



**HAL**  
open science

# Structure et perméabilité des mousses liquides en présence d'une interaction attractive entre les bulles

Jordan Seknagi

► **To cite this version:**

Jordan Seknagi. Structure et perméabilité des mousses liquides en présence d'une interaction attractive entre les bulles. Matière Condensée [cond-mat]. Sorbonne Université, 2022. Français. NNT : . tel-03988854

**HAL Id: tel-03988854**

**<https://theses.hal.science/tel-03988854>**

Submitted on 14 Feb 2023

**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 présentée pour obtenir le grade de docteur

Sorbonne Université



Institut des Nanosciences de Paris  
École Doctorale de Physique en Ile de France

**Discipline : Physique**

---

# Structure et perméabilité des mousses liquides en présence d'une interaction attractive entre les bulles

---

PAR : **Jordan Seknagi**

MEMBRES DU JURY:

**Directeur de thèse** : Pr Reinhard HÖHLER, INSP - Université Gustave Eiffel, champs sur marne

**Examinatrice** : DR. Wiebcke DRENCKHAN, Université Charles Sadron, Strasbourg

**Examinateur** : DR, Georges DEBREGES, CNRS - Sorbonne Paris

**Examinatrice** : Dr. Anniina SALONEN, Université Paris Saclay

**Rapporteur** : Dr. Florence ROUYER, Université Gustave Eiffel, Champs sur marne

**Rapporteur** : Dr. Elise LORENCEAU, CNRS Grenoble

**Date de soutenance** : 16 Décembre 2022



# Résumé

---

Les mousses liquides sont des empilements compacts de bulles de gaz dispersées dans une solution de tensioactifs. Elles ont de nombreuses applications industrielles, entre autres dans le domaine agro-alimentaire ou celui du traitement des eaux et des déchets. Dans notre présent travail de thèse, on cherche à réaliser des mousses avec des nouvelles microstructures en faisant varier les interactions entre les bulles, caractérisées par l'angle de contact. Cette idée, jusqu'ici peu exploitée, est suggérée par une analogie entre les bulles et les atomes dont l'empilement forme des solides de structures diverses, en fonctions des interactions atomiques. Nous avons montré expérimentalement et numériquement comment la structure d'une mousse liquide dépend non seulement de la fraction volumique et de la taille des bulles, mais en plus, de sa physico-chimie. En effet, l'ajout de sel à une solution de tensioactifs ioniques peut induire des interactions attractives entre les bulles qui modifient les angles de contact, les interstices (bords de Plateau et nœuds) et la perméabilité de la mousse.

**Mots clés :** *Bulles, Tensioactifs ioniques, Adhesion, Angle de contact, Mousse de Pickering et Perméabilité.*

## Abstract

---

Liquid foams are compact packings gas bubbles dispersed in a surfactant solution. They have many industrial applications such as food production and the treatment of water or organic wastes. In my thesis work, we aim to create foam with new microstructures by varying the interactions between the bubbles, characterized by the contact angle. This so far not much exploited idea is suggested by an analogy between bubbles and atoms whose packings form solids with a variety of structures, depending on atomic interactions. We have shown experimentally and numerically how the structure of a liquid foam depends not only on the volume fraction and the size of the bubbles, but also on its physico-chemistry. Indeed, the addition of salt to a solution of ionic surfactants can induce attractive interactions between the bubbles which modify the contact angles, the interstices (plateau borders and nodes) and the foam permeability.

**Keywords :** *Bubbles, Ionic Surfactants, Adhesion, Contact Angle, Pickering Foam and Permeability*





# Remerciements

---

Je voudrais tout d'abord remercier mon directeur de thèse, le Professeur Reinhard Höhler qui m'a réellement apporté une grande partie de son savoir tant dans la patience que dans la passion. C'est une personne brillante dans son domaine et qui donne sans recevoir. Je remercie également l'Institut des Nanosciences de Paris, et plus particulièrement toute l'équipe du laboratoire Mécanique Multi-Échelle des Solides Faibles pour m'avoir accueilli et guidé tout au long de ma thèse.

Ensuite, comment pourrais-je oublier mon ancienne faculté de l'Université Paris Est Créteil et de l'Université Gustave Eiffel, Champs sur marne ? dans laquelle j'ai suivi mon cursus de licence et master spécialité Physique. J'ai rencontré des professeurs et collègues extraordinaires. Je tiens à remercier particulièrement Le Pr. Lotfi Bessais, Pr. Christine Cachet Vivier et Dr. Jean-Guillaume Malherbe, qui m'ont donné l'envie, la motivation et le plaisir de connaître les théories et la pratique de la physique à l'université. Ils ont une telle passion et un tel savoir à transmettre, que l'on ne peut qu'aimer la présence à leurs cours. Vous êtes ceux qui ont contribué à ma réussite aujourd'hui. Je ne vous oublierai jamais. Lors de ce cursus, j'ai rencontré deux collègues, Ryan Sedek et Sonia Gueheiria, qui sont, aujourd'hui, également en thèse de doctorat, spécialité, sciences des matériaux. Nous nous sommes soutenus tous les trois jusqu'à la fin de notre doctorat, qui a lieu en même temps. Vous êtes des piliers de ma réussite. J'espère que notre amitié ne cessera jamais malgré que le premier soit à Rouen et le second à Grenoble ! Les vrais amis ne sont jamais loin, peut-être dans la distance, mais jamais dans le cœur.

Enfin, je remercie ma famille pour tout l'amour, le respect et leurs persévérances qu'ils me donnent quotidiennement. Je vous aime du plus profond de mon cœur. Sans vous, jamais, tout ce qui est aujourd'hui abouti, n'aurait été envisageable. J'aimerais particulièrement soutenir mon père et ma mère, qui vivent des années extrêmement difficiles par la maladie. Une vie est si précieuse quand on la voit dans les yeux de celui qui regarde. Le courage n'est pas l'absence de peur, mais la capacité de vaincre ce qui fait peur.

