant, même si elle semble toujours passer par le centre du cercle, elle peut prendre diverses formes : elle est parfois perpendiculaire à la barrière et à l'élastique, avec des embranchements qui entraîne la création de trois ou plus de blocs. Ceci peut provenir de la forme du radeau, qui peut être circulaire ou elliptique d'une fois à l'autre. Si la compression du radeau est poursuivie après cette première fracturation, il peut de nouveau se fracturer, jusqu'à ce que la monocouche de particules adopte un comportement de flambage.

Alors que l'écoulement correspond au cas des granulaires secs, le choix du système à adopter un comportement de flambage ou de fracturation reste encore incompris car ils sont observés dans les mêmes conditions. De plus, le système peut avoir un comportement intermédiaire entre les deux régimes. En effet, dans le cas où les fractures n'apparaissent qu'à la décompression, on peut supposer qu'une ligne de fragilisation apparaît au début de la compression, sans qu'elle ne soit mise en évidence par une rupture du radeau. Ce comportement de flambage pourrait donc simplement s'expliquer par une difficulté à visualiser la fracture.

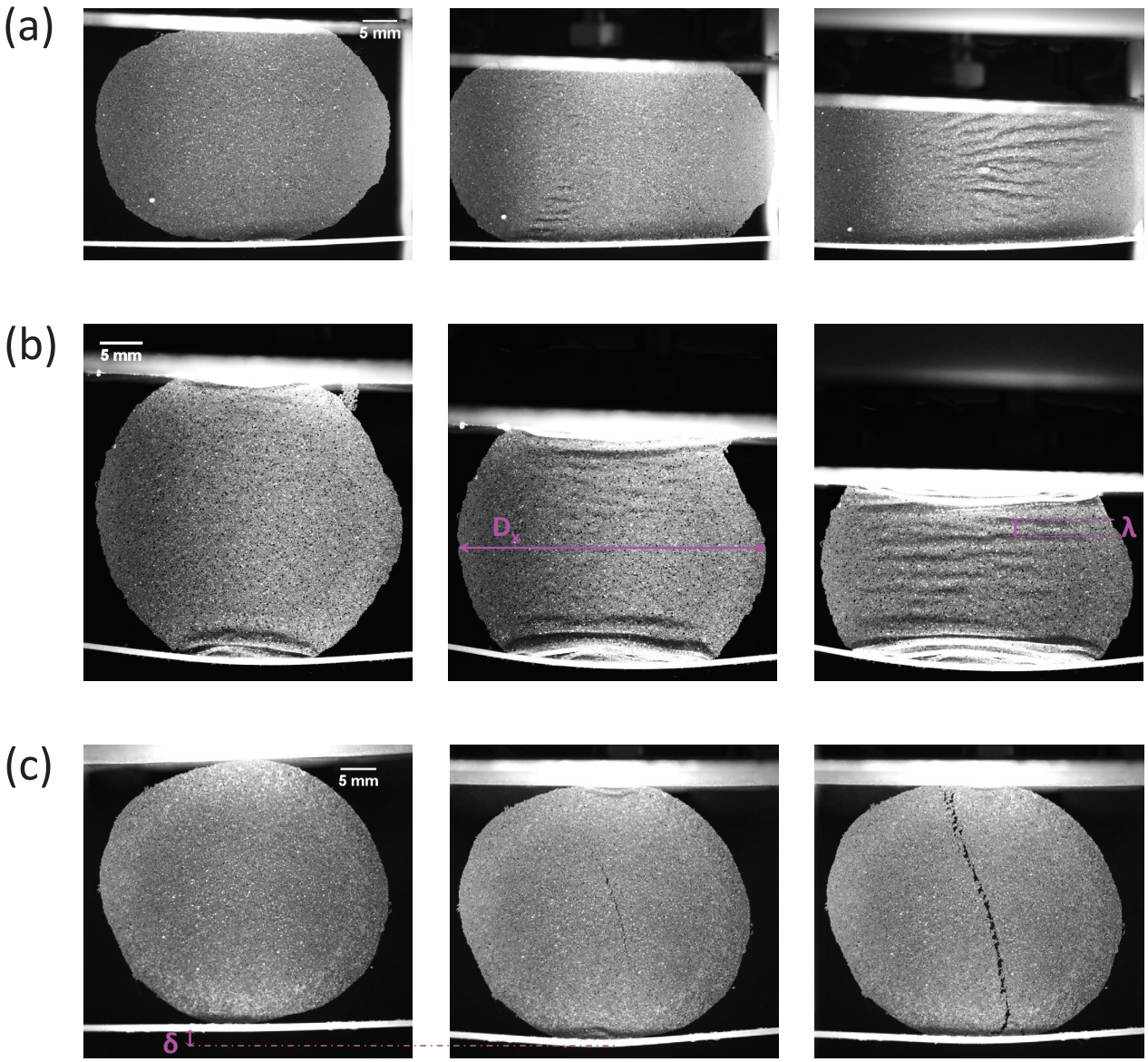


Fig. 4.33 – (a) Déformation d'un radeau ne comportant pas d'huile, avec un mouvement de la barrière de 6 mm entre chaque image. (b) Flambage d'un radeau tel que W =2.5%. Entre chaque image, la barrière est avancée de 6 mm. (c) Fracturation d'un radeau ($W = 2.75\%$) avec le radeau au repos (à gauche), fracturé (au milieu) et après séparation en deux blocs (à droite).

Dans les cas où le radeau reste intact après la décompression, il ne semble n'y avoir aucune zone de fragilisation entre les particules. Comme une fracture se propage toujours à partir d'une zone de défauts, on peut supposer que l'arrangement des particules, aléatoire, rend le granulaire plus cohésif.

Une deuxième hypothèse pour expliquer ces deux mécanismes serait la présence d'huile à la surface de l'eau, en dehors du radeau. En effet, si la quantité d'huile augmente, on peut supposer que la pression de surface de l'eau augmente également, et le radeau pourrait alors être soumis à une compression. Cette hypothèse est justifiée par un mouvement du radeau vers un bord latéral de la cuve, lorsque la barrière est avancée pour confiner le radeau entre l'élastique et la plaque métallique. La variabilité entre les différentes mesures obtenues pour une même fraction liquide pourrait donc provenir de la difficulté à nettoyer la cuve, en particulier à l'endroit où

les plaques de verre sont insérées.

Enfin, lorsqu'une fracture est visible, les vidéos obtenues à la caméra rapide montrent la propagation d'une onde capillaire au moment où la vis est avancée. Les deux phénomènes étant liés, il est difficile de conclure sur l'origine de la fracture. Cette perturbation pourrait aussi être à l'origine de ces deux comportements.

4.3.1.4 Mesure de la pression de surface

Comme dans la partie 4.2, un élastique placé au fond de la cuve est utilisé pour mesurer la force linéique. Il est fabriqué de façon identique, mais peut se détendre au cours des expériences. Ce phénomène provient de l'interaction entre l'huile silicone et la résine polymère, modifiant la longueur de l'élastique ainsi que son module d'Young. Il est donc nécessaire de vérifier la validité de la calibration effectuée entre chaque préparation de radeau. Lorsque l'élastique reste plongé dans l'huile une journée, sa longueur atteint une saturation, et ses propriétés ne sont plus modifiées lors de compressions successives. Une partie des expériences sera donc réalisée avec un élastique "gorgé" d'huile. Notons que l'erreur de mesure est alors de 25%.

Par ailleurs, contrairement au cas du paragraphe précédent (paragraphe 4.2), un radeau circulaire est comprimé, et il n'est en contact qu'avec une faible portion de l'élastique (figure 4.28(a)). On suppose alors que la force linéique est constante sur tout l'élastique. Elle est notée Π_{circ}, s'exerce sur la longueur L_{circ}, et est estimée en faisant l'approximation que la force totale se répartit équitablement sur tout l'élastique : $\Pi_{\text{circ}} = \Pi_{\text{L1}} L_1 / L_{\text{circ}}$, avec Π_{L1} la force équivalente appliquée sur tout l'élastique, calculée par la formule 4.17.

Ainsi, sur chaque courbe, toutes les mesures seront obtenues avec un seul type d'élastique (huilé ou non huilé), et les variations représentées seront pertinentes. Cependant, les valeurs ne pourront pas être comparées quantitativement d'une courbe à l'autre, en raison des erreurs de mesure et de l'approximation réalisée pour le calcul de force.

Ainsi, les radeaux humides sont donc très différents du radeau sec, qui a plutôt un comportement liquide en raison des bandes de cisaillement, même s'il peut parfois se fracturer comme un solide.

4.3.2 Radeau sec *vs* radeau humide

Afin de comprendre la différence de comportement entre les radeaux sec et humides, il est nécessaire de présenter les propriétés des ponts capillaires, puis de décrire comment ils sont sollicités pendant l'expérience.

(a) Interaction entre les particules

Lorsque des ponts capillaires sont présents, il induisent deux contributions à la force attractive. La première est la force de tension de surface f_γ, qui s'écrit, projetée suivant la direction reliant le centre de deux particules :

$$f_\gamma \approx \pi \frac{d^2}{D} \gamma \tag{4.30}$$

La deuxième contribution, notée F_{cap}, provient de la courbure de l'interface, de rayon r_p, qui induit une dépression dans le liquide. Par la loi de Laplace :

$$F_{\text{cap}} \approx \pi \frac{d^2}{2} \frac{\gamma}{r_p} \tag{4.31}$$

En supposant $h_c << D$ (notations rappelées en figure 4.29(b)), un calcul géométrique permet d'obtenir la force capillaire pour les ponts représentés sur le schéma 4.29(b) :

$$F_{\text{cap}} \approx \pi \gamma D \tag{4.32}$$

Pour une tension de surface de $20\,\text{mN}\cdot\text{m}^{-1}$, un diamètre de particules de $130\,\mu$m et un diamètre maximal de ponts capillaires d de $50\,\mu$m, la force de tension de surface atteint des valeurs maximales de l'ordre de $1\,\mu$N. Cette valeur est à comparer avec la force capillaire, qui est constante, et est de l'ordre de $8\,\mu$N. Ainsi, la force de tension de surface est généralement négligée par rapport à la force capillaire.

Cependant, lorsque le volume d'huile est suffisamment faible, il s'insère dans la rugosité des billes (Halsey et Levine, 1998). Dans ce cas, la force d'interaction F_{cap} est modifiée, et vaut :

$$F_{\text{cap}} \sim \frac{\gamma V}{l_R^2} \tag{4.33}$$

où l_R est la taille caractéristique de la rugosité, perpendiculairement à la surface. Dans ce cas, la force capillaire n'est plus constante, mais augmente avec le volume des ponts. Ce régime ne peut pas avoir lieu pour $W > 1\%$, car les images obtenues à la binoculaire permettent d'observer de l'huile présente bien au-delà de la zone de contact entre les particules.

On s'attend donc à ce que le comportement mécanique du radeau soit différent entre le cas sec et le cas humide, ce qui correspond bien aux observations expérimentales présentées précédemment. Cependant cette description des ponts capillaires prédit un comportement identique quand la fraction en huile augmente au-dessus de 1% tant que les billes ne sont pas "inondées" par l'huile, ce que nous souhaitons vérifier.

(b) Sollicitation des ponts capillaires

La géométrie du radeau est ici circulaire et libre, ce qui est bien différent du paragraphe 4.2. Une compression du radeau selon une direction est alors associée à une traction dans la direction transverse. Ainsi, les ponts capillaires entre les grains ont tendance à être étirés pendant l'expérience. Dans le cas des radeaux secs, l'attraction entre les grain est faible, et le radeau est peu cohésif. Le radeau se déforme donc, et s'allonge dans le sens perpendiculaire à la compression.

Dans le cas du radeau humide, le coût énergétique lié au changement de voisin d'un grain est élevé (Strauch et Herminghaus, 2012). En effet, le réarrangement nécessite qu'un pont capillaire se casse à une distance critique donnée. Lorsque le grain se rapproche d'un nouveau voisin, la création d'un nouveau pont a lieu quand ils sont en contact. Le radeau ne peut donc pas se déformer selon un écoulement bidimensionnel des grains, comme dans le cas sec. Le radeau répond alors à la déformation imposée en sortant du plan de l'interface (flambage), ou en cassant des ponts capillaires définitivement (fracturation).

Les radeaux humides ont donc des propriétés semblables à des solides élastique (flambage) ou fragiles (fracturation) que nous allons étudier plus en détail dans la suite du chapitre.

4.3.3 Flambage du radeau

Si des rides apparaissent lors de la compression, elles sont visualisées à l'aide d'une lumière rasante, comme dans le paragraphe précédent (paragraphe 4.2).

4.3.3.1 Longueur d'onde

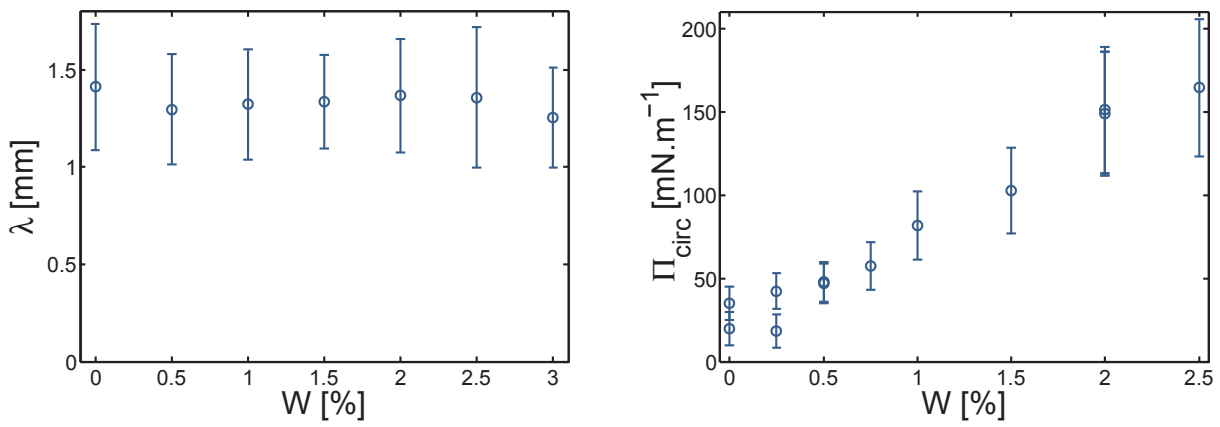
Comme dans le paragraphe 4.2, la longueur d'onde des rides est mesurée pour les différentes fractions en huile. De nouveau, elle ne varie pas pendant la compression, car des plis se forment près de l'élastique et de la barrière. Elle ne varie pas non plus avec la fraction en huile (figure 4.34(a)). Le module de rigidité de courbure du matériau n'est donc pas modifié par la présence de ponts capillaires.

Lorsque la courbure se crée, les grains bougent les uns par rapport aux autres. Le coefficient de frottement entre les particules n'est pas modifié par la présence d'huile. De plus, on peut supposer que les ponts capillaires restent intacts lorsque la surface se courbe. Comme l'énergie interfaciale des particules est la même avec et sans huile, le modèle énergétique local (paragraphe 4.2.2.2(b)) semble en accord avec ce résultat (paragraphe 4.2.2.2(b)), contrairement aux observations faites avec les mélanges bidisperses (paragraphe 4.2.3.2).

4.3.3.2 Seuil de flambage

À la différence des résultats obtenus sur la longueur d'onde, la pression de surface dans le radeau au moment où les rides apparaissent augmente continûment avec le paramètre W (figure 4.34(b)), d'un facteur 3 entre 0 et 2% d'huile. Cette mesure est réalisée à la compression pour laquelle les rides se propagent dans tout le radeau et donne ce résultat inattendu. En effet, la force d'interaction entre deux particules est supposée constante.

La mesure de la dilatation du radeau est peu reproductible pour les faibles fractions liquides, probablement en raison de la présence de fractures non visibles, d'un manque d'homogénéité de l'huile dans le radeau lui permettant de s'écouler localement, ou de la forme du radeau qui varie d'une mesure à l'autre. Pour $W > 1\%$, la mesure est plus reproductible et la dilatation est constante de l'ordre de $1 \pm 1\%$. Les ponts capillaires ne semblent donc pas être déformés,



(a) (b)

Fig. 4.34 – (a) Longueur d'onde des rides en fonction de la fraction en huile. (b) Pression de surface du radeau au moment de l'apparition des rides, pour les différentes fractions en huile.

et la variation de la force attractive avec la distance entre le particules ne devrait pas jouer. La dilatation du radeau ne permet donc pas d'expliquer pourquoi les rides apparaissent dans le radeau pour une force plus grande. De même, la déformation qu'il faut appliquer au radeau pour que les rides apparaissent dans toute la monocouche ne montre pas de variation avec la fraction en huile.

Ce résultat est d'autant plus inattendu que la tension en traction suivant une longueur L présente dans une feuille élastique formant des rides est donnée par $T \sim BL^2/\lambda^4$ (Cerda et Mahadevan, 2003). Le modèle local de Vella *et al.* (2004) prédit $\lambda \propto (B/(\rho g))^{1/4}$ (paragraphe 4.2.2.2), donc cette tension devrait être constante. Au centre du radeau, la contrainte en traction varie comme la contrainte en compression (Wang *et al.*, 2004), donc l'augmentation de la force mesurée avec W n'est pas caractéristique du flambage d'une feuille élastique.

On peut quand même remarquer que pour les plus faibles compressions, les rides sont localisées près de la barrière et près de l'élastique. De plus, des plis sont présents avant que les rides soient homogènes dans tout le radeau (figure de gauche de l'image 4.33(a)). La propagation de la force de compression appliquée sur les bords du radeau peut être modifiée par la présence de différents volumes dans les ponts capillaires. Une observation locale de la répartition de l'huile et des grains dans les plis lors de la compression devrait permettre d'obtenir des indications à ce sujet.

4.3.4 Fracturation du radeau

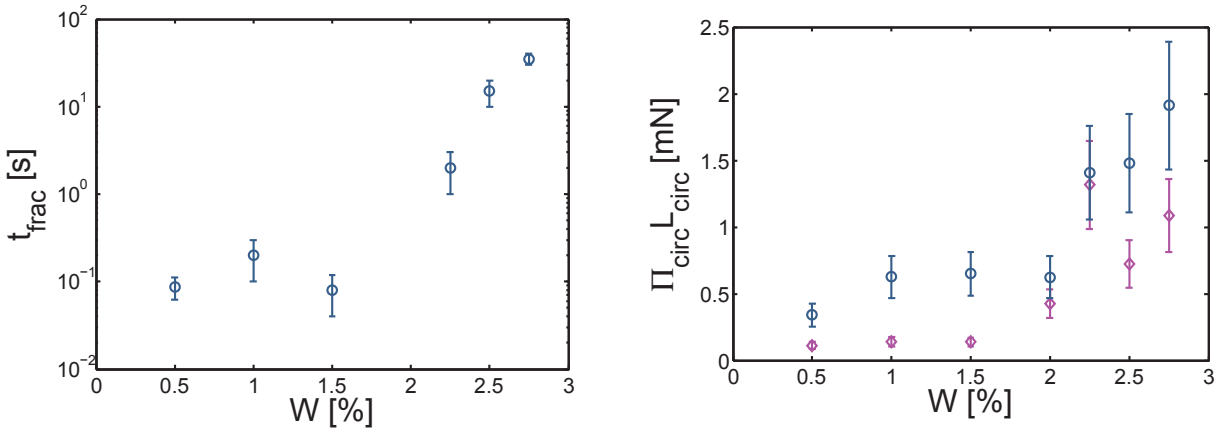
Les comportements de fracturation ont été observés avec une caméra rapide, et analysés à l'aide d'une routine Matlab. Au niveau de la fracture, la vitesse des particules est discontinue. Le champ de vitesse est donc calculé avec un programme de PIV (vélocimétrie par images de particules) développé par Henri Lastakowski. Cette méthode consiste à découper l'image en fenêtres sur lesquelles la fonction de corrélation est calculée entre deux instants successifs. Le champ de déplacement, et donc le champ de vitesse, sont alors obtenus sur un intervalle de temps δt. Le gradient de la vitesse ainsi calculé permet de déduire la zone de fracturation : le radeau ne se comporte plus en un seul bloc, mais en deux ou plusieurs blocs.

Lorsque le radeau se fracture, la sollicitation des ponts capillaires est très différente de celle du flambage, car la déformation du radeau est négligeable dans les trois dimensions : seules des lignes de fragilisation sont présentes, suivant lesquelles les ponts se déforment, le plus souvent jusqu'à leur rupture.

4.3.4.1 Résultats expérimentaux

Le temps caractéristique de formation de la fracture est mesuré par l'analyse du gradient de vitesse dans le radeau. Il s'agit en réalité d'un temps caractéristique nécessaire pour que la ligne de cisaillement se mette en place. La figure 4.35(a) montre qu'il est constant pour $W < 2\%$, de l'ordre du dixième de seconde. Pour des fractions en huile plus grandes, ce temps augmente exponentiellement pour atteindre la dizaine de seconde.