*l'amour d'une famille, le centre autour duquel tout gravite et tout brille. Victor Hugo*



# Nomenclature

---

$\beta$	Turbidité
$\Delta V_g^{inj}$	Différence de volume de gaz injecté
$\Delta L$	Différence de Longueur de colonne de mousse
$\Delta P$	Différence de pression
$\epsilon$	Permittivité diélectrique du milieu
$\epsilon_0$	Permittivité diélectrique du vide
$\Gamma$	Excès de surface
$\gamma$	Tension de surface
$\gamma_f$	Tension de surface du film
$\kappa$	Constante d'une mousse monodisperse et ordonnée
$\lambda_D$	Longueur de debye
$\nu$	Viscosité de volume
$\nu_s$	Viscosité de surface
$\phi_g$	Fraction volumique de gaz
$\phi_g^*$	Fraction volumique de gaz critique
$\phi_l$	Fraction volumique de liquide
$\phi_l^*$	Fraction volumique de liquide critique
$\phi_S$	Fraction surfacique de la membrane
$\Pi_d$	Pression de disjonction
$\Pi_{El}$	Pression électrostatique
$\Pi_{st}$	Pression stérique
$\Pi_{VDW}$	Pression de Van der Waals
$\psi$	Potentiel électrostatique
$\rho$	Fraction de contact
$\theta$	Angle de contact

$\widetilde{\Pi}_c$	Pression capillaire adimensionnée
$\widetilde{\Pi}$	Pression osmotique adimensionnée
$\widetilde{R}$	rayon des bulles normée par sa valeur à une température de référence
$\widetilde{Z}$	Altitude adimensionnée
$A_0$	Aire d'une bulle
$A_c$	Aire des contacts
$A_f$	Aire des films
$A_K$	Aire interfaciale d'une cellule de Kelvin
$A_N$	Aire interfaciale des noeuds
$A_p$	Surface des pores
$A_S$	Surface spécifique
$A_{bp}$	Aire interfaciale des bordures de Plateau
$B_0$	Nombre de Boussinesq
$C_K$	Constante de Carman-Kozeny
$C_{max}$	Corrélation maximale de l'image
$CaCl_2$	Chlorure de calcium
$D_h$	Diamètre hydraulique
$d_c$	Diamètre de la facette de contact
$E_\gamma$	Energie d'adhésion
$L$	Longueur d'un pore cylindrique
$l_f$	Longueur de la facette de contact
$L_g$	Longueur de la colonne de gaz
$P_m$	Périmètre mouillé
$q$	Charge coulombienne
$r_i$	Niveaux d'affinement
$R_p$	Résistance à l'écoulement dans les bordures
$R_v$	Résistance à l'écoulement dans les noeuds
$R_W$	Rayon du germe

$r_q$	Rayon d'un pore cylindrique
$S_c$	Section de la colonne de mousse
$T_K$	Température de Krafft
$V_g$	Volume de gaz
$V_g^{binj}$	Volume de gaz injecté en l'absence de tensioactifs dans la solution
$V_g^{ej}$	Volume de gaz éjecté
$V_g^{inj}$	Volume de gaz injecté
$V_K$	Volume d'une cellule de Kelvin
$V_l$	Volume de liquide
$V_l^{ej}$	Volume de liquide éjecté
$V_l^{inj}$	Volume de liquide injecté
$V_{cs}$	Volume de la calotte sphérique
$V_r$	Vitesse de rotation
$V_{st}$	Volume de la sphère tronquée
$W$	Enthalpie libre du germe
$A$	Constante de Hamacker
$b$	Constriction
bcc	Cubique centrée
cfc	Cubique à faces centrées
CMC	Concentration Micellaire Critique
DOH	Dodécanol
$F$	Facteur de gonflement d'une sphère
$f$	Force répulsive
$g$	Accélération terrestre
$h$	Épaisseur des films
$K$	Courbure moyenne
$k$	Perméabilité
KCl	Chlorure de potassium

$kT$	Energie thermique
$NaCl$	Chlorure de sodium
$Q$	Débit d'injection
$R$	Rayon des bulles
$r$	Rayon de courbure
$S$	Seuil de l'image
$SDS$	Sodium Dodécyl Sulfate
$T$	Température

# Introduction

---

Les mousses liquides sont des empilements compacts de bulles de gaz dispersées dans une solution de tensioactifs [7]. Elles sont présentes naturellement dans notre quotidien quand on se lève le matin pour se laver les mains à l'eau savonneuse ou le soir pour les amateurs de bière entre amis dans un café. Elles ont de nombreuses applications industrielles qui exploitent leurs propriétés. Les mousses sont perméables, comme des milieux poreux [81]; ceci les rend utiles pour le traitement des eaux par une méthode de séparation appelée "foam fractionation column" ou "fractionnement de mousse". C'est un procédé de séparation sélectif par adsorption de molécules ou particules hydrophobes aux interfaces des bulles, lorsqu'un liquide s'écoule à travers la mousse. Ceci permet par exemple l'élimination de déchets organiques dans le domaine de l'aquaculture. Les mousses sont aussi utilisées dans l'industrie agro-alimentaire, comme liquide de forage dans l'industrie pétrolière ou comme précurseurs de matériaux aérés solides. Notamment dans l'industrie automobile pour les sièges de voiture, ou pour l'isolation thermique.

Dans tous ces domaines, on cherche à optimiser la microstructure pour obtenir des propriétés macroscopiques spécifiques. On peut obtenir de différentes microstructures, en choisissant leur fraction volumique de gaz et la distribution des tailles de bulles. Une possibilité supplémentaire, jusqu'à présent peu exploitée, consiste à faire varier les interactions entre les bulles. Cette idée est suggérée par une analogie entre les bulles et les atomes dont l'empilement forme un solide. Ce sont les différentes interactions atomiques qui déterminent l'ordre d'empilement atomique dans un cristal et aussi ses propriétés. On caractérise les interactions entre bulles par l'angle de contact entre les interfaces des bulles voisines qui se rencontrent. Dans le cas le plus courant où les interactions entre bulles sont purement répulsives, il est nul, et les publications sur les mousses liquides se concentrent généralement sur ce cas.

Dans ma thèse, nous avons montré expérimentalement et numériquement comment la structure d'une mousse liquide dépend non seulement de la fraction volumique et de la taille des bulles, mais en plus, de sa physico-chimie. En effet, ajout de sel à une solution de tensioactifs ioniques peut engendrer des interactions attractives entre les bulles qui modifient les angles de contact. Nous avons étudié comment cela change la taille des interstices (bords du Plateau et noeuds) et la perméabilité.



Notre mémoire sera divisé en quatre parties. Dans le premier chapitre, nous allons décrire la structure des mousses liquides en équilibre ainsi que les mécanismes d'interaction dans les films de savon selon l'état de l'art. Du fait que les interactions entre bulles peuvent être modifiées par une précipitation dans la solution, nous introduisons également les concepts de la thermodynamique des solutions.

Ensuite, le deuxième chapitre traitera des modélisations numériques à l'aide du logiciel Surface Evolver. Nous avons simulé des mousses ordonnées, de structure cubique à faces centrées, en présence d'interactions attractives ou non, dont le paramètre de contrôle est l'angle de contact  $\theta$ , dans des conditions similaires à celles que nous avons réalisées expérimentalement afin de comparer et développer nos résultats. En effet, nous avons choisi d'étudier numériquement et expérimentalement un même système modèle, des mousses monodisperses ordonnées. Cela facilite une comparaison quantitative entre expériences et modèles. Ces simulations permettent, en plus de résultats qualitatifs et quantitatifs, d'obtenir des vues de structures de mousses en 3D.