De nouveau, la force totale appliquée sur l'élastique est ici mesurée juste avant la fracturation du radeau. Elle est représentée sur la figure 4.35(b). Il semble encore y avoir une transition pour $W \sim 2\%$. En effet, en-dessous de cette fraction liquide, la force est de 0.6 ± 0.3 mN, alors qu'elle est de 1.5 ± 0.5 mN au-delà. Par ailleurs, la force mesurée après fracturation est plus faible, ce qui montre une relaxation du système.



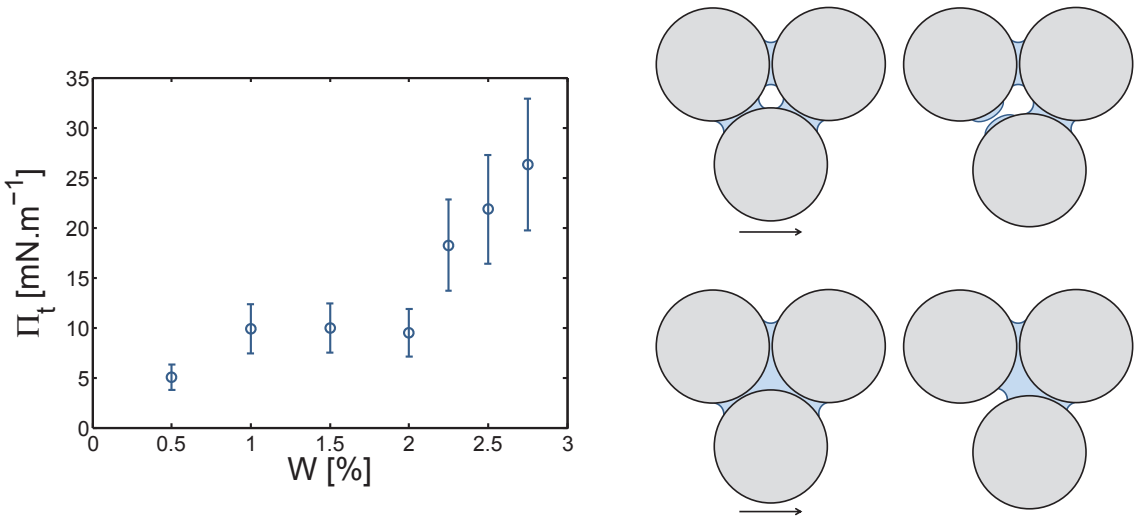
(a) (b)

Fig. 4.35 – (a) Temps caractéristique de formation de la fracture pour différentes fractions en huile. (b) Pression de surface du radeau avant fracturation (o) et après fracturation (◇) en fonction de W.

4.3.4.2 Essai brésilien

Cette expérience peut être comparée à un essai brésilien, qui permet habituellement de mesurer la résistance à la traction des roches (Li et Wong, 2013). Dans notre cas, les zones de contact avec la barrière et avec le radeau ne sont pas ponctuelles. La résistance à la traction Π_t, qui est homogène à une pression de surface dans notre situation, est alors donnée par (Wang *et al.*, 2004) :

$$\Pi_t = k\frac{2P_{\text{circ}}L_{\text{circ}}}{\pi D_{\text{x0}}} \tag{4.34}$$



(a) (b)

Fig. 4.36 – (a) Résistance à la traction en fonction de W. (b) Schéma du cisaillement de grains reliés par des ponts capillaires uniques et par des clusters.

où k est un paramètre géométrique dépendant de la longueur de contact :

$$k = \frac{(2\cos^3\alpha + \cos\alpha + \sin\alpha/\alpha)^2}{8(\cos\alpha + \sin\alpha/\alpha)}\frac{\alpha}{\sin\alpha} \qquad \text{avec} \qquad \sin\alpha = \frac{L_{\text{circ}}}{D_{\text{x0}}} \tag{4.35}$$

La résistance à la traction est représentée sur la figure 4.36(a), et on voit de nouveau une augmentation avec W. Ce résultat est relativement surprenant car il est en désaccord avec le comportement des granulaires 3D, pour lesquels la résistance à la traction est constante, jusqu'à des fractions liquides bien supérieures à la coalescence des ponts capillaires (Scheel *et al.*, 2008).

En ce qui concerne l'ordre de grandeur de Π_t, il peut être comparé à la force des ponts capillaires. En effet, on peut supposer que les ponts sont cassés suivant la ligne de fracture, ce qui est justifié par la séparation du radeau en deux blocs, dans certaines situations. En supposant que le nombre de particules suivant la fracture, et donc le nombre de ponts, est donné par D_{x0}/D, cette force par unité de longueur vaut $F_{\text{cap}}/D = \pi\gamma$. Elle est donc de l'ordre de $60\,\text{mN}\cdot\text{m}^{-1}$, légèrement supérieure à la valeur mesurée de l'ordre de $10\,\text{mN}\cdot\text{m}^{-1}$ (figure 4.36(a)). Cependant, le nombre de ponts par unité de longueur est également surestimé par une hypothèse d'arrangement compact.

4.3.4.3 Dynamique de fracturation

Que ce soit pour la courbe de résistance à la traction ou du temps de fracturation, il semble y avoir un changement de comportement pour $W \approx 2\%$, ce qui correspond à la fraction en huile à partir de laquelle les ponts capillaires coalescent. Le temps de fracturation peut être relié à l'énergie nécessaire pour mettre les grains en mouvement et leur permettre de changer de voisin. Selon la morphologie des ponts capillaires, le mécanisme de fracturation, et donc le temps de fracturation, peut être modifié :

- Pour $W < 2\%$, les grains sont reliés par des ponts capillaires uniques. Lors du cisaillement, la distance entre deux particules augmente jusqu'à une distance critique à laquelle il y a rupture du pont. Cette distance critique est de l'ordre de $5\,\mu$m (Willett *et al.*, 2000), et est donc atteinte avant qu'il n'y ait changement de voisin (figure 4.36(b)).
- Pour $W > 2\%$, les ponts coalescent en clusters. Lors de la fracturation, on peut supposer que la proportion de ponts capillaires cassés pour un faible cisaillement est beaucoup plus faible que pour $W < 2\%$. Le radeau reste donc cohésif jusqu'à un plus grand cisaillement, et il pourrait donc mettre plus de temps à se fracturer. Une perspective de ce travail serait de vérifier cette hypothèse en regardant la déformation pendant la fracturation.

Ainsi, pour les petites valeurs de W, il semble qu'il y ait rupture du radeau dès que celui-ci commence à être déformé. La rupture est alors rapide, et le granulaire peut être dit "fragile". Dans le cas où les clusters coalescent, le radeau peut atteindre de plus grandes déformations, tout en gardant des clusters reliant les particules. La fracture se crée donc moins rapidement, et on peut parler de rupture "ductile".

En présence de ponts capillaires, le radeau résiste mieux à la déformation, car il peut former des rides et parfois revenir intact à son état initial. Il peut donc être qualifié de solide, tandis que le radeau "sec" peut être assimilé à un liquide. Par ailleurs, contrairement à ce que de précédentes études ont montré (Scheel *et al.*, 2008), le radeau change de comportement mécanique lorsque les ponts capillaires coalescent en clusters. Cette variation des propriétés mécaniques du granulaire avec la fraction liquide a cependant été aussi observée pour d'autres expériences réalisées au laboratoire sur un granulaire 3D.

Cependant, notre étude ne permet pas de conclure sur l'origine des deux comportements de flambage et de fracturation. Par ailleurs, il serait nécessaire de déterminer plus précisément

quels sont les mécanismes à l'origine des comportements observés. Pour cela, il serait intéressant d'étudier l'effet de la viscosité de l'huile ou bien de la taille des billes .

4.4 Conclusion

Dans ce chapitre, nous nous sommes intéressés aux propriétés mécaniques des radeaux de particules régissant les propriétés des gouttes enrobées ou des mousses stabilisées par des grains. Cette interface est analogue à un matériau granulaire 2D, mais peut flamber dans la direction transverse. Nous avons alors étudié la déformation de l'interface au cours de la compression, et discuté de l'origine des rides par un modèle énergétique local estimant la dépendance de la longueur d'onde avec la taille des billes. Nous avons également caractérisé la fréquence spatiale pour des mélanges de billes bidisperses : dans ce cas les propriétés mécaniques dépendent d'un seuil de percolation entre les particules les plus grosses, par lesquelles se propagent les chaînes de force. Nous avons également observé une compaction de la monocouche de grains, et montré que le flambage de l'interface a lieu pour une tension de surface non nulle, qui s'annule si la compression est poursuivie. Nous avons étudié en détail l'effet de la friction aux parois sur la propagation de la contrainte dans le radeau, ce qui correspond à un effet Janssen.

Par ailleurs, des expériences sur un radeau "humide", dans lequel une force attractive capillaire est ajoutée entre les grains, ont montré de nouveaux comportements du radeau de particules. Qu'il y ait flambage ou fracturation du radeau, celui-ci est d'autant plus cohésif que sa fraction liquide dans les ponts est grande, contrairement à ce qui est attendu dans les granulaires 3D. De plus, selon la quantité de liquide présente dans les ponts capillaires, le radeau peut avoir un comportement de rupture "fragile" ou "ductile". Cette étude pourrait alors nous permettre de créer des objets plus résistants. Par exemple, nous avons pu former des gouttes enrobées en faisant rouler une goutte d'eau sur une monocouche de grains reliés par des ponts capillaires (figure 4.37). La répartition de l'huile sur l'armure de la goutte n'a cependant pas pu être observée.

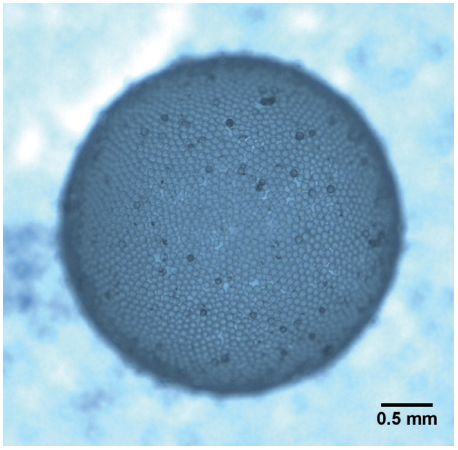


Fig. 4.37 – Goutte enrobée réalisée sur une monocouche de grains comportant des ponts capillaires d'huile.

Les interfaces granulaires sont également présentes dans les mousses stabilisées par des particules, et régissent leurs propriétés. Nous souhaitons désormais étudier comment ces matériaux peuvent être fabriqués, et comment des mousses solides peuvent être obtenues.

Chapitre 5

Génération et stabilité de bulles de ciment

Sommaire

5.1 Introduction 156
5.2 Protocole expérimental 158
5.2.1 Système modèle et système cimentaire 158
5.2.2 Formation de la bulle 160
5.3 Système modèle 162
5.3.1 Choix du tensioactif 162
5.3.2 Concentration en tensioactif 162
5.3.3 Dynamique d'adsorption des particules 164
5.4 Bulles de ciment 165
5.4.1 Différentes particules 166
5.4.2 Choix du tensioactif 166
5.4.3 Concentration en SDS 166
5.4.4 Mouillabilité 167
5.4.5 Observation de la microstructure 169
5.5 Conclusion 170

L'étude proposée dans ce chapitre a été réalisée en collaboration avec Isabelle Javierre et Pierre-Henri Jézéquel du Centre de Recherche Lafarge (LCR).

5.1 Introduction

Les bâtiments contribuent aujourd'hui à 40% de la consommation globale d'énergie primaire, principalement pendant leur utilisation (WBCSD, 2005), pour des problèmes de régulation thermique. Dans ce contexte, il est important de créer des matériaux possédant de bonnes propriétés d'isolation, tout en gardant une bonne résistance mécanique. Les mousses solides, et en particulier le béton moussé (figure 5.1(a)), regroupent ces caractéristiques (Ramamurthy *et al.*, 2009), ce qui explique l'intérêt actuel pour ces matériaux. Ce type de béton est également léger, avec des densités comprises entre 1600 et 400 $\mathrm{kg{\cdot}m^{-3}}$ (Ramamurthy *et al.*, 2009), réduisant la consommation de matière première. Ainsi, les émissions de gaz à effet de serre dues à la fabrication de ciment Portland (5% des émissions générées par les humains) peuvent être réduites (Amato, 2013).

Les mousses solides sont constituées de bulles d'air capturées dans une matrice solide, avec une fraction en gaz pouvant atteindre 97% (Colombo, 2008; Studart *et al.*, 2006). Leurs propriétés macroscopiques, comme par exemple leur résistance mécanique (Gibson et Ashby, 1999), sont fortement liées à la microstructure de la mousse. L'isolation thermique et acoustique est également gouvernée par la structure de bulles fermées ou interconnectées (Gibson et Ashby, 1999; Hoang et Perrot, 2012) (figure 5.1(b-c)), une porosité ouverte pouvant poser des problèmes d'isolation. De plus, la durabilité du matériau est également fortement affectée par cette porosité à cause du transport de fluide et d'ions à travers la matrice poreuse (Neville, 1995). Par conséquent, afin d'obtenir un matériau performant, la porosité de la mousse doit être contrôlée pour que les bulles soient disconnectées (Colombo et Hellmann, 2002; Studart *et al.*, 2006; Juillerat *et al.*, 2011).

Une mousse solide peut être obtenue par solidification d'une mousse liquide. Ainsi, plusieurs facteurs tels que le drainage, le mûrissement ou la rupture de films affectent l'interconnection entre les bulles, que ce soit pendant la génération de la mousse ou encore pendant sa solidification. Afin de créer un tel matériau, il faut dans un premier temps pouvoir créer une bulle

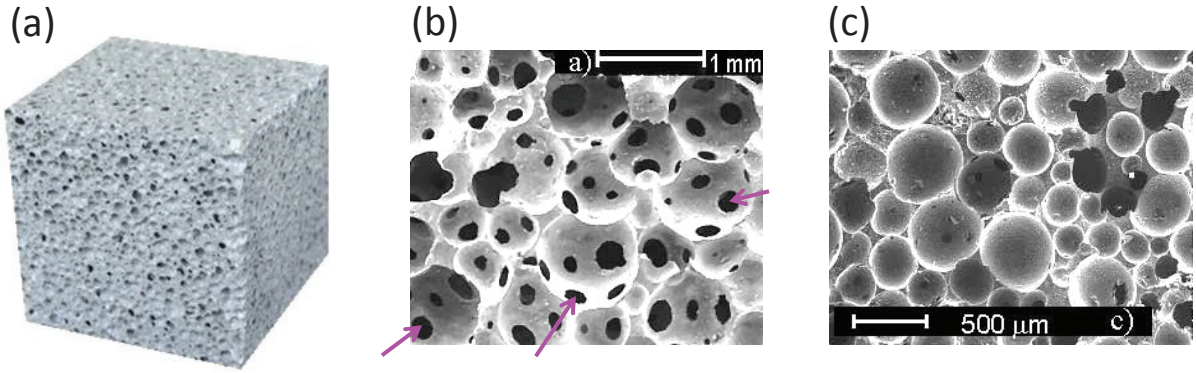


Fig. 5.1 – (a) Béton moussé (image tirée de `http://www.idrasimulation.com/foamed-concrete-simulations/`). (b) Mousse solide possédant une porosité ouverte. Les flèches indiquent les interconnections entre bulles (Colombo et Hellmann, 2002). (c) Mousse solide possédant une porosité fermée (Colombo et Hellmann, 2002).

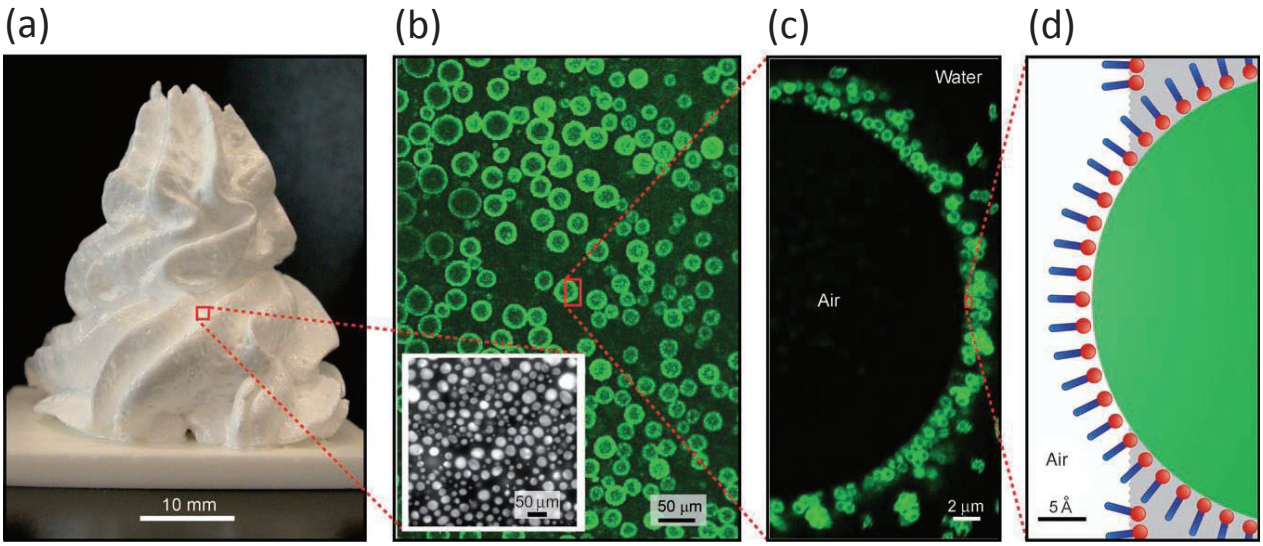


Fig. 5.2 – Mousse stabilisée par des particules (a). Les particules de silice fluorescentes sont situées à la surface des bulles (b-c) grâce à l'adsorption de tensioactif (hexylamine) sur la surface solide (d) (tiré de Gonzenbach *et al.* (2006b))

unique, fermée et solidifiée. Pour cela, une bulle de ciment doit être formée, et rester stable suffisamment longtemps, jusqu'à ce qu'elle se solidifie par la réaction d'hydratation du ciment. Les conditions nécessaires pour ces deux étapes (formation d'une bulle stable puis solidification) sont discutées dans ce chapitre.

Comme nous l'avons vu dans les chapitres précédents, les mousses liquides sont généralement stabilisées par des tensioactifs, mais elles peuvent également l'être par des particules nano- ou micrométriques (paragraphes 1.2.2.2 et 4.1.1). Les interfaces chargées en particules sont plus protectrices, si l'angle de contact se situe autour de 90°. En effet, elles restent attachées à l'interface en raison de l'énergie importante nécessaire pour les désorber (paragraphe 4.1.3). Ainsi, les mousses stabilisées par des particules peuvent durer des mois, puisque l'interface granulaire empêche le mûrissement et la coalescence (Martinez *et al.*, 2008). Un des principaux défis concernant la génération de ces mousses est l'adsorption des particules à l'interface. Une méthode possible est la modification in situ des propriétés de mouillage. Martinez *et al.* (2008) ont augmenté l'affinité des particules pour le liquide par l'ajout de faibles quantités d'éthanol, qui s'évapore ensuite. Il est également possible de modifier les propriétés de mouillage des particules par l'adsorption de tensioactifs sur la surface solide. Si les tensioactifs et la surface sont de charge opposée, les molécules amphiphiles peuvent s'adsorber et modifier les propriétés de surface des particules (Velikov *et al.*, 1998; Gonzenbach *et al.*, 2006b; Cui *et al.*, 2010; Chuanuwatanakul *et al.*, 2011; Arriaga *et al.*, 2012; Maestro *et al.*, 2012; Jin *et al.*, 2012). Ce procédé permet d'obtenir des mousses ultrastables (figure 5.2). Dans la suite, nous nous intéresserons à ce procédé, dans le but de stabiliser des particules de ciment.

La seconde difficulté concerne la stabilité de la bulle pendant sa solidification. Le ciment est composé de différents oxydes (chaux, silice, alumine et oxyde de fer) qui réagissent avec l'eau, permettant la solidification du mélange en environ 10 h. Cette réaction est appelée réaction d'hydratation, au cours de laquelle il y a principalement la formation de silicate de calcium hydraté [1], qui est responsable de la résistance mécanique du ciment. Ainsi, un film fin solide et

1. Dans les notations cimentaires, le silicate de calcium hydraté est appelé CSH. Différentes phases peuvent

une bulle fermée ne seront obtenus que si cette réaction a lieu à l'intérieur du film fin liquide entourant la bulle : le film doit donc contenir des particules, mais également une quantité de liquide suffisante pour que la réaction d'hydratation se produise. De plus, la réaction est à l'origine de nouveaux facteurs de déstabilisation, tels que des mouvements d'eau, la modification des propriétés des particules, la réactivité du ciment, ou le retrait [2].