Le troisième chapitre met en avant nos travaux et résultats expérimentaux concernant l'angle de contact entre des paires de bulles entourées de liquide, dans une solution SDS-eau contenant du sel. Nous avons développé un nouveau dispositif expérimental pour cela qui permet de contrôler et varier *in situ* la température ainsi que la concentration de la solution et d'observer en fonction du temps les angles de contact avec grande précision. Nous montrerons qu'en augmentant la concentration du sel, nous obtenons des angles de contact supérieurs à ce qui a été décrit jusqu'aujourd'hui dans la littérature. Nous avons également développé un outil d'analyse numérique, basé sur la reconnaissance de formes, qui permet d'extraire des images obtenues précisément l'angle de contact.

Enfin, le dernier et quatrième chapitre, permettra de mettre en évidence expérimentalement et numériquement, l'impact de l'angle de contact sur la perméabilité d'une colonne de mousse monodisperse et ordonnée cubique à faces centrées. Pour cela, nous avons créé un dispositif expérimental, permettant de contrôler quantitativement et de faire varier *in situ* la température et la concentration en sel de la solution moussante. Il permet aussi de déterminer précisément la perméabilité de la mousse. Nous avons mis en évidence un fort impact de l'attraction entre les bulles sur la perméabilité, et nous expliquons l'origine de ce phénomène par des changements de la microstructure mis en évidence dans nos simulations.

# Table des matières

---

<b>Introduction</b>	<b>i</b>
<b>1 Généralités et état de l'art</b>	<b>1</b>
1.1 Structure des mousses liquides en équilibre . . . . .	3
1.1.1 Les mousses, des matériaux multiéchelles . . . . .	3
1.1.2 Tensioactifs et tension de surface . . . . .	3
1.1.3 Géométrie des mousses ordonnées . . . . .	7
1.1.4 Pressions osmotique et capillaire . . . . .	13
1.2 Mécanismes d'interaction dans les films . . . . .	17
1.2.1 Forces de Van der Waals . . . . .	17
1.2.2 Forces électrostatiques . . . . .	18
1.2.3 Forces stériques . . . . .	18
1.2.4 Forces de disjonction . . . . .	19
1.2.5 Forces adhésives . . . . .	20
1.3 Stabilité des mousses . . . . .	21
1.3.1 Murissement . . . . .	21
1.3.2 Coalescence . . . . .	22
1.3.3 Drainage . . . . .	22
1.4 Équilibre physico-chimique des solutions de tensioactifs . . . . .	23
1.4.1 Cinétique et thermodynamique de la précipitation . . . . .	23
1.4.2 Température de Krafft . . . . .	24
1.4.3 Effet Pickering . . . . .	25
1.4.4 Propriétés et stabilité des solutions de SDS contenant un sel . . . . .	28
1.5 Le drainage des mousses . . . . .	29
1.5.1 Introduction au drainage . . . . .	29
1.5.2 Modèle de Darcy . . . . .	30
1.5.3 Une mousse comme un réseau de résistances hydrauliques . . . . .	31
1.5.4 Modèles de la perméabilité . . . . .	33
1.5.5 Modèle empirique de Carman et Kozeny . . . . .	35
<b>2 Simulation des structures des mousses ordonnées, en fonction des interactions entre les bulles</b>	<b>37</b>
2.1 Introduction . . . . .	38
2.2 Simulation d'une mousse tridimensionnelle par une approche éléments finis	39

2.3	Implémentation de l'interaction attractive . . . . .	43
2.4	Validation des simulations en présence d'une interaction attractive par un modèle analytique . . . . .	44
2.5	Validation de nos simulations, pression capillaire et aire des contacts . . . .	48
2.6	Résultats de simulation de la pression capillaire et osmotique des mousses sans attractions . . . . .	50
2.7	Pression osmotique des mousses avec interactions attractives . . . . .	52
<b>3</b>	<b>Angle de contact</b>	<b>61</b>
3.1	Contexte et motivation . . . . .	63
3.2	Publication "Adhesive bubble interactions in ionic surfactant solutions containing salt" . . . . .	64
3.3	Dispositif expérimental . . . . .	76
3.3.1	Générateurs microfluidique de bulles monodisperses . . . . .	77
3.3.2	Élaboration d'un capillaire fin avec constriction contrôlée . . . . .	79
3.3.3	Protocole de nettoyage . . . . .	80
3.4	Résultats expérimentaux complémentaires, obtenus avec les systèmes <i>SDS</i> – <i>KCl</i> , <i>NaCl</i> , <i>CaCl<sub>2</sub></i> . . . . .	81
3.4.1	<i>SDS</i> – <i>CaCl<sub>2</sub></i> . . . . .	81
3.4.2	<i>SDS</i> – <i>NaCl</i> . . . . .	82
3.4.3	<i>SDS</i> – <i>KCl</i> . . . . .	85
3.5	Analyse et incertitudes des mesures de l'angle de contact . . . . .	88
3.6	Analyse et discussion . . . . .	92
3.6.1	Modèle d'interaction entre interfaces chargées . . . . .	92
3.6.2	Modèle d'interaction lié à la limite de solubilité du <i>SDS</i> . . . . .	95
3.6.3	Modèle d'interaction par adsorption de nanoparticules . . . . .	96
<b>4</b>	<b>Structure des mousses et perméabilité</b>	<b>97</b>
4.1	Introduction et motivation . . . . .	98
4.2	Publication The impact of adhesive bubble interactions on foam structure and permeability . . . . .	99
4.3	Modélisation de la perméabilité d'une mousse par l'approche de Carman-Kozeny . . . . .	113
4.4	Structure et perméabilité des mousses adhésives . . . . .	116
4.4.1	Dispositif expérimental et procédure de production de mousse . . .	116
4.4.2	Mesure de la fraction volumique de liquide . . . . .	122
4.4.3	Fiabilité des mesures de la fraction volumique liquide . . . . .	126
4.4.4	Mesure du diamètre des bulles . . . . .	127
4.4.5	Mesure de la perte de charge et de la longueur de la colonne de mousse	130

4.4.6	Mouvements des bulles au sein d'une mousse en présence d'un écoulement . . . . .	134
	<b>Conclusion</b>	<b>137</b>
	<b>Liste des publications</b>	<b>139</b>



# Généralités et état de l'art

---



## 1.1 Structure des mousses liquides en équilibre

### 1.1.1 Les mousses, des matériaux multiéchelles

Une mousse liquide est une dispersion concentrée de bulles de gaz dans un liquide, stabilisée par des molécules tensioactives. Les mousses solides sont obtenues en solidifiant la phase continue, elles conservent en grande partie la microstructure dans l'état liquide. On retrouve les mousses couramment dans la vie quotidienne et des applications industrielles, comme dans l'isolation, les détergents, le café, le champagne, et bien autres domaines industriels. C'est un matériau qui présente des structures à plusieurs échelles, allant du macroscopique à l'échelle moléculaire. En partant de l'échelle macroscopique, on distingue principalement trois niveaux d'organisation illustrés sur la figure 1.1.