Afin d'étudier ces deux étapes, nous présenterons d'abord des résultats obtenus sur la fabrication d'une bulle stable dans une suspension modèle. Les particules de ciment sont alors remplacées par de la silice, dont la mouillabilité est modifiée in situ par l'adsorption de tensioactifs. Les effets de la mouillabilité, de la concentration en tensioactifs, et de la fraction solide sont étudiés. Au vu des résultats obtenus, nous mènerons le même type d'expérience avec le système réel, une pâte de ciment. Dans ce deuxième cas, l'effet de la solidification sur la tenue de la bulle est testé.

5.2 Protocole expérimental

5.2.1 Système modèle et système cimentaire

Dans le but d'étudier la formation d'une bulle dans une pâte modèle, des billes de silice (*Tecosphere*) sont mises en suspension dans des solutions aqueuses de tensioactifs. La distribution de diamètre des billes a une moyenne de 36 μm et un écart-type de 20 μm. Les solutions de tensioactifs ont des concentrations comprises entre 5×10^{-4} et 2 fois la concentration micellaire critique du système (CMC). Le sodium dodecyl sulfate (SDS) est utilisé comme tensioactif anionique modèle (Sigma, 98.5%, No. L4509, CMC=8×10^{-3} mol·L^{-1} (Cabane et Hénon, 2003)), et le tetradecyltriammonium bromide (TTAB) comme tensioactif cationique modèle (Sigma, 99%, No. T4762, CMC=3.5×10^{-3} mol·L^{-1}). Du glycérol est ajouté afin de varier la viscosité de volume η de la phase liquide entre 1 et 10.7 mPa·s (Dorsey, 1940). La fraction volumique solide dans la solution est fixée à des valeurs comprises entre 26% et 52%. Les compositions de référence sont résumées dans le tableau 5.1. Le TTAB et le SDS ne sont pas utilisés simultanément, et les différents paramètres du système sont variés indépendamment. La viscosité du liquide suspendant est mesurée avec un viscosimètre capillaire (Ubbelohde), avec une précision de 15%

être obtenues selon la stœchiométrie.

2. Le retrait consiste en la diminution du volume lors de la prise.

Système	a	b	c	d	e	f
TTAB	$[10^{-5};10^{-2}]$	-	5×10^{-4}	-	5×10^{-4}	-
SDS	-	8×10^{-4}	-	$[10^{-6};10^{-2}]$	-	$[10^{-6};10^{-2}]$
PCP	-	-	4.8	4.8	-	-
Glycérol	[10 ; 60]	10	-	-	-	-
ϕ	52	52	58	58	35	35
Silice	100	100	-	-	-	-
Ciment	-	-	33.7	33.7	33.7	33.7
Calcaire	-	-	66.3	66.3	66.3	66.3

Tab. 5.1 – Compositions de référence des suspensions pour les différentes expériences : concentration en TTAB, SDS (mol·L^{-1}) et PCP (g·L^{-1}), fraction massique en glycérol (wt%), fraction volumique en particules ϕ (%), fractions massiques en billes de silice, ciment et calcaire dans la phase solide (%).

Materiau	Silice	Ciment	Calcaire
d (kg·m^{-3})	2500	3110	2750
Σ (m^2·g^{-1})	-	0.42	1
R_p (μm)	5-40	1-50	1-50

Tab. 5.2 – Propriétés physiques des particules, avec d la densité, Σ la surface spécifique et R_p le rayon des particules.

en raison des variations de température. La tension de surface est mesurée avec la méthode de la plaque de Wilhelmy (Nima) avec une précision de 5%.

Pour le matériau réel, du ciment Portland CEM I 52.5 R [3] est mélangé avec du filler calcaire (*Betocarp HP Orgon de Omya*), avec un rapport massique eau/solide de 0.25. Les solutions liquides sont réalisées avec deux types d'additifs, dans de l'eau déionisée :

- Des polymères de polycarboxylate (PCP), contenant des chaînes de PEO, sont utilisés pour contrôler les propriétés rhéologiques de la pâte. Pour cela, ces molécules polymériques s'adsorbent sur les particules, par interaction électrostatique de leurs charges négatives avec la surface du ciment, plutôt chargée positivement (figure 5.3(a)). Une répulsion stérique est alors induite entre les particules. Ces molécules sont appelées superplastifiant.
- Des tensioactifs (soit du SDS, soit du TTAB), permettant de créer et de stabiliser la mousse.

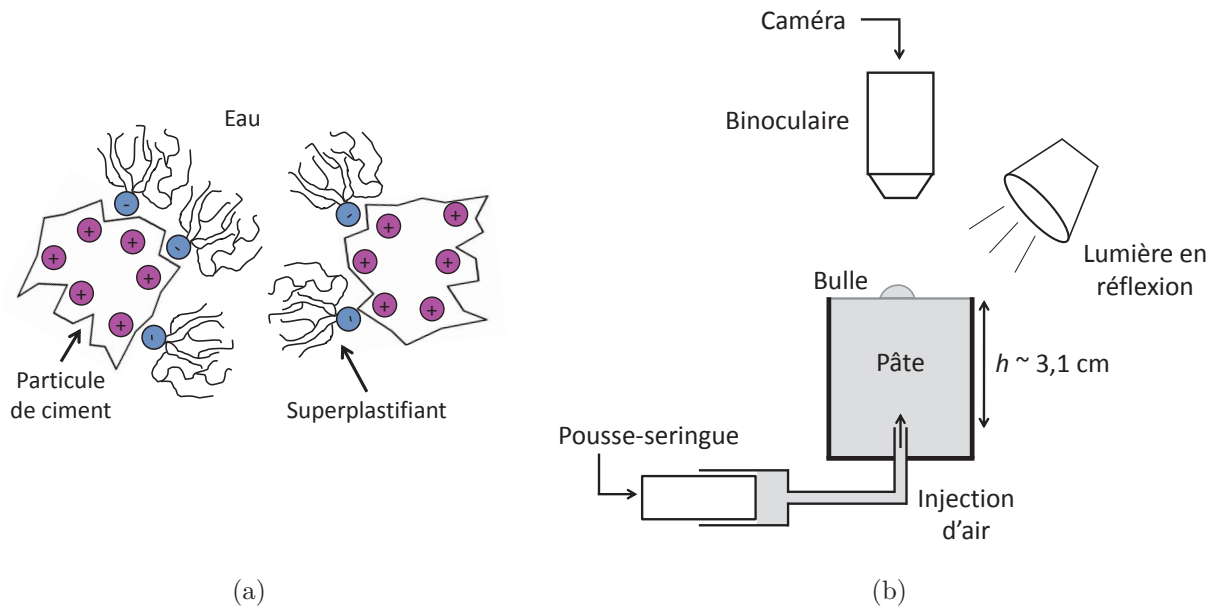


Fig. 5.3 – (a) Répulsion stérique entre des particules recouvertes de superplastifiant. (b) Montage expérimental : de l'air est soufflé avec un pousse-seringue dans un récipient contenant la suspension. La stabilité de la bulle est étudiée par des images obtenues avec une binoculaire.

Les quantités de pâte utilisées sont faibles, donc la poudre est simplement mélangée à la main avec la solution aqueuse pendant 1 min. Les tableaux 5.1 et 5.2 résument respectivement

3. La notation "CEM I" signifie qu'il s'agit de ciment Portland classique, "52.5" donne la résistance du ciment en compression à 28 jours (MPa), et "R" indique que la résistance à court terme (2-7 jours) est élevée.

les différentes compositions de référence, et les propriétés physiques de la phase solide utilisée dans nos expériences.

5.2.2 Formation de la bulle

Des bulles d'air sont injectées par une ouverture située au fond d'un récipient cylindrique de diamètre 26 mm, rempli de pâte. Lorsque la bulle se détache du fond du récipient, elle monte par gravité dans le tube de hauteur h =3.1 cm. Un pousse seringue permet d'injecter un volume d'air contrôlé (30 μL) à un taux d'injection fixé (0.1 mL·s^{-1}), dans le but d'obtenir des bulles uniques. Quand la bulle atteint l'interface, un film liquide entièrement recouvert de particules est créé. Le mouvement des particules sur le film fin est observé avec une binoculaire, comme représenté sur la figure 5.3(b).

Les particules se réarrangent en deux zones, l'une recouverte de particules, et l'autre ne contenant qu'un film liquide vierge (figure 5.4). Les images obtenues par observation à la binoculaire permettent de distinguer ces deux zones, dès que la bulle atteint la surface. Ensuite, l'image est analysée (figure 5.4), et l'évolution du taux de recouvrement de la bulle par les particules, noté τ_{rec}, est défini comme étant l'aire A_p recouverte par les particules divisée par l'air totale A_{tot} : $\tau_{\text{rec}} = A_p/A_{\text{tot}}$. Il est mesuré en fonction du temps, et se trouve à l'équilibre environ 15 s après l'arrivée de la bulle à la surface. Une valeur du taux de recouvrement final peut alors être mesurée en moyennant les résultats sur 5 à 10 bulles différentes.

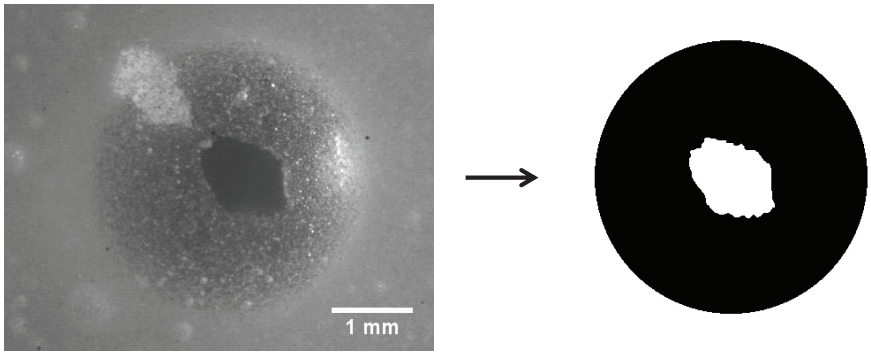
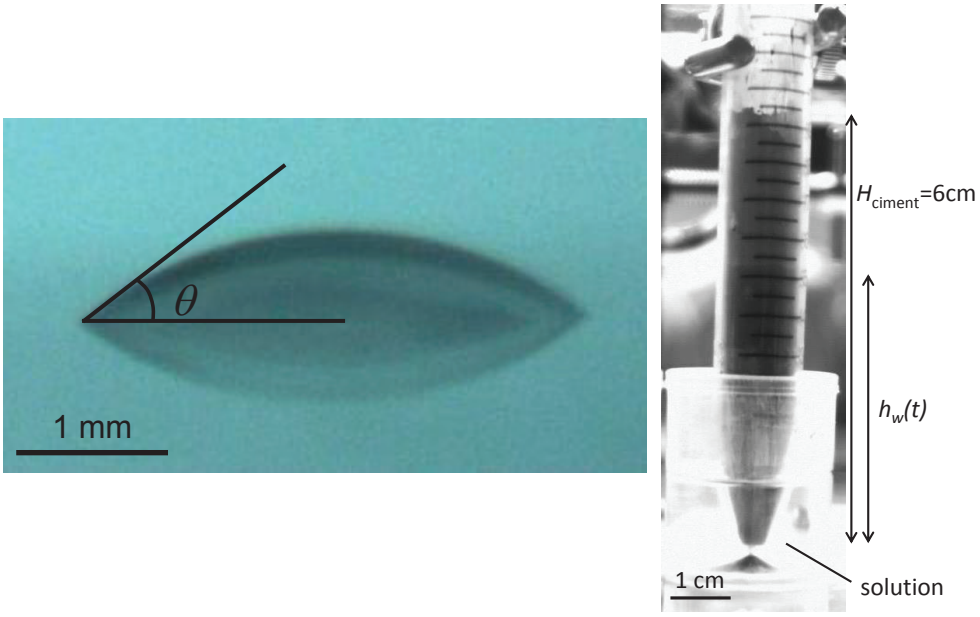


Fig. 5.4 – Image obtenue par observation à la binoculaire (a), et traitement utilisé pour déterminer le taux de recouvrement du film (b).

La mouillabilité des particules vis à vis de la solution aqueuse utilisée semble être un point crucial pour piéger les particules à l'interface, comme étudié précédemment (paragraphe 5.1). Deux types de tests sont réalisées, selon le système étudié. Les angles de contact sont mesurés sur une plaque de silice en déposant une goutte de la solution aqueuse utilisée pour la suspension. L'analyse des vues de côté permet de mesurer l'angle de contact, et une moyenne est réalisée sur 6 mesures (figure 5.5(a)).

La mouillabilité des particules de ciment est mesurée par une méthode d'imbibition du liquide à travers la porosité de la poudre (Washburn, 1921; de Gennes *et al.*, 2004). Une colonne cylindrique de hauteur 6 cm et de diamètre 1.5 cm est remplie avec 13 g de poudre de ciment compactée. Le bas de la colonne est mis en contact avec une solution de PCP et de SDS, comme montré sur la figure 5.5(b). Une estimation de la mouillabilité de la poudre est déduite de la dynamique d'imbibition par la loi de Washburn (1921). La hauteur h_w de la colonne imbibée par la solution au temps t s'exprime en fonction du diamètre des pores d_p :



(a) (b)

Fig. 5.5 – (a) Photo d'une goutte posée sur une surface de silice pour la mesure d'angle de contact. (b) Photo de l'expérience d'imbibition utilisée pour déterminer la mouillabilité de la poudre.

$$h_w(t) \sim \sqrt{\frac{d_p t \gamma \cos\theta}{\eta}} \tag{5.1}$$

Le préfacteur dépend fortement de la géométrie de la porosité entre les grains. En pratique, nous souhaitons simplement comparer les différentes solutions utilisées. Comme la géométrie de la poudre est préservée entre les différentes mesures, il semble raisonnable de mesurer le temps que met le liquide à remonter dans une colonne de 6 cm de haut. Celui-ci ne peut varier que si la mouillabilité des particules varie avec la solution testée.

Enfin, pour tester l'effet de la solidification, les bulles sont maintenues plusieurs jours dans des boîtes de Petri. Des observations de la microstructure obtenue après la prise sont réalisées avec un microscope électronique à balayage (MEB). Pour cela, les bulles solidifiées sont moulées dans une résine, puis des sections polies de 30 mm de diamètre sont préparées. Ensuite, les échantillons sont métallisés sous vide par évaporation. Les analyses permettent alors d'obtenir des images des surfaces au MEB (FEG-quanta400, HI-vacuum mode, 15 kV).

Dans la suite, le taux de recouvrement des bulles est mesuré pour différentes compositions et concentrations en tensioactifs, pour la suspension modèle de billes de silice. Nous montrons qu'il est corrélé à la mouillabilité des particules. Une méthode similaire est ensuite employée pour maximiser le taux de recouvrement des bulles réalisées dans une pâte de ciment. La cohésion de cette couche de particules est alors testée par une étape de solidification.

5.3 Système modèle

5.3.1 Choix du tensioactif

Dans un premier temps, la nature du tensioactif est variée, afin d'étudier l'évolution du taux de recouvrement τ_{rec} de la bulle par les particules au cours du temps. Pour cela, des solutions aqueuses comportant soit un tensioactif anionique (SDS, système (b) du tableau 5.1), soit un tensioactif cationique (TTAB, système (a) du tableau 5.1, à une concentration de $5 \times 10^{-4}\,\text{mol·L}^{-1}$, contenant 10% en masse de glycérol). Ces mesures sont reportées sur la figure 5.6, qui montre que les particules sont expulsées du film en moins de 1 s dans le cas du SDS. Au contraire, les bulles obtenues avec du TTAB restent entièrement recouvertes pendant au moins 10 s.

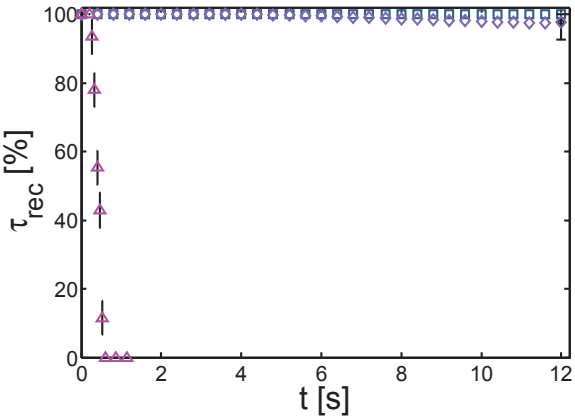
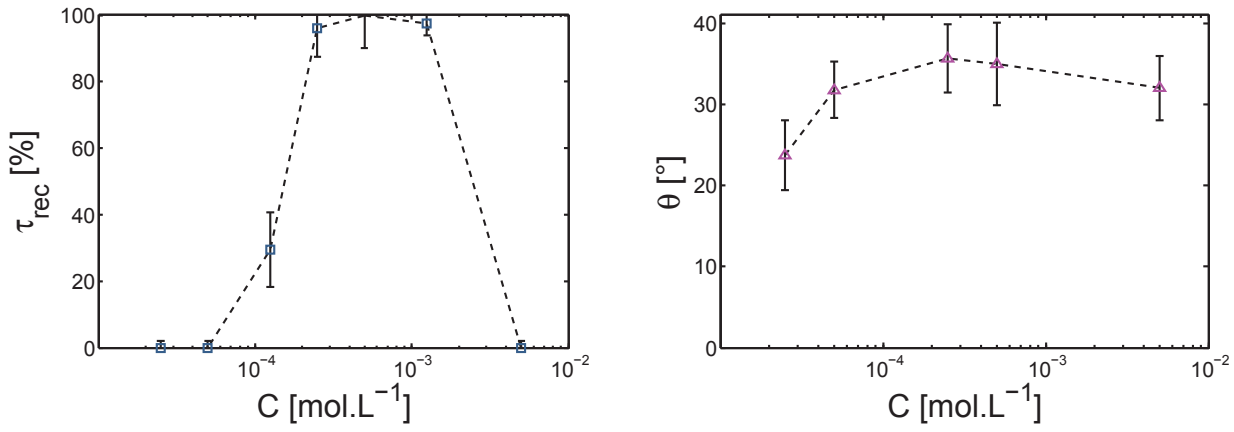


Fig. 5.6 – Évolution du taux de recouvrement de la bulle par les particules au cours du temps, pour une fraction volumique en particules de 52%. Les tensioactifs utilisés sont le SDS à $8 \times 10^{-4}\,\text{mol·L}^{-1}$ (système (b) du tableau 5.1, △), et le TTAB à $5 \times 10^{-4}\,\text{mol·L}^{-1}$ (système (a) du tableau 5.1, ◇ et □).

L'angle de contact des solutions (concentration massique en glycérol de 60%) est mesuré sur une plaque de silice. Il vaut $18 \pm 6°$ pour le SDS ($8 \times 10^{-4}\,\text{mol·L}^{-1}$), et $32 \pm 6°$ pour le TTAB ($5 \times 10^{-4}\,\text{mol·L}^{-1}$). En effet, le TTAB a une tête chargée positivement, qui peut s'adsorber sur les groupements silanol, négatifs, de la surface de silice (Maestro *et al.*, 2012). Son angle de contact est alors augmenté. Quand l'angle de contact de la surface de silice augmente, les particules préfèrent s'adsorber aux interfaces pour des raisons énergétiques. Elles créent donc une couche protectrice qui stabilise les bulles, tant que l'angle reste inférieur à 90° (Denkov *et al.*, 1992).

5.3.2 Concentration en tensioactif

Afin de déterminer les conditions de stabilité optimales, le taux de recouvrement est mesuré pour des solutions contenant 60% de glycérol, en variant la concentration en TTAB (sytème (a) du tableau 5.1). La figure 5.7(a) montre que les billes de silice s'adsorbent sur le film liquide quand la concentration en TTAB est comprise entre 2×10^{-4} et $2 \times 10^{-3}\,\text{mol·L}^{-1}$. Les particules sont expulsées du film et le taux de recouvrement s'annule si la concentration est en dehors de cette gamme, c'est-à-dire pour les faibles et les grandes concentrations.



(a) (b)

Fig. 5.7 – (a) Évolution du taux de recouvrement final en fonction de la concentration en TTAB, pour le système (a) du tableau 5.1. (b) Angle de contact de la solution de tensioactifs sur une plaque de silice, pour différentes concentrations en TTAB.

L'évolution du taux de recouvrement avec la concentration est comparée à celle de l'angle de contact sur une plaque de silice (figure 5.7(b)). La variation de la mouillabilité avec la concentration est plus faible que celle du taux de recouvrement, mais les deux sont corrélées et montrent une même tendance.

Afin d'estimer la concentration optimale en tensioactif, on suppose que le principal mécanisme mis en jeu est l'adsorption du TTAB sur les billes de silice. Quand les billes de silice sont mélangées avec de l'eau déionisée, le pH de l'eau augmente de 6.3 à 10, indiquant que les groupements silanol (SiOH) de la surface sont sous la forme de la base conjuguée SiO^-. Quand le TTAB est ajouté (figure 5.8), les ions ammonium (TTA^+) s'adsorbent sur les sites SiO^- négatifs de la silice. Une monocouche hydrophobe est ainsi créée, et l'angle de contact de la surface augmente. On suppose ici que ce phénomène se produit jusqu'à ce que tous les sites situés en surface interagissent avec tous les ions ammonium présents en solution. Lorsque la concentration en tensioactifs est supérieure à ce seuil, une seconde couche de tensioactifs peut

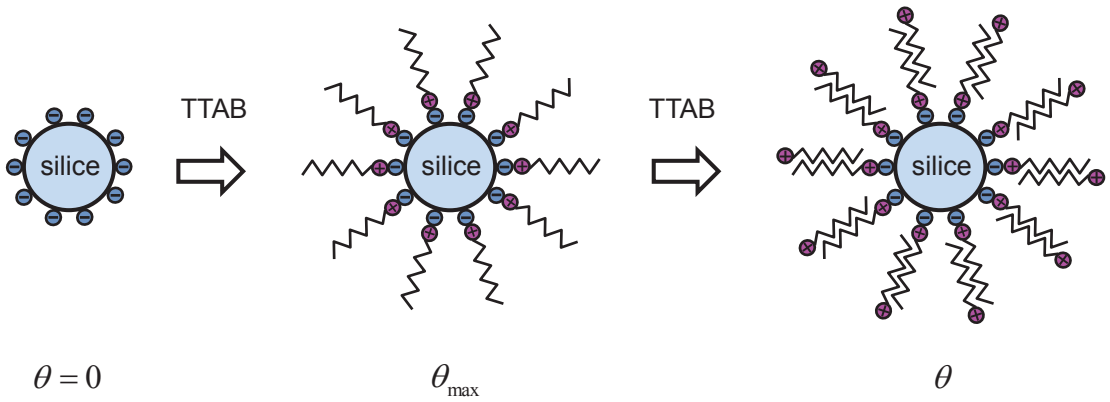


Fig. 5.8 – Mécanisme d'adsorption des molécules de tensioactif à la surface des billes de silice. Les cercles bleus et roses représentent respectivement les charges négatives et positives.

s'adsorber sur la première, afin de minimiser le nombre de chaînes aliphatiques en contact avec l'eau : la surface de silice se couvre d'une bicouche de tensioactifs, comme représenté sur la figure 5.8, et l'angle de contact décroit.

Afin d'estimer la concentration en TTAB pour laquelle l'angle de contact est maximum, on considère que le nombre de groupes silanol est égal au nombre de molécules de tensioactifs en solution :

$$C_{\max} = \frac{1}{N_A}\frac{1}{\Sigma_{\text{silanols}}}\frac{3\phi}{1-\phi}\frac{1}{R_p} \tag{5.2}$$

où $C_{\max}$ est la concentration correspondant au maximum de l'angle de contact, N_A, le nombre d'Avogadro, $1/\Sigma_{\text{silanols}}$ la densité de charge surfacique, et ϕ la fraction volumique en particules. Si $1/\Sigma_{\text{silanols}}$ =0.5 $\text{SiO}^-\cdot\text{nm}^{-2}$ (Cabane et Hénon, 2003), $\phi = 52\%$ et $R_p \sim 20\mu m$, on obtient $C_{\max} \sim 1 \times 10^{-4}\,\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$. Cette estimation est légèrement inférieure au résultat expérimental, donnant environ $5 \times 10^{-4}\,\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ (figure 5.7). Cet écart peut s'expliquer par la perte d'entropie liée à l'adsorption du tensioactif, qui n'est pas prise en compte dans cette estimation.

5.3.3 Dynamique d'adsorption des particules

La fabrication d'une mousse dépend aussi de paramètres dynamiques. En particulier, le temps d'adsorption des particules à l'interface est généralement un facteur limitant pour la fabrication de mousses stables. Nous étudions l'effet de cette durée sur le taux de recouvrement

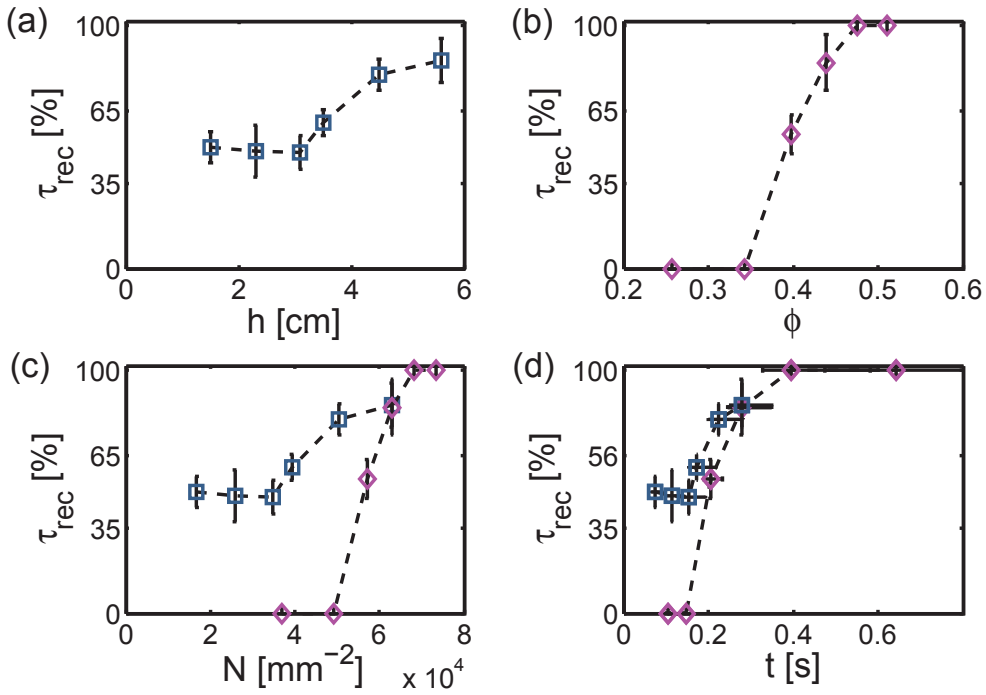


Fig. 5.9 – Taux de recouvrement à l'équilibre, en fonction de la hauteur du récipient (a), et de la fraction volumique en billes (b). (c-d) Les données des figure (a) et (b) sont représentées en fonction du nombre de particules rencontrées par la bulle pendant son ascension $N = N_{\text{billes}}/\pi R_b^2$ (c), et de la durée de l'ascension t_r (d). Les mesures sont réalisées en variant la hauteur du récipient (□) ou la fraction volumique en billes (◇).

en variant la hauteur h du récipient et par conséquent le temps passé par la bulle dans la pâte. La figure 5.9(a) montre les résultats obtenus pour une concentration fixée en TTAB ($5 \times 10^{-4}\,\mathrm{mol{\cdot}L^{-1}}$), et une fraction volumique en billes $\phi = 44\%$. La hauteur d'ascension de la bulle semble être paramètre crucial : le taux de recouvrement augmente avec h, et un plateau est observé pour des valeurs inférieures à 3 cm.

Afin de séparer les effets du temps passé en solution avec ceux du nombre de particules rencontrées pendant l'ascension, la fraction volumique en billes présentes dans la pâte est variée pour une valeur donnée de h =3.1 cm. D'après la figure 5.9(b), les particules sont expulsées du film si $\phi < 35\%$, et sont accrochée sur le film si $\phi > 50\%$. Des expériences complémentaires[4] confirment ces observations pour différentes concentrations en TTAB. Cet effet n'est donc pas une simple conséquence du décalage de la concentration optimale $C_{\max}$ avec la fraction en particules (équation 5.2). En fait, il est lié au mécanisme d'adsorption des billes à l'interface liquide/gaz pendant l'ascension de la bulle. Les billes de silice doivent franchir la barrière d'énergie interfaciale nécessaire pour s'adsorber à l'interface. Ainsi, la probabilité d'avoir un recouvrement total de la bulle augmente avec le nombre de particules rencontrées pendant l'ascension.

Quand h ou ϕ sont modifiés, le nombre de particules rencontrées par la bulle, noté N_{billes}, et la durée de l'ascension, notée t_r, varient tous les deux. Le nombre de particules rencontrées N_{billes} est donné par le nombre de billes présentes dans le cylindre d'ascension de la bulle, et s'écrit :

$$\frac{N_{\text{billes}}}{\pi R_b^2} \sim \frac{\phi h}{\frac{4}{3}\pi R_p^3} \tag{5.3}$$

La durée d'ascension t_r augmente aussi avec ϕ. En effet, quand la fraction solide ϕ augmente, la viscosité de la pâte, et donc la vitesse d'ascension, sont modifiées. Ce temps est alors donné par :

$$t_r = \frac{9}{2}\frac{h\eta_{\text{pâte}}(\phi)}{gR_b^2(\rho_{\text{air}} - \rho_{\text{pâte}})} \tag{5.4}$$

avec $\eta_{\text{pâte}}$ la viscosité de la suspension, estimée par la loi de Krieger-Dougherty (Krieger et Dougherty, 1959), R_b le rayon de la bulle, ρ_{air} la densité du gaz dans les bulles, et $\rho_{\text{pâte}}$ la densité de la suspension. Le taux de recouvrement est représenté en fonction de ces deux paramètres t_r et N_{billes} sur la figure 5.9(c-d).

Pour nos deux séries d'expériences (hauteur de récipient ou fraction solide variable), les courbes se superposent lorsqu'elles sont représentées en fonction de la durée de l'ascension. On peut donc supposer que ce paramètre contrôle le taux de recouvrement de la bulle lorsqu'elle se place à la surface du récipient. De plus, ces expériences nous permettent de définir une échelle de temps pour l'adsorption des particules, de l'ordre de 0.4 s, valeur à comparer à l'échelle de temps du procédé utilisé pour la génération de la mousse.

5.4 Bulles de ciment

L'expérience développée nous a permis de comprendre comment obtenir des films entièrement recouverts de billes de silice. Nous allons désormais appliquer la même méthodologie au matériau cimentaire, dans le but d'obtenir des bulles solides fermées.

4. Non représentées ici.

5.4.1 Différentes particules

Le taux de recouvrement est donc mesuré pour des bulles créées dans une pâte de ciment. Celle-ci contient des particules de ciment et de calcaire, mises en suspension dans une solution de PCP. Afin de différencier les effets du ciment et du calcaire sur le taux de recouvrement, nous avons d'abord testé des pâte ne comportant que des particules de ciment ($\phi = 50\%$) ou que des particules de calcaire ($\phi = 45\%$), en présence de PCP [5]. Ces expériences montrent que le calcaire et le ciment ont des comportements similaires, comparable au mélange des deux types de particules. Dans les deux cas, les particules restent sur la bulle, qui se rompt dès qu'un film fin liquide apparaît, ce qui a lieu en 17±3 s.

5.4.2 Choix du tensioactif

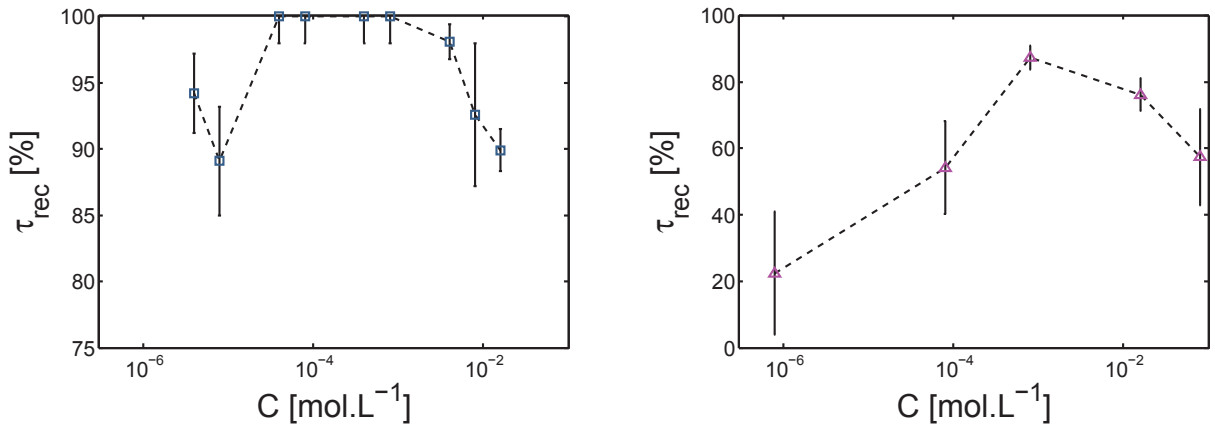
Comme dans l'étude sur les billes de silice, nous cherchons à déterminer quel type de tensioactif peut interagir avec notre pâte de ciment et de calcaire. Pour cela, le TTAB et le SDS sont testés aux concentrations des systèmes (c) et (d) du tableau 5.1. Le taux de recouvrement est mesuré en présence de PCP, afin d'obtenir une pâte comparable avec le système modèle, en terme de fraction volumique de particules, tout en gardant une rhéologie contrôlée permettant l'ascension de la bulle. Avec le TTAB, un film liquide, ne comportant aucune particule, est observé après 2±0.5 s, tandis qu'une bulle stable entièrement recouverte de particules est obtenue en présence de SDS à une concentration de $8 \times 10^{-4}\,\mathrm{mol{\cdot}L^{-1}}$. Ainsi, dans le cas des particules de ciment, il semble que l'adsorption des particules à l'interface, et donc la modification de leur mouillabilité, est plus efficace lorsqu'un tensioactif chargé négativement est ajouté dans la phase liquide. Ce résultat est en bon accord avec le potentiel zeta positif des particules de ciment (Zingg *et al.*, 2008).

5.4.3 Concentration en SDS

De nouveau, le taux de recouvrement des bulles par les particules est étudié pour différentes concentrations en SDS, avec le système (d) du tableau 5.1. Les mesures réalisées 15 s après que la bulle apparaît à la surface sont représentées sur la figure 5.10(a). Les particules sont bloquées dans le film fin pour des concentrations en SDS variant entre 4×10^{-5} et $1 \times 10^{-3}\,\mathrm{mol{\cdot}L^{-1}}$, et des bulles entièrement recouvertes sont observées. De plus, la bulle reste fermée après la solidification, en la maintenant une journée dans une boîte de Pétri fermée (figure 5.11). En dehors de cette gamme de concentrations, la migration des particules vers le ménisque est faible, mais la bulle se casse dès qu'une zone ne comportant plus de particules apparaît. Généralement, la rupture a lieu 22±7 s après l'apparition de la bulles à la surface (elle dépend de la concentration en SDS).

Cependant, le mélange contient des molécules de PCP et de SDS, qui sont toutes les deux chargées négativement. Elles sont donc en compétition concernant l'adsorption sur les particules de ciment. Le TTAB et le SDS sont donc testés seuls aux concentrations des systèmes (e) et (f) du tableau 5.1. Qualitativement, les mêmes comportements que précédemment sont observés. Avec le TTAB, un film liquide sans particules est observé après 2±0.5 s de migration des particules, tandis qu'une bulle stable est obtenue avec du SDS. De plus, la variation du taux de recouvrement avec le SDS montre de nouveau une augmentation aux faibles concentrations (figure 5.10(b)). Le maximum de la courbe semble être légèrement décalé vers les plus grandes

5. Les fraction en particules des deux systèmes sont différentes car il est nécessaire d'avoir des propriétés rhéologiques comparables, permettant l'ascension de la bulle



(a) (b)

Fig. 5.10 – Taux de recouvrement d'une bulle de ciment mesuré 15 s après l'ascension de la bulle, pour différentes concentrations en SDS. La figure (a) est obtenue avec le système (d) du tableau 5.1, et la figure (b) avec le système (f).

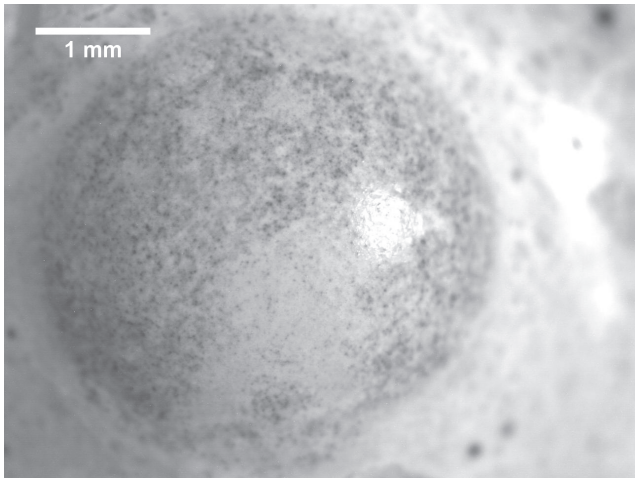


Fig. 5.11 – Bulle solide obtenue dans une pâte de ciment contenant du PCP et du SDS à 8×10^{-4} mol·L^{-1}, après la prise dans une boîte de Pétri (système (d) du tableau 5.1).

concentrations en tensioactif. Ceci semble cohérent avec le fait que tous les sites en surface sont libres, contrairement au cas où du PCP est présent. Ainsi, les comportements sont similaires, en présence ou non de PCP, pour des tensioactifs chargés.

5.4.4 Mouillabilité

Le mécanisme de stabilisation des bulles par des billes partiellement hydrophobes a été déterminé dans le cas du système modèle. Afin de le valider dans le cas du matériau cimentaire, la mouillabilité du ciment vis à vis de l'eau est nécessaire. La mesure d'angle de contact est souvent mesurée par dépôt d'une goutte d'eau sur la surface solide. Cependant, dans le cas du ciment, cette méthode ne convient pas, car la goutte s'étale sur la surface en moins d'une minute, en raison de la porosité du matériau (Klein *et al.*, 2012). Ce phénomène a également été vérifié sur du ciment solidifié dont la surface a été polie. La mesure de la dynamique d'imbibi-

C [mol.L^{-1}]	t [min]	η [mPa·s]	γ [mN·m^{-1}]
5×10^{-4}	16±10	0.99	43.7
1×10^{-2}	23±10	1.14	36.6
2.5×10^{-2}	20±10	1.07	37

Tab. 5.3 – Durée d'imbibition de la colonne de poudre de ciment (6 cm), pour des solutions contenant 4.8 g·L^{-1} de PCP et différentes concentrations en TTAB.

C [mol.L^{-1}]	t [min]	η [mPa·s]	γ_{lg} [mN·m^{-1}]
0	17±5	1.15	58.5
4×10^{-5}	18±5	1.10	57
8×10^{-4}	20±10	1.12	52.4
8×10^{-3}	37±10	1.13	40.9
1.6×10^{-2}	> 120	1.16	40.1
4×10^{-2}	> 120	1.30	39.2
8×10^{-2}	35±5	1.51	38

Tab. 5.4 – Durée d'imbibition de la colonne de poudre de ciment (6 cm), pour des solutions contenant 4.8 g·L^{-1} de PCP et différentes concentrations en SDS.

tion du liquide dans la poudre semble donc être mieux adaptée (Tanaka *et al.*, 2002). La durée d'imbibition a donc été mesurée sur la colonne de poudre définie précédemment (paragraphe 5.2.2). Elle est reportée dans les tableaux 5.3 et 5.4, pour des mélanges d'eau et de PCP, avec différents types de tensioactifs (SDS ou TTAB) et différentes concentrations.

On peut d'abord remarquer que le temps d'imbibition est toujours plus court que 40 min, sauf pour deux concentrations en SDS. Les variations de la viscosité et de la tension de surface des solutions ne peuvent pas expliquer les variations sur plus d'un ordre de grandeur de cette dynamique d'imbibition. Ainsi, la mouillabilité de la surface est bien modifiée par l'introduction de SDS dans la solution, tandis que le TTAB reste inerte. Ceci est bien corrélé aux mesures de taux de recouvrement : les particules chargées positivement sont expulsées du film par interactions répulsives avec les tensioactifs chargés positivement (TTAB) et par drainage, tandis que la surface des particules est rendue partiellement hydrophobe par l'adsorption des tensioactifs chargés négativement (SDS). Cet effet est observé en présence de PCP dans la solution, ce qui montre que les tensioactifs anioniques et le superplastifiant sont bien en compétition pour concernant leur adsorption à la surface. Cet effet peut être comparé à la compétition bien connue de l'adsorption des ions sulfates et du PCP, qui réduit la modification des propriétés rhéologiques de la pâte par le superplastifiant (Yamada *et al.*, 2001).