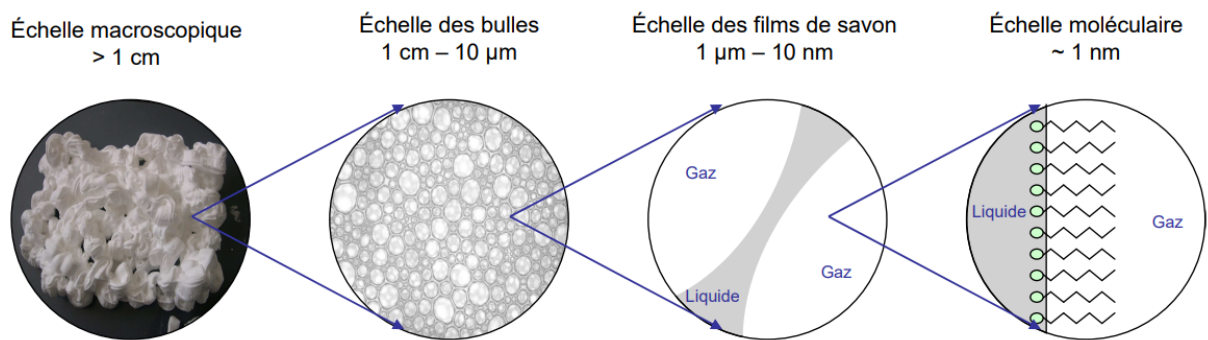


FIGURE 1.1 – Les différentes échelles de la structure des mousses, du visible à l'invisible. Pour comprendre les propriétés de ces matériaux, il faut aller plus loin dans la matière, jusqu'au cœur des interfaces gaz-liquide. [19]

À l'échelle macroscopique, les mousses, se comportent comme des matériaux solides, mous. Si on les regarde de plus près, on voit des bulles de gaz entourées d'un liquide. Jusqu'à cette échelle, ce matériau est observable par un microscope, mais au-delà, sur une échelle nanométrique, ce n'est plus suffisant. Aux interfaces gaz-liquide, sont adsorbées des molécules de tensioactifs[7]. Elles stabilisent la mousse selon différents processus physico-chimiques que nous détaillerons par la suite.

### 1.1.2 Tensioactifs et tension de surface

Un tensioactif est une substance soluble dans l'eau qui s'adsorbe aux interfaces gaz-liquide et qui stabilise les films dans une mousse. Le Sodium Dodecyle Sulfate (SDS) est un exemple. C'est une molécule amphiphile, avec une chaîne carbonée (queue) hydrophobe et une tête hydrophile polaire ionique. Les molécules se dissocient dans une solution aqueuse. Si elles rencontrent une interface gaz-liquide, les têtes se fixent dans l'eau et les queues dans le gaz.



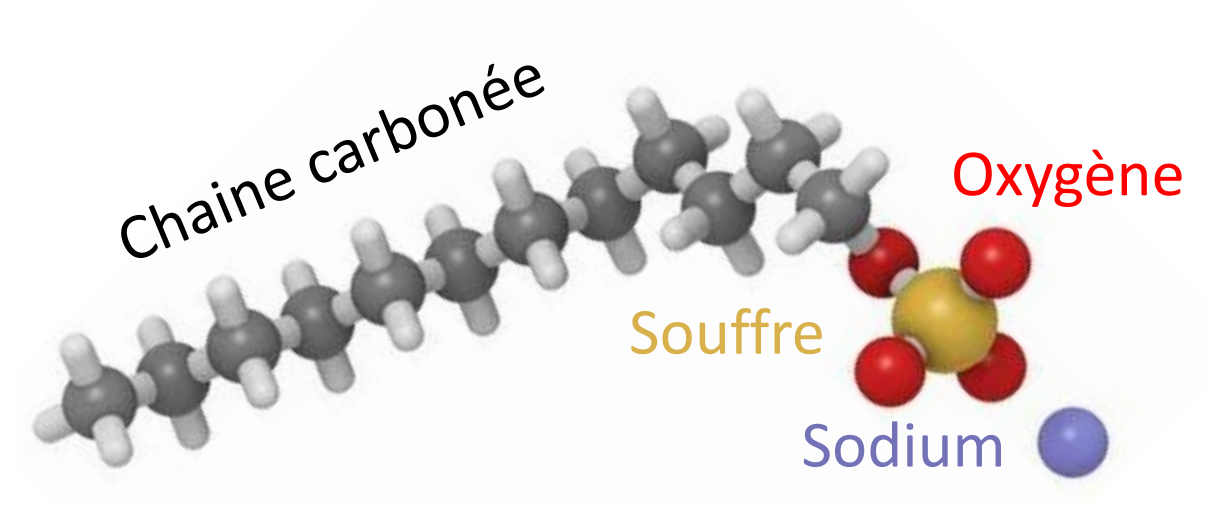


FIGURE 1.2 – Molécule de tensioactif anionique SDS. Dans l'eau, les ions de sodium se dissocient du reste de la molécule. La formule brute d'une telle molécule est  $C_{12}H_{25}NaO_4S$  [50, 77, 46].

Si une phase liquide est en contact avec une phase gazeuse, il existe alors une force de tension qui s'exerce au sein de l'interface gaz-liquide, et que l'on nomme tension de surface. On peut la mettre en évidence en suspendant un film de savon sur un cadre rectangulaire dont un côté, de longueur  $L$ , est mobile. La tension de surface  $\gamma$  est définie à partir de la force qu'il faut exercer pour maintenir l'équilibre du système. Pour un fluide donné, l'intensité de la force est proportionnelle à la longueur  $L$  :

$$F = 2\gamma L \quad (1.1)$$

Le coefficient 2 devant  $\gamma$  est expliqué par la présence de deux interfaces gaz-liquide. Enfin, l'énergie dépensée pour augmenter l'aire interfaciale de  $dA$  en déplaçant l'élément mobile du cadre correspond au travail de la force de  $dX$  :

$$dE = FdX = \gamma dA \quad (1.2)$$

La tension de surface s'exprime en  $J/m^2$  ou en  $N/m$ ; elle dépend des tensioactifs et de la température.

Pour s'approcher à une configuration d'équilibre, les systèmes physiques cherchent généralement à minimiser leur énergie. Par conséquent, la surface libre d'un liquide se déforme naturellement pour être la plus petite possible, compte tenu des conditions et autres forces auxquelles le système est soumis. Le cas d'une interface entre deux phases sous des pressions qui diffèrent de  $\Delta P$  est particulièrement important, la tension de surface gouverne alors sa courbure moyenne à l'équilibre. On définit la courbure en un point d'une ligne tracée sur un plan comme l'inverse du rayon d'un cercle tangent à cette ligne. Sur une

surface courbée située dans un espace 3D, on peut identifier deux directions principales indépendantes de courbure, associées à deux rayons,  $r_1$  et  $r_2$ . La courbure moyenne est alors définie comme

$$K = \frac{1}{2} \left( \frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right) \quad (1.3)$$

La loi de Laplace relie la différence de pression  $\Delta P$  à la tension  $\gamma$  et la courbure moyenne d'une interface.

$$\Delta P = 2K\gamma. \quad (1.4)$$

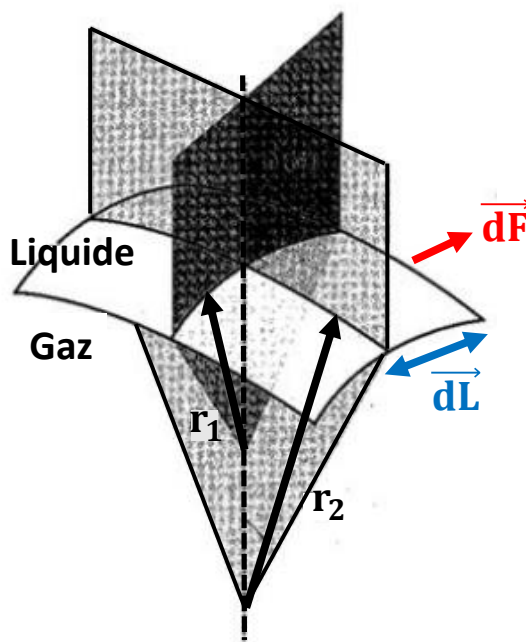


FIGURE 1.3 – Courbure d'une interface gaz-liquide. [7]

Les tensioactifs ont un impact sur la tension de surface en s'adsorbant aux interfaces gaz-liquide, ils diminuent ainsi l'énergie interfaciale. Dans le cas du tensioactif SDS présenté ci-dessus, en présence d'une interface gaz-eau, les têtes vont interagir favorablement avec le liquide, tandis que les queues avec le gaz. Ceci favorise une adsorption et il se forme une monocouche aux interfaces. Ce processus est décrit par le modèle de Gibbs dans le cadre de la physique statistique[73]. L'adsorption des tensioactifs en surface abaisse l'énergie du système et la tension superficielle décroît.

Lorsque l'on augmente la concentration de SDS en solution, on atteint une limite de solubilité : les molécules de tensioactifs se regroupent alors en micelles, de façon à réduire la surface de contact des queues hydrophobes avec l'eau. Ce phénomène physique intervient quand la concentration de SDS est supérieure à une concentration micellaire critique (CMC) cf. Fig. 1.4. La tension de surface décroît jusqu'à un minimum. Cette dernière valeur ne varie plus, quel que soit l'apport de tensioactif en solution. Nous pouvons observer deux domaines de la courbe de la tension de surface en fonction de la concentration en tensioactif sur le graphique 1.4.

- **Domaine I :** pour une concentration très faible en tensioactif, leur concentration en surface augmente avec la concentration en volume. La mise en équilibre fait intervenir deux processus, la diffusion des tensioactifs du volume vers l'interface et l'adsorption à l'interface. La tension de surface décroît fortement avec l'addition de tensioactif. L'adsorption des molécules n'étant pas instantanée, la tension de surface évolue progressivement avant de se stabiliser.
- **Domaine II :** On remarque que la tension de surface n'évolue plus en fonction de la concentration en tensioactif, à partir d'une concentration pour laquelle des micelles se forment, appelée Concentration Micellaire Critique (CMC)[7]. Cette grandeur est dépendante du tensioactif. Par exemple, pour le SDS, la CMC est proche de 8 mM/L. La pente de la courbe au point "CMC" est peut-être exprimée en utilisant l'isotherme de Gibbs. Cela conduit à une estimation de l'excès de surface (exprimé en  $\text{mol}/\text{m}^2$ ) présent à la surface du liquide, donnée par :

$$\Gamma = \frac{-1}{RT} \frac{d\gamma}{d \ln C} \quad (1.5)$$

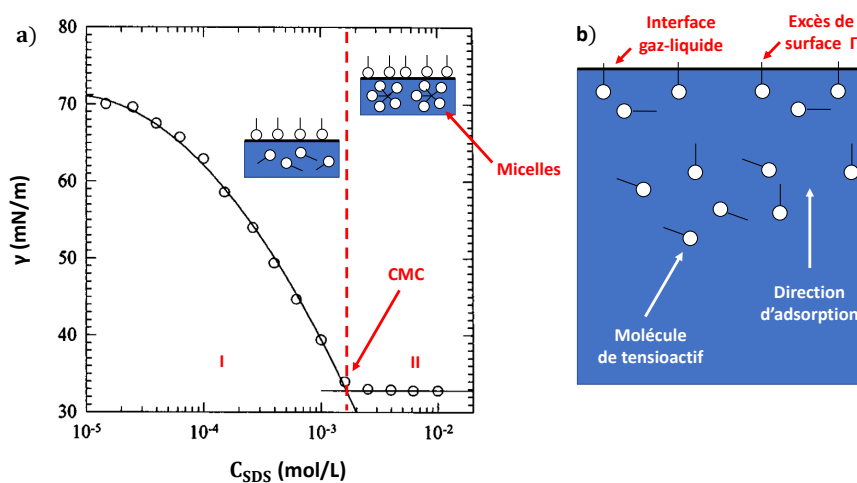


FIGURE 1.4 – a) Tension de surface  $\gamma$  en fonction de la concentration de SDS [30]. b) Dynamique d'adsorption des molécules de tensioactifs aux interfaces. [47, 73, 7].

### 1.1.3 Géométrie des mousses ordonnées

On caractérise un élément de volume dans une mousse par sa fraction volumique liquide  $\phi_l$ , déterminé par les volumes de gaz  $V_g$  et liquide  $V_l$  qu'il contient.

$$\phi_l = \frac{V_l}{V_l + V_g} \quad (1.6)$$

La figure 1.5, extraite de mes expériences, montre que suite au drainage du liquide qui amène à un équilibre entre les forces capillaires et celles de la gravité, une colonne de mousse présente une fraction volumique de liquide qui diminue avec la hauteur. La partie supérieure de la mousse est très sèche, les bulles sont fortement écrasées les unes contre les autres pour la poussée d'Archimède, avec pratiquement aucun liquide autour de ces bulles. En bas de la colonne, au contact du liquide, la mousse est humide et les bulles sont quasiment sphériques. Dans une mousse monodisperse et ordonnée, l'empilement des bulles peut présenter deux structures distinctes, selon la fraction volumique liquide  $\phi_l$ .