Comme dans le cas du système modèle, la mouillabilité des particules dépend de la concentration en tensioactif, qui est ici le SDS. En effet, le temps de remontée du liquide dans la colonne est inférieur à 20 min pour les faibles concentrations en SDS, jusqu'à 8×10^{-4} mol·L^{-1}. Pour $C = 1.6 \times 10^{-2}$ et $C = 4 \times 10^{-2}$ mol·L^{-1}, la solution n'imbibe que la moitié de la colonne ($h_w = 3$ cm) en 2 h. Pour les grandes concentrations, l'imbibition est de nouveau plus rapide, puisqu'elle a lieu en 35 min. Cette diminution du temps d'ascension peut correspondre à la formation de bicouches de tensioactifs évoquée précédemment (figure 5.8).

Cependant, la concentration en SDS à laquelle les bulles sont entièrement recouvertes ne correspond pas à celle de l'imbibition la plus lente. Cet écart peut être attribué à des différences

entre les deux expériences : les échelles de temps, le nombre de particules en contact avec le liquide, et la composition de la poudre varient. En effet, tandis qu'un mélange de calcaire et de ciment est utilisé pour mesurer le recouvrement de la bulle par les particules, le ciment est utilisé seul pour la mesure d'imbibition. Ce choix provient de la difficulté à homogénéiser la poudre sèche. L'adsorption des tensioactifs est alors modifiée, car elle est reliée au potentiel zêta des particules, et donc aux différentes phases minéralogiques présentes dans la composition du ciment ou du calcaire (Zingg *et al.*, 2008).

De plus, le ciment est réactif, et ses propriétés varient au cours du temps. En particulier, les concentrations en espèces ioniques présentes dans la pâte sont modifiées au cours de la réaction. Un effet est donc attendu sur l'adsorption et le potentiel zêta en raison d'un phénomène d'écrantage (Houst *et al.*, 2008; Ferrari *et al.*, 2011). Ainsi, comme les échelles de temps varient d'un ordre de grandeur entre les deux expériences, des différences sont attendues.

Par ailleurs, la concentration critique à laquelle la modification de mouillabilité a lieu est une fonction de la fraction solide ϕ dans la pâte, comme nous l'avons montré sur le système modèle (équation 5.2). Dans les expériences d'imbibition, cette concentration évolue dans le temps [6]. Une caractérisation complète de la cinétique de diffusion et d'adsorption des tensioactifs pourrait nous permettre de déterminer plus précisément les variation de mouillabilité, ce qui ne sera pas étudié en détail dans ce chapitre.

5.4.5 Observation de la microstructure

Des bulles solides sont obtenues avec le système (d) du tableau 5.1 pour une concentration de $8 \times 10^{-4}\,\mathrm{mol{\cdot}L^{-1}}$. Elle sont ensuite observées au microscope électronique à balayage (MEB, figure 5.12). Le film solide créé a une épaisseur de $55{\pm}5\,\mu$m. Ainsi, il provient d'un film liquide composé de multicouches de particules distribuées de façon homogène, même après drainage. Au grossissement le plus grand, les grains de calcaire (blanc) sont distingués des grains de ciment (gris), et mélangés à la phase hydratée (CSH). Ces phases de CSH montrent qu'il y a eu réaction d'hydratation, donc que le film fin retient suffisamment de liquide et de particules. On peut

6. Il y a plus de poudre en contact avec le liquide quand le front de liquide monte

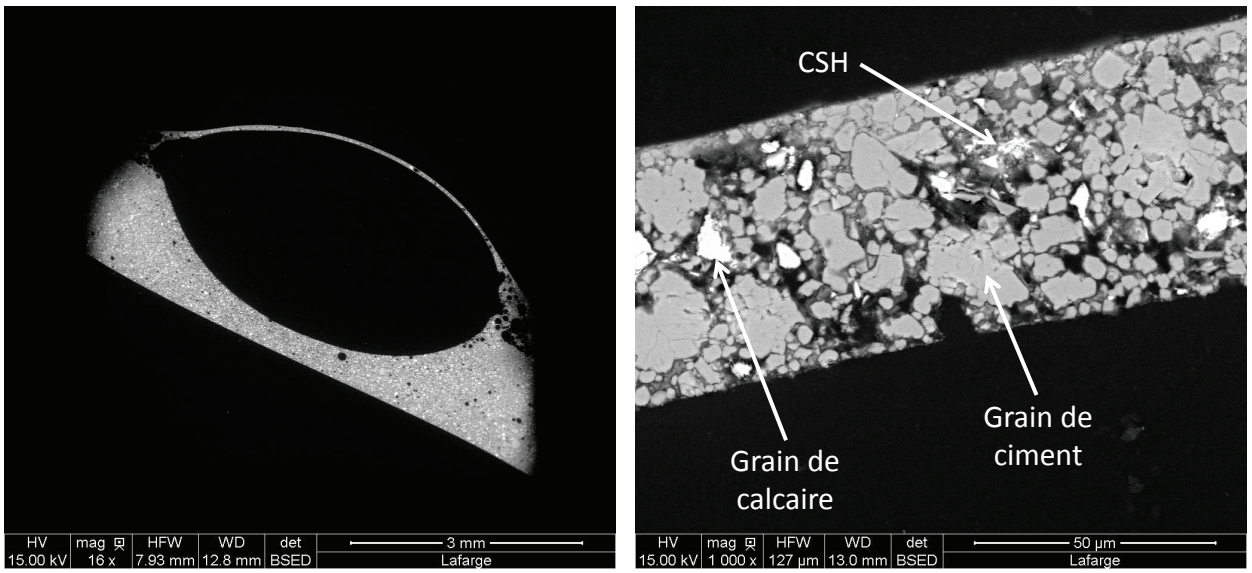


Fig. 5.12 – Images MEB de la coupe d'une bulle de ciment solide après 6 mois d'hydratation.

également remarquer que cette observation est réalisée 6 mois après le début de l'expérience. La phase de Portlandite a donc disparu par réaction avec le dioxyde de carbone de l'atmosphère (Neville, 1995).

5.5 Conclusion

Le bloquage des particules dans le film d'une bulle unique a été étudié, d'abord avec un système modèle contenant des billes de silice, et ensuite avec des particules de ciment. Dans les deux cas, nous avons montré expérimentalement que les particules sont retenues dans le film liquide si leur surface est partiellement hydrophobe. Dans le but d'obtenir de telles propriétés de surface, les tensioactifs doivent s'adsorber en monocouche sur les particules. Il faut donc qu'ils aient une charge opposée à celle de la surface des particules, avec une concentration intermédiaire légèrement inférieure à la CMC, de l'ordre de 0.1 CMC. L'expérience montre également qu'un état d'équilibre des particules sur la bulle est obtenu moins d'une minute après sa production : une bulle de ciment entièrement recouverte après cette première phase conduit la plupart du temps à une bulle solide et fermée après la prise.

Les paramètres gouvernant la dynamique d'adsorption des particules à l'interface ont également été identifiés. Ils jouent un rôle crucial dans les procédés de moussage, pour produire une mousse chargée en particules à l'échelle industrielle. Notre étude montre que l'interface doit être en contact avec les particules plus de 0.5 s, si les conditions sont optimisées, pour obtenir une bulle stable et possédant une armure granulaire. Par ailleurs, la fabrication et la solidification de films fins cimentaires est une première étape pour pouvoir ensuite créer du béton moussé à faible masse volumique, comportant des bulles fermées. Cependant, dans le matériau macroscopique, les interactions des films fins avec les bords de Plateau et les nœuds doivent être prises en compte.

Conclusion générale

Dans cette thèse, nous avons étudié la déformation d'interfaces liquide/gaz complexes et montré son importance sur les écoulements dans les mousses liquides sur différents systèmes physico-chimiques et différents événements à l'échelle locale.

Tout d'abord, nous nous sommes intéressés aux réarrangements topologiques pendant lesquels les bulles changent de voisines dans une mousse. Ce sont les événements élémentaires à l'origine de certaines propriétés rhéologiques et de stabilité des mousses. En réalisant des expériences sur une assemblée de films dans un cadre cubique, nous avons étudié la structure du film nouvellement formé. En particulier, les profils de vitesse et d'épaisseur ont été mesurés, et deux comportements distincts en ont été déduits : pour des tensioactifs rendant les interfaces mobiles, un écoulement élongationnel est observé ; dans le cas dit rigide, le film reste au repos, la création du nouveau film étant assurée par le liquide contenu dans les bords de Plateau. En réalité, on montre que la dynamique du réarrangement est contrôlée par une compétition entre ces deux mécanismes, même si l'échelle de temps semble être régie par d'autres paramètres. De plus, le changement de la géométrie du cadre en parallélépipède entraîne une contribution de l'inertie non négligeable. Dans ce cas, des déformations rapides de films fins sont observées, pouvant conduire à leur rupture.

Il serait alors intéressant de poursuivre cette étude par une analyse du comportement des films adjacents. En effet, ceux-ci semblent être à l'origine de la dynamique du réarrangement T1, mais aussi d'événements de coalescence. Afin de mieux comprendre pourquoi une mousse s'effondre, il est également nécessaire de déterminer quelle géométrie de réarrangement conduit à la déstabilisation du réseau de films, et donc par quel mécanisme la rupture se produit.

L'importance des propriétés interfaciales pour la déstabilisation de la mousse a également été étudiée lors d'une étude sur l'éclatement d'un film de savon unique. Dans ce cas, les interfaces sont soumises à une compression rapide et de grande amplitude dans une auréole. Nous avons montré que la dynamique d'ouverture du trou est ralentie par un mécanisme élasto-inertiel lorsque des tensioactifs rendent les interfaces rigides. De plus, des rides ou fractures apparaissent pour une compression critique de l'interface qui diminue avec l'élasticité, lorsque l'auréole touche le bord du cadre.

Ces expériences constituent donc un moyen simple de mesurer l'élasticité des interfaces rigides à haute fréquence. Une étude plus approfondie des profils d'épaisseur n'a pas ici été proposée, mais permettrait également d'obtenir la variation de l'élasticité avec la compression. Cependant, nous n'avons actuellement pas déterminé quel mécanisme est à l'origine des structures visibles sur le film (rides, plis ou fractures), ce qui semble crucial pour comprendre ce qui régit la vitesse d'ouverture du film lorsque l'auréole touche le cadre.

Un autre type d'interfaces complexes a été étudié, comportant non plus des tensioactifs solubles mais des particules solides. Une expérience modèle sur un radeau de particules placé

entre de l'air et de l'eau a été réalisée, et les propriétés mécaniques de ce granulaire 2D ont été mesurées lors de sa compression : des rides de surface apparaissent comme dans une feuille solide élastique, mais s'atténuent le long de l'interface par un effet Janssen typique des matériaux granulaires. Des mesures réalisées pour des tailles de particules bidisperses montrent l'importance de la transmission des chaînes de force dans le radeau dans son comportement élastique. Les radeaux de particules peuvent donc être considérés comme étant des milieux granulaires bidimensionnels, possédant des propriétés analogues aux granulaires 3D.

Cette étude pourrait être complétée par la dynamique de décompression du radeau lorsqu'un trou est ouvert au milieu de la barrière de compression. En effet, cette expérience permettrait une meilleure caractérisation du radeau en temps que granulaire 2D, par analogie à la vidange d'un silo observé en 3D. Des premières expériences ont été réalisées au RCPE (Graz, Autriche) au cours du stage de Louise Arbogast, et montrent une analogie du comportement observé avec la loi de Beverloo.

Nous avons également montré qu'il est possible de former un granulaire "humide" 2D, dans lequel les particules sont reliées par des ponts capillaires d'huile. Les interactions attractives entre les particules sont alors plus grandes, ce qui procure au radeau une meilleure résistance à la traction et à la compression. De façon très inattendue, les propriétés du radeau varient avec la quantité de liquide présente dans les ponts capillaires, bien au-delà d'un régime où l'huile ne s'insère que dans la rugosité des billes.

Dans le but de déterminer l'origine de ce comportement inattendu, il serait important d'étudier plus en détail cet effet de la quantité en huile dans les ponts capillaires, en améliorant l'expérience afin de la rendre plus reproductible. Il faudrait alors comparer les résultats obtenus à des expériences réalisées dans des milieux granulaires tridimensionnels. Par ailleurs, nous souhaitons utiliser les propriétés particulières des radeaux de particules "humides" pour former des objets armurés aux interfaces plus résistantes. Des gouttes enrobées ont ainsi pu être créée en faisant rouler une goutte d'eau sur une monocouche de grains "humide" (ponts capillaires d'huile) posée sur une surface solide. Même si l'huile présente dans l'enrobage de la goutte n'a pas pu être caractérisée, ce résultat est encourageant.

Les interfaces granulaires sont aujourd'hui largement utilisées pour créer des mousses ultra-stables. Une méthode très simple est l'utilisation de particules chargées, mises en suspension dans une solution de tensioactifs de charge opposée. Par adsorption des tensioactifs à la surface des particules, leurs propriétés de mouillage sont modifiées, et les grains ainsi formés peuvent stabiliser les mousses. Ce phénomène est étudié à l'échelle d'une bulle, dans un système modèle. Nous avons alors montré que des bulles très stables (plusieurs jours) peuvent être créées, à condition qu'elles passent un temps suffisamment long dans la suspension de particules avant de former un film fin. De plus, cette méthode de stabilisation peut être utilisée avec des matériaux plus complexes tels que le ciment. En contrôlant la charge et la concentration du tensioactif dans la solution, une bulle solide a ainsi pu être créée.

La génération de mousses solides étant un enjeux industriel important, il semble intéressant de poursuivre cette étude pour comprendre quels sont les mécanismes dynamiques permettant aux particules de s'adsorber aux interfaces pendant la génération d'une mousse. Par ailleurs, nous n'avons étudié la stabilité de la bulle qu'à court terme, alors que la fabrication d'une mousse solide nécessite la compréhension des divers phénomènes se produisant pendant la réaction d'hydratation et pouvant déstabiliser les bulles.

Pour tous les exemples étudiés dans cette thèse, nous nous sommes attachés à étudier aux échelles locales différents phénomènes conduisant à la déstabilisation d'une mousse (réarrange-

ments topologiques, ruptures de films liquides), et l'effet des particules solides sur la stabilité des interfaces liquide/gaz. Cependant, afin de mieux comprendre l'ultra-stabilité des mousses de particules, il serait intéressant de voir comment des interfaces granulaires se comportent lors d'événements locaux ayant lieu dans une mousse macroscopique. En particulier, on s'attend à ce que leurs propriétés particulières modifient le mécanisme de génération d'un film lors d'un réarrangement topologique, ou bien empêchent que celui-ci se produise. Dans le cas de la rupture d'un film liquide, la dynamique est déjà largement modifiée par la présence d'interfaces rigides, et on peut se demander comment le comportement va être modifié par des interfaces granulaires. Si une mousse ultra-stable est alors obtenue, l'étude des réarrangements topologiques sera indispensable pour comprendre comment elle s'écoule. Une mousse de particules ultra-stable sera par ailleurs un excellent intermédiaire pour fabriquer des mousses solides, à condition que la méthode de solidification ne déstabilise pas la structure.

Annexe A

Mesures de l'épaisseur du film liquide

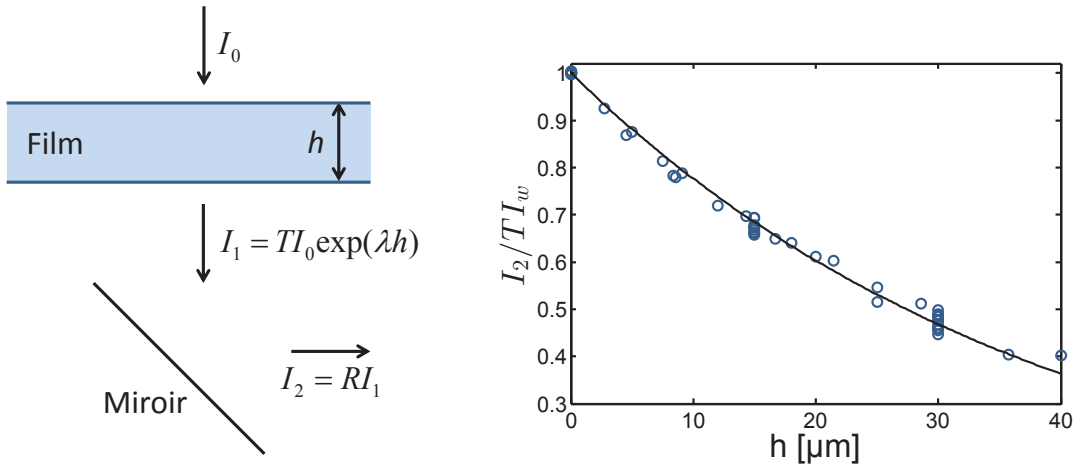
A.1 Mesures par absorption

Lorsque la lumière traverse un film liquide contenant du colorant, elle est en partie absorbée suivant la loi de Beer-Lambert (figure A.1(a)). Nous détaillons ici le calcul et la calibration permettant d'en déduire l'épaisseur.

Le coefficient de transmission du film liquide T et le coefficient de réflexion du miroir R sont définis, en l'absence de colorant, par l'équation suivante :

$$T = \frac{I_1(C_{\text{col}} = 0)}{I_0} \qquad \text{et} \qquad R = \frac{I_t}{I_1} \tag{A.1}$$

où I_0 est l'intensité de la lumière incidente sur le film, $I_1(C_{\text{col}} = 0)$ l'intensité transmise par le film, et I_t l'intensité réfléchie par le miroir. Dans ce cas, l'intensité reçue par la caméra est $I_t = RTI_0$.



(a) (b)

Fig. A.1 – (a) Représentation du chemin optique entre la source lumineuse et la caméra rapide, avec I_0 l'intensité incidente, h l'épaisseur de liquide traversée, T le coefficient de transmission du film, α le coefficient de Beer-Lambert et R le coefficient de réflexion du miroir. (b) Calibration de la loi de Beer-Lambert. Les points correspondent aux mesures dans des capillaires en verre, et le trait plein à la courbe d'équation $y = \exp(-cx)$.

En présence de colorant, la lumière est absorbée lorsqu'elle traverse le film liquide. L'intensité absorbée est reliée à l'épaisseur h par la loi de Beer-Lambert :

$$I_t(h) = RTI_0 \exp(-\alpha h) \qquad \text{avec} \qquad \alpha = \epsilon C_{\text{col}} \tag{A.2}$$

avec ϵ le coefficient d'extinction du colorant, en supposant que l'absorption de lumière est homogène suivant toutes les longueurs d'onde. Les différents paramètres nécessaires au calcul de l'épaisseur sont obtenus par la méthode suivante :

- L'intensité reçue par la caméra lorsque le film liquide est absent vaut $I_{0R} = RI_0$. Elle est enregistrée avant chaque mesure.
- Le coefficient de transmission T est donné lors de mesures avec un film ne contenant pas de colorant par le rapport de l'intensité transmise en présence du film liquide $RI_1(C_{\text{col}} = 0)$ et en son absence I_{0R}. La moyenne est calculée sur 14 mesures, ce qui donne $T \approx 0.951 \pm 0.02$.
- Le coefficient α est mesuré pour chaque solution, mais reste constant puisque la concentration en colorant est fixée. Il est calibré en remplissant des capillaires rectangulaires (section 20x200 μm, 30x300 μm, et 50x500 μm, Vitrocom) avec la solution colorée. Les capillaires sont ensuite positionnés à la place du film, et la lumière traverse une épaisseur contrôlée par la largeur du capillaire. La gamme de calibration est élargie à l'aide de dilutions (facteurs β_{dil} 1.2, 1.4, 1.7, 2, 2.5, 3.4, 5.9 et 11.1). Les absorptions mesurées sont considérés comme étant des épaisseurs équivalentes pour le concentrationC_{col}, car :

$$\alpha \left(\frac{C_{\text{col}}}{\beta_{\text{dil}}} \right) h = \alpha(C_{\text{col}}) h_{\text{eff}} \qquad \text{avec} \qquad h_{\text{eff}} = \frac{h}{\beta_{\text{dil}}} \tag{A.3}$$

  Les mesures de calibration sont données en figure A.1(b). L'exposant donné par l'ajustement vaut $\alpha \sim 0.0253 \pm 0.002\,\mu\text{m}^{-1}$.