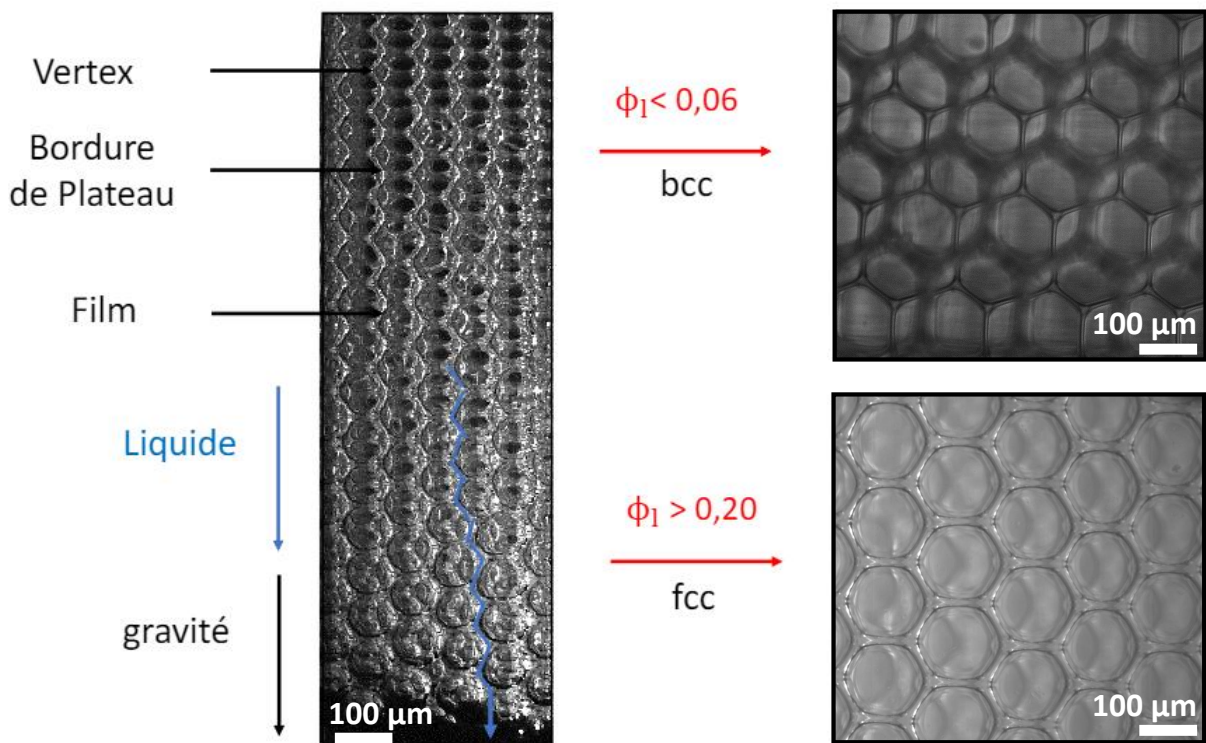


FIGURE 1.5 – Cliché expérimental d'une colonne de mousse monodisperse, dont l'empilement des bulles de gaz est ordonné. Suite à l'écoulement du liquide à travers la mousse sous l'effet de la gravité, appelé drainage, la fraction volumique liquide  $\phi_l$  à l'équilibre diminue en fonction de l'altitude dans la mousse. Les bulles du haut sont polyédrales (cellules bcc-Kelvin), alors que celles du bas, proche du liquide, sont sphériques (mousse humide).

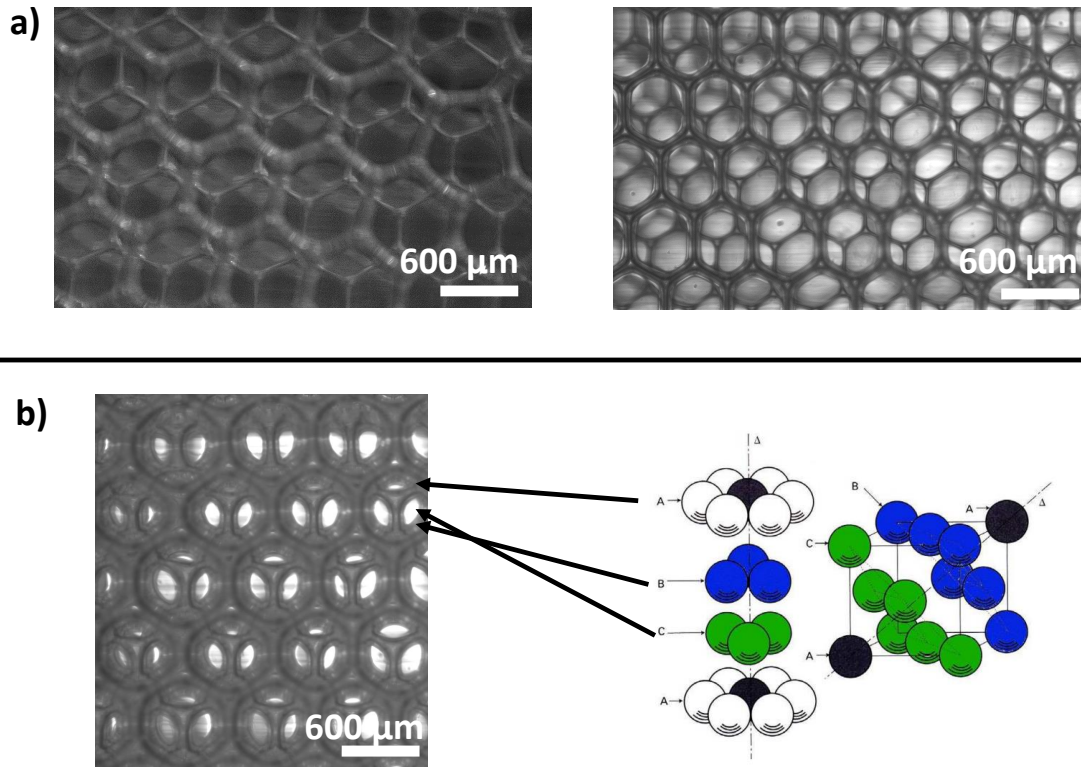


FIGURE 1.6 – Illustrations des deux réseaux cristallographiques d'une mousse monodisperse ordonnée sèche a) et humide b). a) Empilement des cellules élémentaires d'une structure de Kelvin bcc observée sous deux éclairages distinctes. b) Structure hexagonale en surface d'une mousse humide associée à une illustration d'une organisation cfc en volume. Les figures sont issues de mes expériences. [19, 80, 48, 76]

- $\phi_l < 0,06$  , Nous avons spontanément, après drainage de la mousse, dans cette zone, une structure cristallographique cubique centrée, avec comme cellule élémentaire une cellule dite de Kelvin. En surface, on retrouve un motif en forme de "double Y" visible à l'intérieur des bulles (cf. Fig. 1.6).
- $0,06 < \phi_l < 0,26$  , L'empilement est une structure cubique face centrée ou hexagonale compacte. À l'intérieur des bulles visibles en surface, on remarque un motif qui est révélateur de l'empilement, illustré sur la figure 1.6).
- $\phi_l = 0,26$  correspond à un empilement cfc cubique face centré ou hexagonal compacte de sphères parfaites, c'est la plus grande fraction liquide pour laquelle une mousse ordonnée peut exister. Aux fractions liquides supérieures à cette limite, les bulles voisines ne se touchent plus, on appelle un tel système, un « liquide bulleux ». Il ne se comporte plus comme un solide mou, mais comme un liquide, instable en présence de gravité.