A.2 Mesures par interférométrie

Lorsqu'un rayon lumineux de longueur d'onde λ_0 arrive sur une interface liquide/gaz, une partie de la lumière est réfléchie, tandis que l'autre partie est transmise. Le chemin optique incident sur le film, avec un angle θ_i, est représenté sur la figure A.2(a). La caméra reçoit donc la réflexion qui a lieu sur la première interface, ainsi que le rayon transmis par la première interface, réfléchi ensuite sur la deuxième, et finalement retransmis par la première interface. Les deux ondes interfèrent en raison de la différence de chemin optique δ_{opt} :

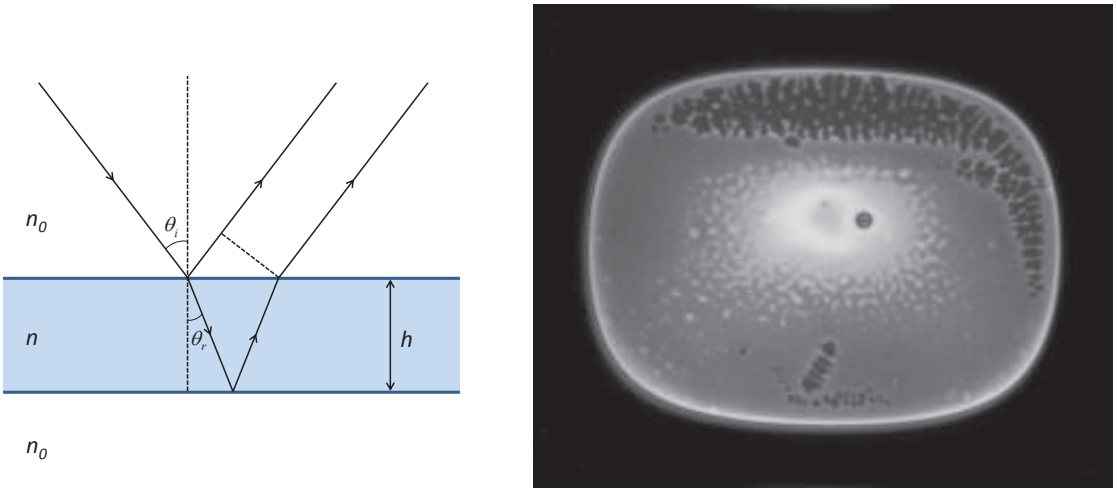
$$\delta_{\text{opt}} = 2nh(x, y, t) \cos\theta_r \quad \text{avec} \quad \sin\theta_r = \frac{\sin\theta_i}{n} \tag{A.4}$$

où θ_r et θ_i sont respectivement les angles d'incidence et de réfraction, et n est l'indice optique de la solution moussante. Dans la gamme considérée de concentration en glycérol, la variation de l'indice optique de l'eau sera supposée négligeable. La différence de phase $\Delta\phi$ s'écrit alors :

$$\Delta\phi = \frac{2\pi\delta_{\text{opt}}}{\lambda_0} \pm \pi = \frac{4\pi nh(x, y, t)\cos\theta_r}{\lambda_0} \pm \pi \tag{A.5}$$

Le terme en $\pm\pi$ provient d'un changement de phase généré par la réflexion. Ainsi, l'intensité I_t reçue par la caméra est déduite :

$$I_t(x, y, t) = I_1 + I_2 - 2\sqrt{I_1 I_2} \cos\left(\frac{4\pi nh(x, y, t)\cos\theta_r}{\lambda_0} \right) \tag{A.6}$$



(a) (b)

Fig. A.2 – a : Chemin optique dans le film liquide. b : Image d'un film créé par réarrangement T1 dans lequel un film noir est présent.

avec I_1 et I_2 les intensités des deux rayons considérés. Par conséquence, la condition d'interférences constructives est donnée par :

$$h(x, y, t) = \frac{2p + 1}{4n \cos \theta_r} \lambda_0 \tag{A.7}$$

et la condition d'interférences destructives par :

$$h(x, y, t) = \frac{p}{2n_1 \cos \theta_r} \lambda_0 \tag{A.8}$$

L'ordre p de l'interférence est nécessaire pour calculer une épaisseur absolue. Ainsi, il faut attendre que le film s'amincisse par drainage, jusqu'à obtenir un film noir, comme représenté figure A.2(b).

Annexe B

Billes de verre

B.1 Préparation des billes de verre

Les billes de verre sont silanisées afin de les rendre hydrophobes. Pour cela, elles sont d'abord nettoyées en les plongeant environ 10 min dans un mélange d'acide sulfurique concentré H_2SO_4 et d'eau oxygénée H_2O_2 appelé piranha, dans les proportions volumiques respectives 2/3 et 1/3. Les billes sont ensuite rincées plusieurs fois à l'eau distillée et à l'isopropanol, puis séchées sur une plaque chauffante pendant 30 min. La silanisation est ensuite réalisée en phase liquide, en immergeant et en mélangeant 20 min les billes dans une solution à 1% en masse de trichloro(perfluorooctyl)silane (Sigma, 97%, n°448931) dans du toluène anhydre (Sigma, 99.8%, n°244511). Le trichlorosilane réagit alors de façon homogène sur la surface des billes de verre, sa chaîne fluorée très hydrophobe étant dirigée vers l'extérieur (figure B.1). Après avoir séparé le solvant des billes, celles-ci sont rincées plusieurs fois à l'éthanol puis mises à sécher.

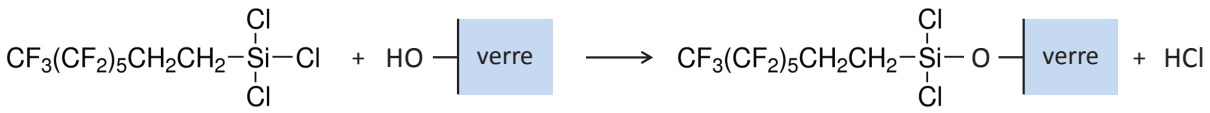


Fig. B.1 – Réaction de silanisation.

B.2 Distribution de taille des particules

Les distributions de taille de billes sont caractérisées avec un microscope optique, dont les images sont traitées sous ImageJ à l'aide du module Analyse Particles. La mesure du diamètre D choisie est le diamètre de Féret, qui correspond à la plus grande distance entre deux points du contour de la bille. Les histogrammes des diamètres sont représenté en annexes (B.2), et sont ajustés par une fonction gaussienne pour caractériser la distribution (tableau 4.1) :

$$y = c \exp\left(-\frac{(x-D)^2}{2\sigma^2}\right) \tag{B.1}$$

Les distributions de taille des particules utilisées dans le chapitre 4 sont données figure B.2.

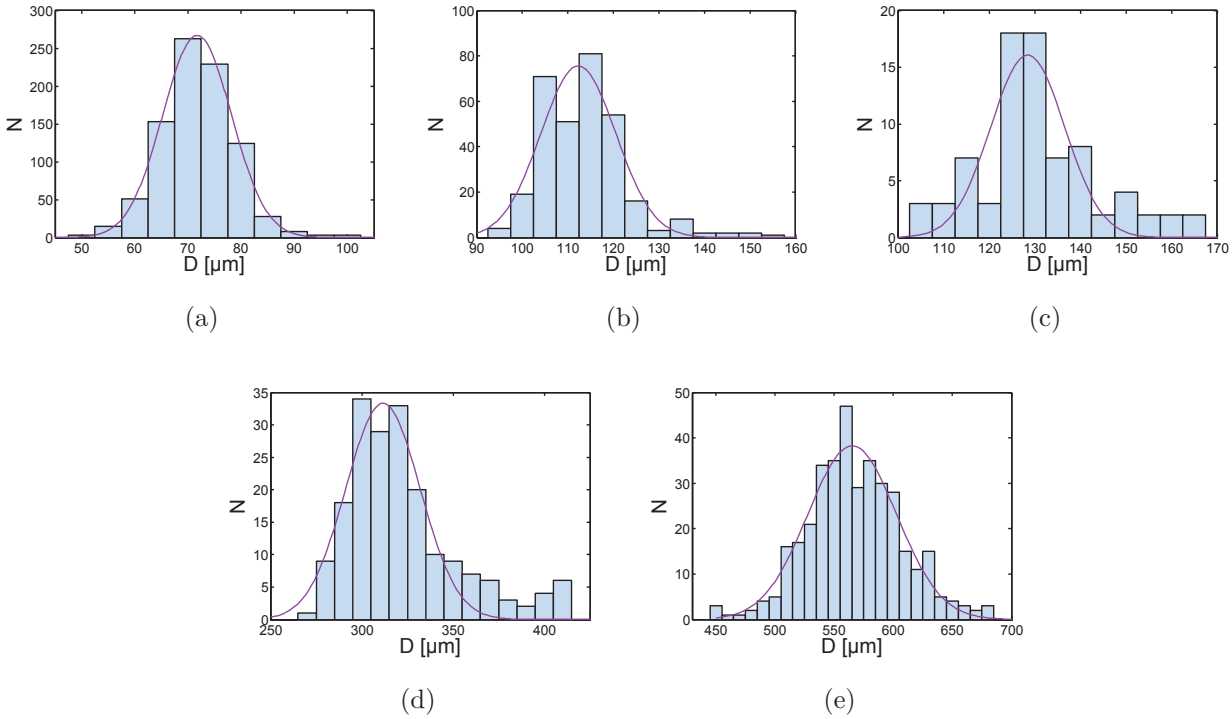


Fig. B.2 – Distribution de tailles des particules des lots n°1 (a), 2 (b), 3 (c), 4 (d) et 5 (e). La courbe représente l'ajustement de l'histogramme par une fonction gaussienne.

Annexe C

Mesure de la force avec l'élastique

C.1 Préparation de l'élastique

Un élastique est tendu à une extrémité de la cuve pour mesurer la force linéique appliquée par le radeau de particules. Il est fabriqué en mélangeant une base et un catalyseur pour qu'il y ait réticulation et formation d'un élastomère de polyvinylsiloxane. Le produit utilisé est de l'Elite Double 22 fast (Zhermack), habituellement utilisé par les dentistes pour la duplication de modèles, et dont le module d'Young vaut 0.8 MPa d'après le fabricant. Avant la polymérisation, le mélange est aspiré à l'aide d'une seringue dans des capillaires en verre de diamètre 700 μm, en faisant attention à ne pas intégrer de bulles d'air. Après la prise, le fil élastique est démoulé en cassant le capillaire, puis il est rincé à l'eau et à l'acétone. Il peut ensuite être conservé dans l'eau pendant plusieurs mois sans modification de ses propriétés.

Afin de placer l'élastique dans la cuve, ses deux extrémités sont collées avec de l'Araldite sur deux plaques de verre. Celles-ci sont ensuite fixées contre les bords de la cuve.

C.2 Déformation du fil extensible sous l'effet d'une force linéique

Au repos, l'élastique a une longueur L_0. Il est en fait dans un état précontraint, puisque qu'il est nécessaire de tendre l'élastique lors du collage. Sa longueur vaut donc L_1, avec $L_1 > L_0$. Une force linéique Π est appliquée perpendiculairement à l'élastique, tout le long de l'élastique. On définit $\lambda_0 = ES_0$, où E est le module d'Young de l'élastique, et S_0 sa section au repos.

C.2.1 Calibration de l'élastique

L'élastique doit dans un premier temps être calibré pour obtenir L_0 et λ_0. Pour cela, des masses M sont suspendues au milieu de l'élastique jusqu'à 15 g, et la longueur L de l'élastique déformé est mesurée (figure C.1(a)).

Soit T la tension de l'élastique, et α l'angle entre l'élastique et l'horonzontale. L'équilibre des forces nous donne l'équation :

$$Mg = 2T\sin(\alpha) \qquad \text{avec} \qquad \sin(\alpha) = \sqrt{1 - \left(\frac{L_1}{L}\right)^2} \tag{C.1}$$

La tension T est calculée en introduisant le module d'Young, et en considérant la variation de section lors de l'étirement de l'élastique :

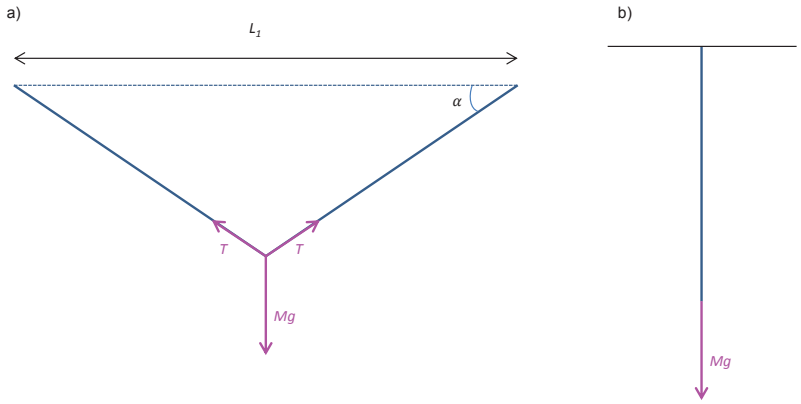


Fig. C.1 – Calibration de l'élastique tendu avec une masse suspendue au milieu (a) et d'un élastique pendant avec une masse à l'extrémité (a).

$$T = \lambda(L)\frac{L - L_0}{L_0} \quad \text{avec} \quad \lambda(L) = ES = \lambda_0 \frac{L_0}{L} \tag{C.2}$$

avec S la section de l'élastique quand sa longueur est L.

Finalement, on relie la force appliqué à la longueur du fil déformé par la relation :

$$Mg = 2\lambda_0 \frac{L - L_0}{L}\sqrt{1 - \frac{L_1^2}{L^2}} \tag{C.3}$$

Cette équation est vérifiée pour différents L_1 (53, 56 et 62 mm). La figure C.2 représente la force Mg en fonction de l'allongement effectif I :

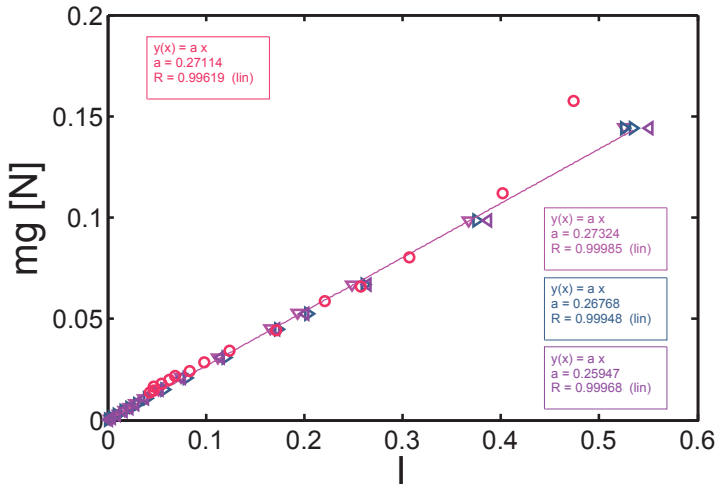


Fig. C.2 – Courbe de calibration d'un élastique mesurée par des masses en fonction de l'allongement défini par l'équation C.4. Les points roses, violets, et bleus triangulaires correspondent à des mesures réalisées avec un élastique fixé à ses deux bouts, pour des longueurs d'élastique L_1 valant respectivement 53, 56, et 62 mm, et la courbe rouge à un élastique vertical auquel une masse est fixée à l'extrémité.

$$I = 2\frac{L - L_0}{L}\sqrt{1 - \frac{L_1^2}{L^2}} \tag{C.4}$$

L'ajustement est réalisée en faisant varier L_0. Le coefficient de régression linéaire est maximal pour trois longueurs L_1 initiales lorsque L_0 est la longueur de repos de l'élastique, et le paramètre λ_0 est la moyenne des trois pentes obtenues pour cette valeur de L_0. Les trois courbes se superposent pour un L_0 de 52 mm, ce qui est inférieur d'environ 2 mm à l'observation visuelle.

La calibration est vérifiée en fixant l'élastique à une extrémité, et en plaçant des masses à l'autre extrémité (figure C.1(b)). Dans ce cas, la force est reliée à l'élongation par la relation suivante, en prenant en compte la variation de section de l'élastique :

$$Mg = \lambda_0 I \quad \text{avec} \quad I = \frac{L - L_0}{L} \tag{C.5}$$

Les cercles rouge de la figure C.2 donnent les points obtenus dans cette configuration, calculés en prenant la longueur de repos déterminée dans la première configuration. Il y a donc une très bonne correspondance entre les quatres mesures de λ_0, lorsque la variation de la section ainsi que la différence entre la longueur de fixation et la longueur de repos de l'élastique sont toutes les deux prises en compte. Par ailleurs, sachant que le diamètre de la section circulaire vaut 700 μm, le module d'Young mesuré vaut 0.69±0.02 MPa, ce qui est en très bon accord avec les données du fabricant.

C.2.2 Équations de déformation

On souhaite relier la déflexion de l'élastique à la pression de surface. Pour cela, nous écrivons l'équation de déformation de l'élastique lorsqu'il est soumis à une force linéique constante. Le bilan des forces sur un morceau de fil situé entre les abscisses x et x+dx de longueur ds s'écrit (figure C.3) :

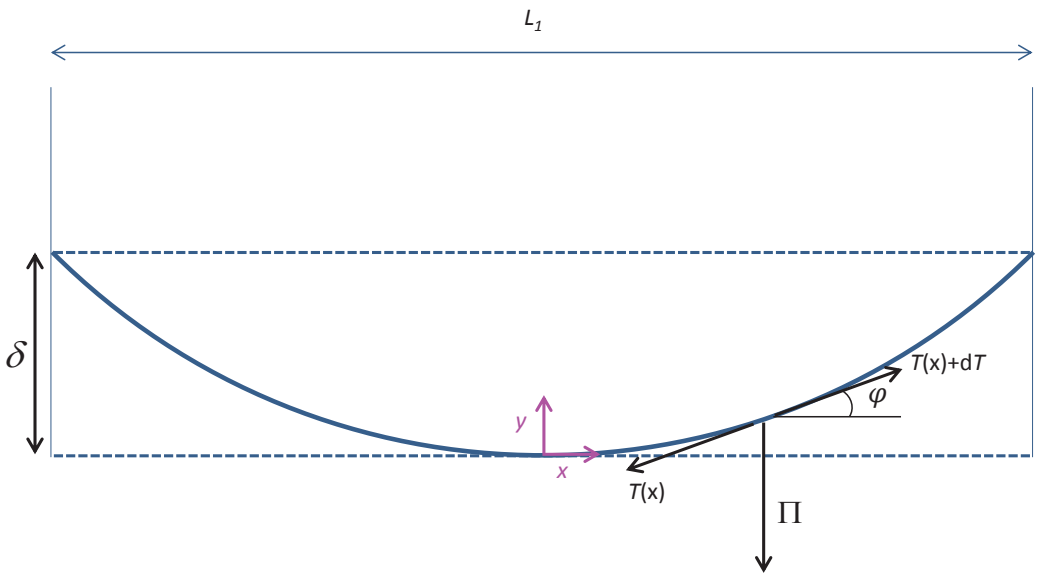


Fig. C.3 – Déformation de l'élastique sous l'effet d'une charge linéique.

$$d\vec{T} = \int \Pi ds \vec{j} \tag{C.6}$$

Où la tension T s'exprime de la façon suivante :

$$\vec{T} = T_x\vec{i} + \int \Pi ds\vec{j} \tag{C.7}$$

Ou encore :

$$\vec{T} = T_x\vec{i} + \Pi\vec{j}\int ds \tag{C.8}$$

Comme la tension de l'élastique est colinéaire avec la pente de l'élastique au point x, celle-ci peut s'écrire :

$$\frac{dy}{dx} = \frac{T_y}{T_x} = \frac{\Pi \int ds}{T_x} \tag{C.9}$$

Or :

$$ds^2 = dx^2 + dy^2 = dx^2\left(1 + \left(\frac{dy}{dx}\right)^2\right) \tag{C.10}$$

Donc :

$$\frac{d^2y}{dx^2} = \frac{\Pi}{T_x}\frac{ds}{dx} = \frac{\Pi}{T_x}\sqrt{1 + \left(\frac{dy}{dx}\right)^2} \tag{C.11}$$

L'intégration de cette équation, avec les conditions limites $\frac{dy}{dx}(x = 0) = 0$ et $y(x = 0) = 0$, donne :

$$y(x) = \frac{T_x}{\Pi}\left(\cosh\left(\frac{\Pi}{T_x}x\right) - 1\right) \tag{C.12}$$

L'élasticité du fil est introduite en exprimant T_x en fonction des caractéristiques de l'élastique. Pour cela, il faut utiliser la relation entre la contrainte et la déformation, en notant L la longueur de l'élastique déformé :

$$|\vec{T}| = \lambda\frac{L - L_0}{L_0} \quad \text{avec} \quad \lambda = \lambda_0\frac{L_0}{L} \tag{C.13}$$

où $|\vec{T}|$ est la force totale qui s'applique sur le fil élastique. Par l'équation C.8 :

$$|\vec{T}| = \sqrt{T_x^2 + \left(\Pi\int_0^{L_1/2} ds\right)^2} \tag{C.14}$$

Il faut désormais calculer $L/2 = \int_0^{L_1/2} ds$:

$$\int_0^{L_1/2} ds = \int_0^{L_1/2}\sqrt{1 + \left(\frac{dy}{dx}\right)^2}dx \tag{C.15}$$

Qui s'intègre en :

$$\frac{L}{2} = \frac{T_x}{\Pi}\sinh(\frac{\Pi L_1}{2T_x}) \tag{C.16}$$

Les équations C.13, C.14 et C.15 permettent donc d'obtenir la condition suivante :

$$\sqrt{T_x^2\left(1+\sinh^2\left(\frac{\Pi L_1}{2T_x}\right)\right)} = \lambda_0 \frac{\frac{T_x}{\Pi}\sinh\left(\frac{\Pi L_1}{2T_x}\right) - \frac{L_0}{2}}{\frac{T_x}{f}\sinh\left(\frac{\Pi L_1}{2T_x}\right)} \tag{C.17}$$

D'où :

$$T_x\left(\cosh\left(\frac{\Pi L_1}{2T_x}\right)\right) = \lambda_0\left(1 - \frac{L_0\Pi}{2T_x\sinh\left(\frac{\Pi L1}{2T_x}\right)}\right) \tag{C.18}$$

La forme du fil est donc donnée par le système des deux équations C.12 et C.18.

La force linéique Π est calculée à partir de la deflexion δ de l'élastique. En effet, par l'équation C.12 :

$$\delta = \frac{T_x}{\Pi}\left(\cosh\left(\frac{\Pi L_1}{2T_x}\right) - 1\right) \tag{C.19}$$

Ces equations C.18 et C.19 peuvent être simplifiées par un développement aux petites déformations de la pente de l'élastique à l'ordre 3, en considérant :

$$\frac{dy}{dx} \sim \frac{\Pi L_1}{T_x} \tag{C.20}$$

La force linéique qui s'applique sur tout l'élastique est alors donnée par :

$$\Pi = \frac{8\lambda_0}{L_1}\left[\left(1 - \frac{L_0}{L_1}\right)\frac{\delta}{L_1} + \left(\frac{4L_0}{3L_1} - 1\right)\left(\frac{2\delta}{L_1}\right)^3\right] \tag{C.21}$$

C.2.3 Calcul d'incertitude

Cette méthode de mesure de la force linéique génère cependant une incertitude non négligeable. En particulier, la précision dépend fortement de $L_1 - L_0$, puisque l'erreur de Π sur le terme d'ordre 1 en δ/L_1 vaut, en négligeant l'erreur sur la mesure de δ :

$$\frac{\Delta\Pi}{\Pi} = \frac{2\Delta L_1}{L_1} + \frac{L_1\Delta L_0 + L_0\Delta L_1}{L_1(L_1 - L_0)} \tag{C.22}$$

Le deuxième terme varie en $1/(L_1 - L_0)$, et l'erreur est donc très grande si l'élastique n'est pas assez tendu. Un manque de précision sur la mesure de distances peut donc entrainer une incertitude d'un facteur deux. Ainsi, les résultats d'expériences pour lesquelles l'erreur sur la pression de surface est supérieure à 10 mN/m seront présentés uniquement qualitativement, grâce à la déflexion qui est proportionnelle à la force linéique à l'ordre 1 en δ/L_1.

Bibliographie

M. Abkarian, A. B. Subramaniam, S. H. Kim, R. J. Larsen, S. M. Yang et H. A. Stone : Dissolution arrest and stability of particle-covered bubbles. *Physical Review Letters*, 99 (18):188301, novembre 2007. 109, 110

M. A. Aguirre, J. G. Grande, A. Calvo, L. A. Pugnaloni et J. C. Geminard : Pressure independence of granular flow through an aperture. *Physical Review Letters*, 104(23):238002, juin 2010. 113

H. Alarcon, O. Ramos, L. Vanel, F. Vittoz, F. Melo et J. C. Geminard : Softening induced instability of a stretched cohesive granular layer. *Physical Review Letters*, 105(20): 208001, novembre 2010. 118

R. G. Alargova, D. S. Warhadpande, V. N. Paunov et O. D. Velev : Foam superstabilization by polymer microrods. *Langmuir*, 20(24):10371–10374, novembre 2004. 112

Ivan Amato : Concrete solutions. *Nature*, 494:300–301, 2013. 156

B. Andreotti, Y. Forterre et O. Pouliquen : *Les milieux granulaires*. EDP Sciences, 2011. 117, 135

L. R. Arriaga, W. Drenckhan, A. Salonen, J. A. Rodrigues, R. Iniguez-Palomares, E. Rio et D. 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. 157

P. Aussillous et D. Quéré : Liquid marbles. *Nature*, 411(6840):924–927, juin 2001. 110, 111

P. Aussillous et D. Quéré : Properties of liquid marbles. *Proceedings of the Royal Society A-mathematical Physical and Engineering Sciences*, 462(2067):973–999, mars 2006. 110, 111

R. Aveyard, J. H. Clint, D. Nees et N. Quirke : Structure and collapse of particle monolayers under lateral pressure at the octane/aqueous surfactant solution interface. *Langmuir*, 16(23):8820–8828, novembre 2000. 128, 132

D. G. T. Barrett, S. Kelly, E. J. Daly, M. J. Dolan, W. Drenckhan, D. Weaire et S. Hutzler : Taking Plateau into microgravity : The formation of an eightfold vertex in a system of soap films. *Microgravity Science and Technology*, 20(1):17–22, juin 2008. 41, 45

T. Baumberger et C. Caroli : Solid friction from stick-slip down to pinning and aging. *Advances In Physics*, 55(3-4):279–348, mai 2006. 137

S. Besson et G. Debregeas : Statics and dynamics of adhesion between two soap bubbles. *European Physical Journal E*, 24(2):109–117, octobre 2007. 65

A. L. Biance, A. Calbry-Muzyka, R. Hohler et S. Cohen-Addad : Strain-induced yielding in bubble clusters. *Langmuir*, 28(1):111–117, janvier 2012. 43

A.-L. Biance, S. Cohen-Addad et R. Hölher : Topological transition dynamics in a strained bubble cluster. *Soft Matter*, 5:4672–4679, 2009. 42, 43, 44, 65, 67, 68, 73, 78, 91

A.-L. Biance, A. Delbos et O. Pitois : How topological rearrangements and liquid fraction control liquid foam stability. *Physical Review Letters*, 106:068301, 2011. 44, 52, 83, 84

B. P. Binks : Particles as surfactants - similarities and differences. *Current Opinion In Colloid & Interface Science*, 7(1-2):21–41, mars 2002. 112

B. P. Binks et T. S. Horozov : Aqueous foams stabilized solely by silica nanoparticles. *Angewandte Chemie-international Edition*, 44(24):3722–3725, 2005. 108, 109

B. P. Binks et R. Murakami : Phase inversion of particle-stabilized materials from foams to dry water. *Nature Materials*, 5(11):865–869, novembre 2006. 108

L. Bocquet, E. Charlaix, S. Ciliberto et J. Crassous : Moisture-induced ageing in granular media and the kinetics of capillary condensation. *Nature*, 396(6713):735–737, décembre 1998. 139

E. Bormashenko, Y. Bormashenko, A. Musin et Z. Barkay : On the mechanism of floating and sliding of liquid marbles. *Chemphyschem*, 10(4):654–656, mars 2009. 110

J. Boujlel et P. Coussot : Measuring the surface tension of yield stress fluids. *Soft Matter*, 9(25):5898–5908, 2013. 128

K. Brakke : Instability of the wet cube cone soap film. *Colloids and Surfaces A-physicochemical and Engineering Aspects*, 263(1-3):4–10, août 2005. 40, 41

D. M. A. Buzza, C. Y. D. Lu et M. E. Cates : Linear shear rheology of incompressible foams. *Journal De Physique II*, 5(1):37–52, janvier 1995. 43, 52

B. Cabane et S. Hénon : *Liquides : Solutions, dispersions, émulsions, gels*. Belin, 2003. 20, 158, 164

T. Cambau, J. Hure et J. Marthelot : Local stresses in the Janssen granular column. *Physical Review E*, 88(2):022204, août 2013. 136

I. Cantat : Gibbs elasticity effect in foam shear flows : a non quasi-static 2D numerical simulation. *Soft Matter*, 7(2):448–455, 2011. 43

I. Cantat : Liquid meniscus friction on a wet plate : Bubbles, lamellae, and foams. *Physics of Fluids*, 25(3):031303, mars 2013. 53, 72

I. Cantat, S. Cohen-Addad, F. Elias, F. Graner, R. Hölher, O. Pitois, F. Rouyer et A. Saint-Jalmes : *Les mousses : Structure et dynamique*. Echelles, 2010. 18, 22, 23, 24, 28, 31, 33, 35, 46, 91, 94

I. Cantat et B. Dollet : Liquid films with high surface modulus moving in tubes : dynamic wetting film and jumpy motion. *Soft Matter*, 8(30):3790–3796, 2012. 60

V. Carrier et A. Colin : Coalescence in draining foams. *Langmuir*, 19(11):4535–4538, mai 2003. 44, 83

C. Casagrande, P. Fabre, E. Raphael et M. Veyssie : Janus beads - Realization and behavior at water oil interfaces. *Europhysics Letters*, 9(3):251–255, juin 1989. 113

E. Cerda et L. Mahadevan : Geometry and physics of wrinkling. *Physical Review Letters*, 90(7):074302, février 2003. 150

L. Champougny, B. Scheid, F. Restagno et E. Rio : The role of surface elasticity in liquid film formation : Unifying Frankel and Landau-Levich-Derjaguin configurations. *arxiv*, 2014. 36

D. Y. C. Chan, E. Klaseboer et R. Manica : Film drainage and coalescence between deformable drops and bubbles. *Soft Matter*, 7(6):2235–2264, 2011. 58

R. Chand, M. A. Khaskheli, A. Qadir, Y. Sandali et Q. F. Shi : Influence of spontaneous percolation on apparent mass at the bottom of a janssen granular column. *Physica A-statistical Mechanics and Its Applications*, 393:96–100, janvier 2014. 139

C. Chuanuwatanakul, C. Tallon, D. E. Dunstan et G. V. Franks : Controlling the microstructure of ceramic particle stabilized foams : influence of contact angle and particle aggregation. *Soft Matter*, 7(24):11464–11474, 2011. 157

P. Cicuta et D. Vella : Granular character of particle rafts. *Physical Review Letters*, 102 (13):138302, avril 2009. 128, 132, 135, 136

Cohen, Fraysse, Rajchenbach, Argentina, Bouret et Raufaste : Inertial mass transport and capillary hydraulic jump in a liquid foam microchannel. *Physical Review Letters*, 112:218303, 2014. 82

S. Cohen-Addad, R. Hohler et O. Pitois : Flow in foams and flowing foams. *Annual Review of Fluid Mechanics, Vol 45*, 45:241–267, 2013. 34, 35, 36, 43

P. Colombo : In praise of pores. *Science*, 322(5900):381–383, octobre 2008. 156

P. Colombo et J. R. Hellmann : Ceramic foams from preceramic polymers. *Materials Research Innovations*, 6(5-6):260–272, décembre 2002. 156

S. L. Cormier, J. D. McGraw, T. Salez, E. Raphael et K. Dalnoki-Veress : Beyond Tanner's law : Crossover between spreading regimes of a viscous droplet on an identical film. *Physical Review Letters*, 109(15):154501, octobre 2012. 55

Séverine Costa : *Rhéologie Multiéchelle des Mousses Liquides*. Thèse de doctorat, Université Paris-Est Marne-La-Vallée, 2012. 94

Z.-G. Cui, Y.-Z. Cui, C.-F. Cui, Z. Chen et B. P. Binks : Aqueous foams stabilized by in Situ surface activation of CaCO3 nanoparticles via adsorption of anionic surfactant. *Langmuir*, 26:12567–12574, 2010. 157

F. E. C. Culick : Comments on a ruptured soap film. *Journal of Applied Physics*, 31(6):1128–1129, 1960. 28

P.-G. de Gennes, F. Brochard-Wyart et D. Quéré : *Gouttes, bulles, perles et ondes*. Echelles, 2004. 24, 160

F. de Larrard et T. Sedran : Mixture-proportioning of high-performance concrete. *Cement and Concrete Research*, 32(11):1699–1704, novembre 2002. 122

A. de Ryck et D. Quéré : Gravity and inertia effects in plate coating. *Journal of Colloid and Interface Science*, 203(2):278–285, juillet 1998. 26

G. Debregeas, P. Martin et F. Brochard-Wyart : Viscous bursting of suspended films. *Physical Review Letters*, 75(21):3886–3889, novembre 1995. 88, 89

D. Dendukuri, D. C. Pregibon, J. Collins, T. A. Hatton et P. S. Doyle : Continuous-flow lithography for high-throughput microparticle synthesis. *Nature Materials*, 5(5):365–369, mai 2006. 112

N. D. Denkov, I. B. Ivanov, P. A. Kralchevsky et D. T. Wasan : A possible mechanism of stabilization of emulsions by solid particles. *Journal of Colloid and Interface Science*, 150 (2):589–593, 1992. 162

N. D. Denkov, S. Tcholakova, K. Golemanov, K. P. Ananthapadmanabhan et A. Lips : Viscous friction in foams and concentrated emulsions under steady shear. *Physical Review Letters*, 100(13):138301, avril 2008. 43

N. D. Denkov, S. Tcholakova, K. Golemanov, K. P. Ananthpadmanabhan et A. Lips : The role of surfactant type and bubble surface mobility in foam rheology. *Soft Matter*, 5 (18):3389–3408, 2009. 36

N.E. Dorsey : *Properties of ordinary water-substance*. Reinhold, New York, 1940. 158

M. Durand et H. A. Stone : Relaxation time of the topological T1 process in a two-dimensional foam. *Physical Review Letters*, 97:226101, 2006. 43, 63, 65, 68, 69, 70, 71

L. J. Evers, S. Y. Shulepov et G. Frens : Bursting dynamics of thin free liquid films from Newtonian and viscoelastic solutions. *Physical Review Letters*, 79(24):4850–4853, décembre 1997. 90

N. I. D. Fenwick, F. Bresme et N. Quirke : Computer simulation of a Langmuir trough experiment carried out on a nanoparticulate array. *Journal of Chemical Physics*, 114(16): 7274–7282, avril 2001. 120, 132, 133

L. Ferrari, J. Kaufmann, F. Winnefeld et J. Plank : Multi-method approach to study influence of superplasticizers on cement suspensions. *Cement and Concrete Research*, 41 (10):1058–1066, octobre 2011. 169

A. T. Florence et G. Frens : Aureole profile in bursting soap films - Surface-tension and surface relaxation in rapidly compressed monolayers. *Journal of Physical Chemistry*, 76 (21):3024–3029, 1972. 93, 94, 95

L. Forny, I. Pezron, K. Saleh, P. Guigon et L. Komunjer : Storing water in powder form by self-assembling hydrophobic silica nanoparticles. *Powder Technology*, 171(1):15–24, janvier 2007. 108

S. Frankel et K. J. Mysels : Bursting of soap films .2. Theoretical considerations. *Journal of Physical Chemistry*, 73(9):3028–3038, 1969. 88, 90, 91, 92, 93, 94, 98, 99, 100, 102

R. Gabbrielli, A. J. Meagher, D. Weaire, K. A. Brakke et S. Hutzler : An experimental realization of the Weaire-Phelan structure in monodisperse liquid foam. *Philosophical Magazine Letters*, 92(1):1–6, 2012. 33

J. F. Geng et R. R. Behringer : Slow drag in two-dimensional granular media. *Physical Review E*, 71(1):011302, janvier 2005. 114

B. Geraud, L. Bocquet et C. Barentin : Confined flows of a polymer microgel. *European Physical Journal E*, 36(3):30, mars 2013. 47

Lorna J. Gibson et Michael F. Ashby : *Cellular solids : Structure and properties*. 1999. 156

K. Golemanov, N. D. Denkov, S. Tcholakova, M. Vethamuthu et A. Lips : Surfactant mixtures for control of bubble surface mobility in foam studies. *Langmuir*, 24(18):9956–9961, septembre 2008. 50, 101, 102

U. T. Gonzenbach, A. R. Studart, E. Tervoort et L. J. Gauckler : Stabilization of foams with inorganic colloidal particles. *Langmuir*, 22(26):10983–10988, décembre 2006a. 109

U. T. Gonzenbach, A. R. Studart, E. Tervoort et L. J. Gauckler : Ultrastable particle-stabilized foams. *Angewandte Chemie-international Edition*, 45(21):3526–3530, 2006b. 109, 157

J. Goyon, A. Colin, G. Ovarlez, A. Ajdari et L. Bocquet : Spatial cooperativity in soft glassy flows. *Nature*, 454(7200):84–87, juillet 2008. 43

P. Grassia, C. Oguey et R. Satomi : Relaxation of the topological T1 process in a two-dimensional foam. *European Physical Journal E*, 35(7):64, juillet 2012. 65, 77

M. Grzelczak, J. Vermant, E. M. Furst et L. M. Liz-Marzan : Directed self-assembly of nanoparticles. *Acs Nano*, 4(7):3591–3605, juillet 2010. 113

J. S. Guevara, A. F. Mejia, M. Shuai, Y. W. Chang, M. S. Mannan et Z. D. Cheng : Stabilization of Pickering foams by high-aspect-ratio nano-sheets. *Soft Matter*, 9(4):1327–1336, 2013. 112

T. C. Halsey et A. J. Levine : How sandcastles fall. *Physical Review Letters*, 80(14):3141–3144, avril 1998. 148

M. T. Hoang et C. Perrot : Solid films and transports in cellular foams. *Journal of Applied Physics*, 112(5):054911, septembre 2012. 156

D. J. Hornbaker, R. Albert, I. Albert, A. L. Barabasi et P. Schiffer : What keeps sandcastles standing ? *Nature*, 387(6635):765–765, juin 1997. 139

T. S. Horozov : Foams and foam films stabilised by solid particles. *Current Opinion In Colloid & Interface Science*, 13(3):134–140, juin 2008. 112

Y. F. Houst, P. Bowen, F. Perche, A. Kauppi, P. Borget, L. Galmiche, J. F. Le Meins, F. Lafuma, R. J. Flatt, I. Schober, P. F. G. Banfill, D. S. Swift, B. O. Myrvold, B. G. Petersen et K. Reknes : Design and function of novel superplasticizers for more durable high performance concrete (superplast project). *Cement and Concrete Research*, 38 (10):1197–1209, octobre 2008. 169

K. Huang, M. Brinkmann et S. Herminghaus : Wet granular rafts : aggregation in two dimensions under shear flow. *Soft Matter*, 8(47):11939–11948, 2012. 113, 139

S. Hutzler, M. Saadatfar, A. van der Net, D. Weaire et S. J. Cox : The dynamics of a topological change in a system of soap films. *Colloids and Surfaces A-physicochemical and Engineering Aspects*, 323(1-3):123–131, juin 2008. 41, 42, 81

H. J. Jin, W. Z. Zhou, J. Cao, S. D. Stoyanov, T. B. J. Blijdenstein, P. W. N. de Groot, L. N. Arnaudov et E. G. Pelan : Super stable foams stabilized by colloidal ethyl cellulose particles. *Soft Matter*, 8(7):2194–2205, 2012. 157

F. K. Juillerat, U. T. Gonzenbach, P. Elser, A. R. Studart et L. J. Gauckler : Microstructural control of self-setting particle-stabilized ceramic foams. *Journal of the American Ceramic Society*, 94:77–83, 2011. 156

S. I. Kam et W. R. Rossen : Anomalous capillary pressure, stress, and stability of solids-coated bubbles. *Journal of Colloid and Interface Science*, 213(2):329–339, mai 1999. 109

M. Y. Karim et E. I. Corwin : Eliminating friction with friction : 2D janssen effect in a friction-driven system. *Physical Review Letters*, 112(18):188001, mai 2014. 113

N. S. Klein, J. Bachmann, A. Aguado et B. Toralles-Carbonari : Evaluation of the wettability of mortar component granular materials through contact angle measurements. *Cement and Concrete Research*, 42(12):1611–1620, décembre 2012. 167

S. A. Koehler, S. Hilgenfeldt et H. A. Stone : Liquid flow through aqueous foams : The node-dominated foam drainage equation. *Physical Review Letters*, 82(21):4232–4235, mai 1999. 30

E. Kolb, P. Cixous et J. C. Charmet : Flow fields around an intruder immersed in a 2d dense granular layer. *Granular Matter*, 16(2):223–233, avril 2014. 114

L. Kondic : Instabilities in gravity driven flow of thin fluid films. *Siam Review*, 45(1):95–115, mars 2003. 61

P. A. Kralchevsky et K. Nagayama : Capillary interactions between particles bound to interfaces, liquid films and biomembranes. *Advances In Colloid and Interface Science*, 85 (2-3):145–192, mars 2000. 113