La microstructure d'une mousse sèche, montrée sur le cliché expérimental Fig.1.6, présente un réseau constitué de bordures de Plateau où trois films séparant des bulles se rejoignent et de nœuds (aussi appelés vertex) où les bordures de Plateau se rencontrent, illustrés schématiquement sur la figure 1.7. Une mousse sèche obéit à des lois géométriques nommées en l'honneur d'un physicien belge "lois de Plateau" que nous allons énoncer ci-dessous 1.1.3.

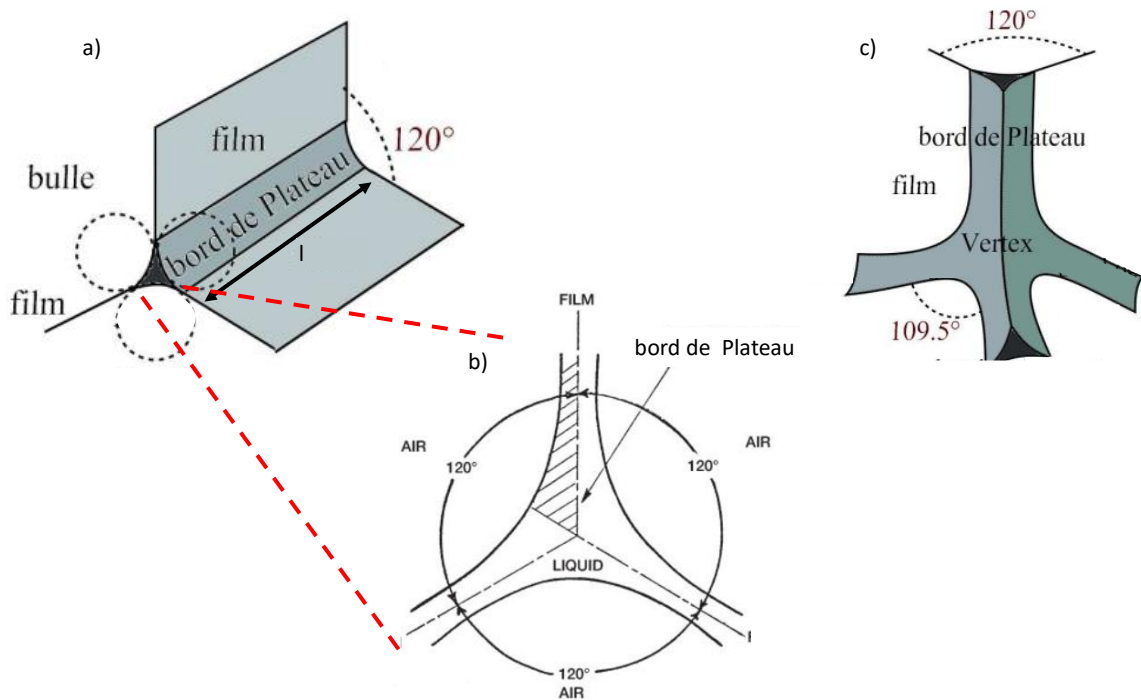


FIGURE 1.7 – Illustration de la microstructure d'une mousse. (a) Une bordure de Plateau à la jonction de trois films. (b) Vue en coupe d'une Plateau. (c) Un nœud où trois bordures se rencontrent. Ces illustrations sont valables pour des mousses sèches. Dans le cas des mousses humides, la distinction entre nœud et bordures de Plateau n'est plus très bien définie, les bordures sont très larges.

### Énoncé des lois de Plateau pour des mousses sèches

- **Équilibre des films** : la courbure moyenne des films de savon est constante et fixée par la loi de Laplace.
- **Équilibre des bordures de Plateau** : les films se rencontrent par trois aux bords de Plateau en formant un angle de  $120^\circ$ .
- **Équilibre des nœuds** : les bords de Plateau se recoupent par quatre au niveau des nœuds en formant un tétraèdre régulier, avec des angles égaux à  $\arccos(0.33) = 109.5^\circ$  entre les bordures de Plateau.



Chaque paire de bulles en contact est séparée par un film qui à deux interfaces gaz-liquide. L'épaisseur  $h$  des films liquides aux contacts entre les bulles est de l'ordre de grandeur de 10 nanomètres (figure 1.8). Elle est déterminée par l'équilibre entre deux pressions, celle de disjonction  $\Pi_d$ , due aux interactions attractives, répulsives, et stériques entre les deux interfaces, et celle de la pression capillaire  $\Pi_c$ . Celle-ci est induite par la tension des interfaces  $\gamma$  et la courbure moyenne  $K$  de l'interface, selon la loi de Laplace Eq.1.4[7].

$$\Pi_c = P_g - P_l = 2\gamma K \quad (1.7)$$

Si les films au contact sont plats,  $K=0$  et la pression de Laplace y est nulle. En dehors des contacts, c'est l'inverse, la pression de disjonction est nulle, car les interactions qui la créent sont de courte portée. En revanche, ici, les interfaces sont courbées et il existe une pression capillaire. Comme la pression dans un fluide doit être homogène à l'équilibre dans tout le volume du gaz d'une bulle et aussi dans le liquide autour, la pression capillaire impose le niveau de pression de disjonction, et cela détermine l'épaisseur du film. Un film trop épais pour que la pression de disjonction puisse équilibrer la pression capillaire s'amincit. On peut observer ce phénomène expérimentalement en regardant une lumière réfléchiée par le film. Lorsque le film s'amincit, l'intensité transmise oscille due aux interférences, constructives ou destructives, liée à la différence de marches entre les ondes réfléchies aux interfaces du film. Lorsque l'épaisseur devient nanométrique, la différence de marche devient très faible, ce qui annule la réflexion. Le film apparaît noir à nos yeux, et pour cette raison, il est nommé film noir.

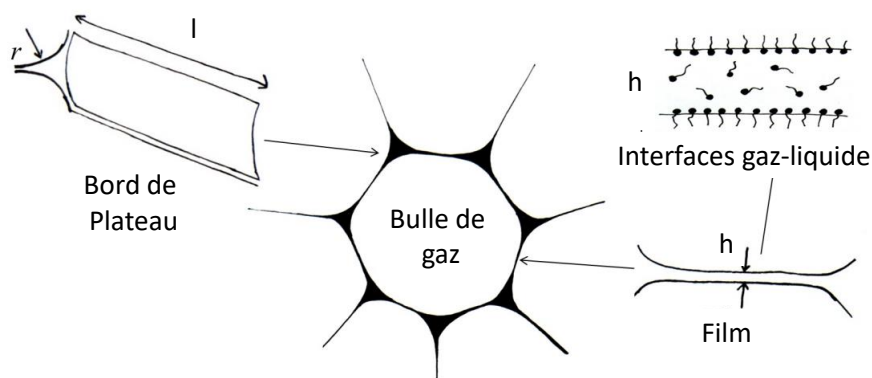


FIGURE 1.8 – *Éléments de la microstructure d'une mousse 2D. Celle-ci est formée de bulles séparées par des films d'épaisseur  $h$ , dont les interfaces sont recouvertes de tensio-actifs. le nœud est représenté figure 1.7. La figure est extraite de [71].*

Comme le montrent les figures 1.5 et 1.6, on peut obtenir spontanément, par un générateur microfluidique de bulles, que nous détaillerons dans la partie expérimentale, une mousse monodisperse et ordonnée [81, 54]. Dans le cas d'une mousse sèche, on obtient des cellules de Kelvin avec un empilement cubique centrée (CC). Elles ont une forme d'octaèdres tronqués en volume, présentant 14 faces (8 hexagones et 6 carrés, figure 1.6). Le réseau 3D d'une mousse humide, pour une fraction volumique liquide supérieure à  $\phi_l \approx 0,06$  est cubique face centrée ou hexagonale compact (cf. Fig. 1.9)[80, 26, 76].