I. M. Krieger et T. J. Dougherty : A mechanism for non-newtonian flow in suspensions of rigid spheres. *Transactions of the Society of Rheology*, 3:137–152, 1959. 165

J. Kumaki : Monolayer of polystyrene monomolecular particles on a water-surface studied by Langmuir-type film balance and transmission electron-microscopy. *Macromolecules*, 21 (3):749–755, mars 1988. 128

A. Kumar, B. J. Park, F. Q. Tu et D. Lee : Amphiphilic Janus particles at fluid interfaces. *Soft Matter*, 9(29):6604–6617, 2013. 113

B. Laborie, F. Lachaussee, E. Lorenceau et F. Rouyer : How coatings with hydrophobic particles may change the drying of water droplets : incompressible surface versus porous media effects. *Soft Matter*, 9(19):4822–4830, 2013. 110

G. Lagubeau : *Interfaces à grains, et autres situations de mouillage nul.* Thèse de doctorat, Université Pierre et Marie Curie, 2010. 128

J. Lal et J. M. Di Meglio : Formation of soap films from insoluble surfactants. *Journal of Colloid and Interface Science*, 164(2):506–509, mai 1994. 27

D. Langevin : Rheology of adsorbed surfactant monolayers at fluid surfaces. *Annual Review of Fluid Mechanics, Vol 46*, 46:47–65, 2014. 21, 23

H. Lastakowski, F. Boyer, A. L. Biance, C. Pirat et C. Ybert : Bridging local to global dynamics of drop impact onto solid substrates. *Journal of Fluid Mechanics*, 747:103–118, mai 2014. 47

M. Le Merrer, S. Cohen-Addad et R. Hohler : Bubble rearrangement duration in foams near the jamming point. *Physical Review Letters*, 108(18):188301, mai 2012. 44

M. Le Merrer, S. Cohen-Addad et R. Hohler : Duration of bubble rearrangements in a coarsening foam probed by time-resolved diffusing-wave spectroscopy : Impact of interfacial rigidity. *Physical Review E*, 88(2):022303, août 2013. 44

K. Y. C. Lee : Collapse mechanisms of Langmuir monolayers. *Annu. Rev. Phys. Chem.*, 59:771–791, 2008. 102

H. Lhuissier et E. Villermaux : Destabilization of flapping sheets : The surprising analogue of soap films. *Comptes Rendus Mecanique*, 337(6-7):469–480, juin 2009a. 93, 95

H. Lhuissier et E. Villermaux : Soap films burst like flapping flags. *Physical Review Letters*, 103(5):054501, juillet 2009b. 30, 88

D. Y. Li et L. N. Y. Wong : The brazilian disc test for rock mechanics applications : Review and new insights. *Rock Mechanics and Rock Engineering*, 46(2):269–287, mars 2013. 151

N. Y. Liang, C. K. Chan et H. J. Choi : Dynamics of the formation of an aureole in the bursting of soap films. *Physical Review E*, 54(4):R3117–R3120, octobre 1996. 93, 95

R. Lipowsky : The conformation of membranes. *Nature*, 349(6309):475–481, février 1991. 121

M. M. Lipp, K. Y. C. Lee, D. Y. Takamoto, J. A. Zasadzinski et A. J. Waring : Coexistence of buckled and flat monolayers. *Physical Review Letters*, 81(8):1650–1653, août 1998. 102

X. N. Liu et J. H. Duncan : The effects of surfactants on spilling breaking waves. *Nature*, 421(6922):520–523, janvier 2003. 61, 74

B. Madivala, J. Fransaer et J. Vermant : Self-assembly and rheology of ellipsoidal particles at interfaces. *Langmuir*, 25(5):2718–2728, mars 2009. 112, 113

A. Maestro, E. Guzman, E. Santini, F. Ravera, L. Liggieri, F. Ortega et R. G. Rubio : Wettability of silica nanoparticle-surfactant nanocomposite interfacial layers. *Soft Matter*, 8 (3):837–843, 2012. 157, 162

K. Martens, L. Bocquet et J. L. Barrat : Spontaneous formation of permanent shear bands in a mesoscopic model of flowing disordered matter. *Soft Matter*, 8(15):4197–4205, 2012. 43

A. C. Martinez, E. Rio, G. Delon, A. Saint-Jalmes, D. Langevin et B. P. Binks : On the origin of the remarkable stability of aqueous foams stabilised by nanoparticles : Link with microscopic surface properties. *Soft Matter*, 4(7):1531–1535, 2008. 108, 109, 157

W. R. McEntee et K. J. Mysels : Bursting of soap films .i. An experimental study. *Journal of Physical Chemistry*, 73(9):3018–3028, 1969. 29, 89, 90, 93, 95

G. McHale et M. I. Newton : Liquid marbles : Principles and applications. *Soft Matter*, 7 (12):5473–5481, 2011. 110

Z. Mitrinova, S. Tcholakova, K. Golemanov, N. Denkov, M. Vethamuthu et K. P. Ananthapadmanabhan : Surface and foam properties of SLES plus CAPB plus fatty acid mixtures : Effect of pH for C12-C16 acids. *Colloids and Surfaces A-physicochemical and Engineering Aspects*, 438:186–198, décembre 2013. 95, 96, 99, 101

C. Monteux, E. Jung et G. G. Fuller : Mechanical properties and structure of particle coated interfaces : Influence of particle size and bidisperse 2D suspensions. *Langmuir*, 23 (7):3975–3980, mars 2007a. 128, 138

C. Monteux, J. Kirkwood, H. Xu, E. Jung et G. G. Fuller : Determining the mechanical response of particle-laden fluid interfaces using surface pressure isotherms and bulk pressure measurements of droplets. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 9(48):6344–6350, 2007b. 128, 132

K. J. Mysels et S. P. Frankel : Effect of a surface-induced gradual viscosity increase upon thickness of entrained liquid-films and flow in narrow channels. *Journal of Colloid and Interface Science*, 66(1):166–172, 1978. 24, 54

K. J. Mysels et B. R. Vijayendran : Film bursting .5. Effect of various atmospheres and anomaly of newton black films. *Journal of Physical Chemistry*, 77(13):1692–1694, 1973. 90

A.M. Neville : *Properties of concrete*. Longman Group Limited, 1995. 156, 170

M. Oettel et S. Dietrich : Colloidal interactions at fluid interfaces. *Langmuir*, 24(4):1425–1441, février 2008. 113

C. S. O'Hern, S. A. Langer, A. J. Liu et S. R. Nagel : Random packings of frictionless particles. *Physical Review Letters*, 88(7):075507, février 2002. 118

G. Ovarlez, C. Fond et E. Clement : Overshoot effect in the Janssen granular column : A crucial test for granular mechanics. *Physical Review E*, 67(6):060302, juin 2003. 137, 138, 139

M. I. Panhuis, S. Hutzler, D. Weaire et R. Phelan : New variations on the soap film experiments of Plateau - I. Experiments under forced drainage. *Philosophical Magazine B-physics of Condensed Matter Statistical Mechanics Electronic Optical and Magnetic Properties*, 78 (1):1–12, juillet 1998. 41

A. Perro, S. Reculusa, S. Ravaine, E. B. Bourgeat-Lami et E. Duguet : Design and synthesis of Janus micro- and nanoparticles. *Journal of Materials Chemistry*, 15(35-36):3745–3760, 2005. 113

S. U. Pickering : Emulsions. *Journal of the Chemical Society*, 91:2001–2021, 1907. 108

C. Planchette, A. L. Biance et E. Lorenceau : Transition of liquid marble impacts onto solid surfaces. *Epl*, 97(1):14003, janvier 2012a. 110, 111, 119, 121

C. Planchette, A. L. Biance, O. Pitois et E. Lorenceau : Coalescence of armored interface under impact. *Physics of Fluids*, 25(4):042104, avril 2013. 113

C. Planchette, E. Lorenceau et A. L. Biance : Surface wave on a particle raft. *Soft Matter*, 8(8):2444–2451, 2012b. 121

J. Plateau : *Statique expérimentale et théorique des liquides soumis aux seules forces moléculaires*. 1873. 18, 30, 40, 41

L. Pocivavsek, S. L. Frey, K. Krishan, K. Gavrilov, P. Ruchala, A. J. Waring, F. J. Walther, M. Dennin, T. A. Witten et K. Y. C. Lee : Lateral stress relaxation and collapse in lipid monolayers. *Soft Matter*, 4(10):2019–2029, 2008. 102, 128

A. Qadir, H. Guo, X. Liang, Q. Shi et G. Sun : Effect of the ratios of diameter of silo to bead on the pressure screening in granular columns. *European Physical Journal E*, 31 (3):311–314, mars 2010. 136

K. Ramamurthy, E. K. Kunhanandan Nambiar et G. Indu Siva Ranjani : A classification of studies on properties of foam concrete. *Cement & Concrete Composites*, 31:388–396, 2009. 156

W. Ramsden : "separation of solids in the surface-layers of solutions and 'suspensions' (observations on surface-membranes, bubbles, emulsions, and mechanical coagulation). preliminary account.". *Proceedings of the Royal Society of London*, 72(479):156–164, août 1903. 108

D. A. Reinelt et A. M. Kraynik : Simple shearing flow of dry soap foams with tetrahedrally close-packed structure. *Journal of Rheology*, 44(3):453–471, mai 2000. 42, 43

Etienne Reyssat : *Gouttes, films et jets : quand les écoulements modèlent les interfaces*. Thèse de doctorat, Université Paris 7-Denis Diderot, 2007. 89

H. E. Ries : Stable ridges in a collapsing monolayer. *Nature*, 281(5729):287–289, 1979. 102

E. Rio et A. L. Biance : Coalescence in liquid foams : Mechanics or thermodynamics. 2014. 28, 44

E. Rio, W. Drenckhan, A. Salonen et D. Langevin : Unusually stable liquid foams. *Advances In Colloid and Interface Science*, 205:74–86, mars 2014. 109

F. Rouyer, S. Cohen-Addad, M. Vignes-Adler et R. Hohler : Dynamics of yielding observed in a three-dimensional aqueous dry foam. *Physical Review E*, 67(2):021405, février 2003. 43

M. Safouane, D. Langevin et B. P. Binks : Effect of particle hydrophobicity on the properties of silica particle layers at the air-water interface. *Langmuir*, 23(23):11546–11553, novembre 2007. 128

R. Satomi, P. Grassia et C. Oguey : Modelling relaxation following T1 transformations of foams incorporating surfactant mass transfer by the marangoni effect. *Colloids and Surfaces A-physicochemical and Engineering Aspects*, 438:77–84, décembre 2013. 65, 77

L. Saulnier, L. Champougny, G. Bastien, F. Restagno, D. Langevin et E. Rio : A study of generation and rupture of soap films. *Soft Matter*, 10(16):2899–2906, 2014. 27, 28

L. Saulnier, F. Restagno, J. Delacotte, D. Langevin et E. Rio : What is the mechanism of soap film entrainment ? *Langmuir*, 27:13406–13409, 2011. 27

M. Scheel, R. Seemann, M. Brinkmann, M. Di Michiel, A. Sheppard, B. Breidenbach et S. Herminghaus : Morphological clues to wet granular pile stability. *Nature Materials*, 7(3):189–193, mars 2008. 152

J. Seiwert, B. Dollet et I. Cantat : Theoretical study of the generation of soap films :Role of interfacial visco-elasticity. *Journal of Fluid Mechanics*, 739:124–142, janvier 2014. 27

J. Seiwert, M. Monloubou, B. Dollet et I. Cantat : Extension of a suspended soap film : A homogeneous dilatation followed by new film extraction. *Physical Review Letters*, 111(9):094501, août 2013. 27, 52, 53, 54, 55

Jacopo Seiwert : *Entraînements visqueux*. Thèse de doctorat, Ecole Polytechnique, 2010. 26

S. Strauch et S. Herminghaus : Wet granular matter : a truly complex fluid. *Soft Matter*, 8(32):8271–8280, 2012. 148

A. R. Studart, U. T. Gonzenbach, E. Tervoort et L. J. Gauckler : Processing routes to macroporous ceramics : A review. *Journal of the American Ceramic Society*, 89(6):1771–1789, juin 2006. 156

A. B. Subramaniam, C. Mejean, M. Abkarian et H. A. Stone : Microstructure, morphology, and lifetime of armored bubbles exposed to surfactants. *Langmuir*, 22(14):5986–5990, juillet 2006. 109

I. Tanaka, M. Koishi et K. Shinohara : Evaluation of the wettability of spherical cement particle surfaces using penetration rate method. *Cement and Concrete Research*, 32(7):1161–1168, juillet 2002. 168

G. Taylor : The dynamics of thin sheets of fluid .3. Disintegration of fluid sheets. *Proceedings of the Royal Society of London Series A-mathematical and Physical Sciences*, 253(1274):313–321, 1959. 28

S. Tcholakova, N. D. Denkov, K. Golemanov, K. P. Ananthapadmanabhan et A. Lips : Theoretical model of viscous friction inside steadily sheared foams and concentrated emulsions. *Physical Review E*, 78(1):011405, juillet 2008. 43, 44

E. A. van Nierop, B. Scheid et H. A. Stone : On the thickness of soap films : an alternative to Frankel's law. *Journal of Fluid Mechanics*, 602:119–127, mai 2008. 26

N. Vandewalle, J. F. Lentz, S. Dorbolo et F. Brisbois : Avalanches of popping bubbles in collapsing foams. *Physical Review Letters*, 86(1):179–182, janvier 2001. 44

N. Vandewalle, M. Noirhomme, J. Schockmel, E. Mersch, G. Lumay, D. Terwagne et S. Dorbolo : Hysteretic behavior in three-dimensional soap film rearrangements. *Physical Review E*, 83:021403, 2011. 41, 42

L. Vanel et E. Clement : Pressure screening and fluctuations at the bottom of a granular column. *European Physical Journal B*, 11(3):525–533, octobre 1999. 138, 139

A. Varshney, A. Sane, S. Ghosh et S. Bhattacharya : Amorphous to amorphous transition in particle rafts. *Physical Review E*, 86(3):031402, septembre 2012. 128

K.P. Velikov, F. Durst et O.D. Velev : Direct observation of the dynamics of latex particles confined inside thinning water-air films. *Langmuir*, 14:1148–1155, 1998. 157

D. Vella, P. Aussillous et L. Mahadevan : Elasticity of an interfacial particle raft. *Europhysics Letters*, 68(2):212–218, octobre 2004. 113, 119, 120, 121, 122, 150

D. Vella, H. Y. Kim, P. Aussillous et L. Mahadevan : Dynamics of surfactant-driven fracture of particle rafts. *Physical Review Letters*, 96(17):178301, mai 2006. 113

B. R. Vijayendran : Bursting of soap films .6. Effect of electrolytes and desorption on shape of aureoles. *Journal of Physical Chemistry*, 79(23):2501–2508, 1975. 94, 95

C. Voivret, J. Y. Delenne, F. Radjai et M. S. El Youssoufi : Force transmission in highly polydisperse granular media. *Powders and Grains 2009*, 1145:297–300, 2009. 126, 127, 139

C. Voivret, F. Radjai, J. Y. Delenne et M. S. El Youssoufi : Space-filling properties of polydisperse granular media. *Physical Review E*, 76(2):021301, août 2007. 124, 144

Q. Z. Wang, X. M. Jia, S. Q. Kou, Z. X. Zhang et P. A. Lindqvist : The flattened brazilian disc specimen used for testing elastic modulus, tensile strength and fracture toughness of brittle rocks : analytical and numerical results. *International Journal of Rock Mechanics and Mining Sciences*, 41(2):245–253, février 2004. 150, 151

E. W. Washburn : The dynamics of capillary flow. *Physical Review*, 17(3):273–283, mars 1921. 160

WBCSD : Pathway to 2050 : Energy and climate change, 2005. 156

D. Weaire et R. Phelan : A counterexample to Kelvin conjecture on minimal-surfaces. *Philosophical Magazine Letters*, 69(2):107–110, février 1994. 33

D. Weaire, M. F. Vaz, P. I. C. Teixeira et M. A. Fortes : Instabilities in liquid foams. *Soft Matter*, 3(1):47–57, 2007. 41, 45

C. D. Willett, M. J. Adams, S. A. Johnson et J. P. K. Seville : Capillary bridges between two spherical bodies. *Langmuir*, 16(24):9396–9405, novembre 2000. 152

P. H. Winterfeld, L. E. Scriven et H. T. Davis : Percolation and conductivity of random two-dimensional composites. *Journal of Physics C-solid State Physics*, 14(17):2361–2376, 1981. 127

K. Yamada, S. Ogawa et S. Hanehara : Controlling of the adsorption and dispersing force of polycarboxylate-type superplasticizer by sulfate ion concentration in aqueous phase. *Cement and Concrete Research*, 31(3):375–383, mars 2001. 168

C. Ybert, W. X. Lu, G. Moller et C. M. Knobler : Collapse of a monolayer by three mechanisms. *Journal of Physical Chemistry B*, 106(8):2004–2008, février 2002. 102

P. J. Yunker, M. Gratale, M. A. Lohr, T. Still, T. C. Lubensky et A. G. Yodh : Influence of particle shape on bending rigidity of colloidal monolayer membranes and particle deposition during droplet evaporation in confined geometries. *Physical Review Letters*, 108 (22):228303, juin 2012. 113

D. Y. Zang, E. Rio, D. Langevin, B. Wei et B. P. Binks : Viscoelastic properties of silica nanoparticle monolayers at the air-water interface. *European Physical Journal E*, 31 (2):125–134, février 2010. 128, 132

W. Z. Zhou, J. Cao, W. C. Liu et S. Stoyanov : How rigid rods self-assemble at curved surfaces. *Angewandte Chemie-international Edition*, 48(2):378–381, 2009. 112

A. Zingg, F. Winnefeld, L. Holzer, J. Pakusch, S. Becker et L. Gauckler : Adsorption of polyelectrolytes and its influence on the rheology, zeta potential, and microstructure of various cement and hydrate phases. *Journal of Colloid and Interface Science*, 323(2):301–312, juillet 2008. 166, 169

Déformation d'interfaces complexes : des architectures savonneuses aux mousses de particules

Les propriétés des mousses liquides sont majoritairement gouvernées par les caractéristiques de leurs interfaces liquide/gaz. Nous illustrons ces effets à l'échelle locale par différents exemples :

- Les réarrangements topologiques, pendant lesquels les bulles changent de voisines, sont les événements élémentaires à l'origine de propriétés rhéologiques et de stabilité des mousses. En réalisant des expériences sur une assemblée de films dans un cadre cubique, nous avons étudié les mécanismes de formation du nouveau film pour différentes solutions de tensioactifs modifiant les propriétés interfaciales.
- L'observation de l'éclatement d'un film de savon unique montre que cette dynamique est ralentie à cause de l'élasticité des interfaces, jusqu'à l'apparition de rides ou de fractures pour une compression critique.
- Par des mesures force/déplacement, nous avons montré qu'un radeau de particules se comporte comme un granulaire 2D, qui peut se déformer en-dehors du plan de l'interface, et dans lequel la contrainte peut dépendre de la friction à la paroi. De plus, l'ajout de ponts capillaires entre les particules procure au radeau une meilleure résistance à la traction et à la compression.
- En injectant de l'air dans une pâte, nous avons créé des bulles stables dans des conditions permettant l'adsorption des tensioactifs à la surface des particules pour les rendre partiellement mouillantes. En utilisant ce mécanisme dans un système cimentaire, des bulles solides sont alors fabriquées.

Mots Clés : Interfaces liquide/gaz, Tensioactifs, Mousses, Réarrangements topologiques, Démouillage, Radeaux de particules, Ciment

Deformation of complex interfaces : from soapy structures to particulate foams

Properties of liquid foams are mainly governed by the features of liquid/gas interfaces. We illustrate this phenomenon at the local scale through different examples :

- Topological rearrangements, i.e. switching of neighboring bubbles, are the elementary process of liquid foams stability and dynamics. Experiments are performed in a cubic assembly of films, in order to investigate the mechanism of creation of the new film for different surfactants solutions and therefore different interfacial properties.
- Observation of soap film bursting shows that the dynamics is slowed down because of interfacial elasticity, until wrinkles or cracks appear for a critical compression.
- Through strength/displacement measurements, we show that a particle raft behaves as a 2D granular material, which can buckle, and whose stress can depend on wall friction. Moreover, the addition of liquid bridges between particles provides higher compressive and tensile strengths to the raft.
- Blowing air into a paste allows creating stable bubbles, when surfactants adsorb at particles surface, modifying their wetting properties. We demonstrate that this method can lead to solid bubbles with a cementitious system.

Keywords : Liquid/gas interfaces, Surfactants, Foams, Topological rearrangements, Dewetting, Particle raft, Cement