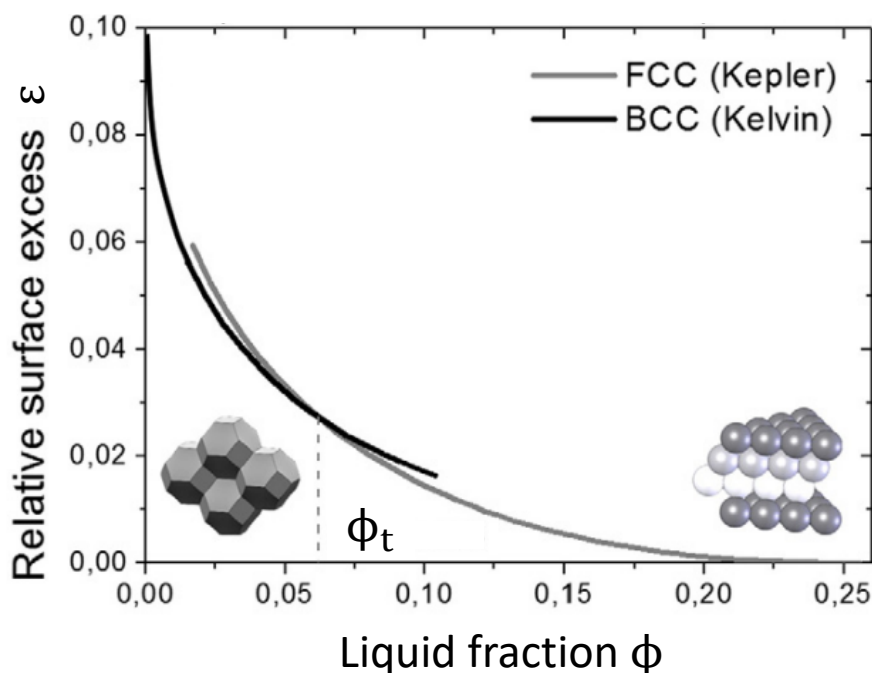


FIGURE 1.9 – Transition de structure entre la mousse sèche ordonnée (structure CC) et la mousse humide (structure FCC). On présente ici, des résultats de simulation numérique *Surface Evolver*, afin de calculer pour chaque structure l'excès surfacique d'énergie par rapport à un empilement de bulles parfaitement sphériques de même volume. Ces courbes se croisent en une fraction volumique liquide proche de 0.06, où a lieu la transition. La figure est extraite des publications [80, 26, 76].

Nous allons maintenant présenter la répartition du liquide dans une mousse de Kelvin entre les bordures de Plateau, les nœuds et les films, en fonction du rayon de courbure des bordures de Plateau  $r$  et de leur longueur  $l_{bp}$ , obtenus dans la littérature [7]. Les volumes de liquide respectifs pour une seule cellule élémentaire de Kelvin sont notés  $V_{bp}$ ,  $V_N$  et  $V_f$ . Leurs relations avec le volume total de cette cellule  $V_K$  nous sera utile dans l'analyse expérimentale du drainage des mousses chapitre 4. Ces grandeurs sont reliées à la fraction volumique  $\phi_l$  :

$$\phi_l = \frac{V_{bp} + V_N + V_f}{V_K} \quad (1.8)$$



D'après la figure 1.7, on sait que la section des bordures de Plateau est délimitée par trois arcs de cercles de rayon  $r$ . Chaque bordure est commune à trois bulles voisines, et ils existent 36 bordures dans une cellule de Kelvin. Un calcul montre que :

$$V_{bp} = \frac{36}{3}(\sqrt{3} - \frac{\pi}{2})l_{bp} = 1,92r^2l_{bp} \quad (1.9)$$

La cellule de Kelvin est entourée de 8 films hexagonaux et de 6 films carrés 1.6. Chaque film d'épaisseur  $h$  est en contact avec deux bulles voisines :

$$V_f = \frac{1}{2}h(8l_{bp}\frac{3\sqrt{3}}{2} + 6l_{bp}) = 13,39hl_{bp} \quad (1.10)$$

Enfin, il y a 24 nœuds par cellule, partagés avec 4 bordures de Plateau. Le volume d'un nœud peut s'écrire :

$$V_N = 1,47r^3 \quad (1.11)$$

Enfin, nous exprimons le volume total cellule élémentaire de Kelvin en fonction de  $l_{pb}$  :

$$V_K = 8\sqrt{2}l_{bp}^3 \quad (1.12)$$

Pour l'analyse de nos données expérimentales, nous aurons aussi besoin de l'expression du diamètre d'une sphère qui a le même volume que la cellule de Kelvin en fonction de  $l_{bp}$  :

$$D_K = 2l_{bp}(\frac{6\sqrt{2}}{\pi})^{1/3} = 2,78l_{bp} \quad (1.13)$$

En utilisant les volumes calculés préalablement et au vu de l'équation 1.8, la fraction volumique liquide s'exprime ainsi en fonction des paramètres géométriques de la micro-structure :

$$\phi_l = 0,171(\frac{r}{l_{bp}})^2 + 0,2(\frac{r}{l_{bp}})^3 + 1,2\frac{h}{l_{bp}} \quad (1.14)$$

Pour des mousses sèches, l'épaisseur des films est typiquement de l'ordre de 10 nanomètres et celles des bordures, supérieure au micromètre. Dans ce cas, Eq.1.14 montre que le volume des films est donc négligeable devant celui des bordures de Plateau et des nœuds. Le dernier terme de Eq.1.14 peut-être supprimé. En ne considérant que ces deux contributions, on obtient :

$$\phi_l = 0,171(\frac{r}{l_{bp}})^2 + 0,2(\frac{r}{l_{bp}})^3 \quad (1.15)$$

Dans la limite des fractions volumiques faibles, le terme cubique devient négligeable devant le terme quadratique et l'équation 1.14 se simplifie encore :

$$\phi_l = 0,171\left(\frac{r}{l_{bp}}\right)^2 \quad (1.16)$$

Pour conclure, rappelons que toutes ces relations cessent d'être valables au-delà d'une fraction volumique liquide de l'ordre du pourcent.

### 1.1.4 Pressions osmotique et capillaire

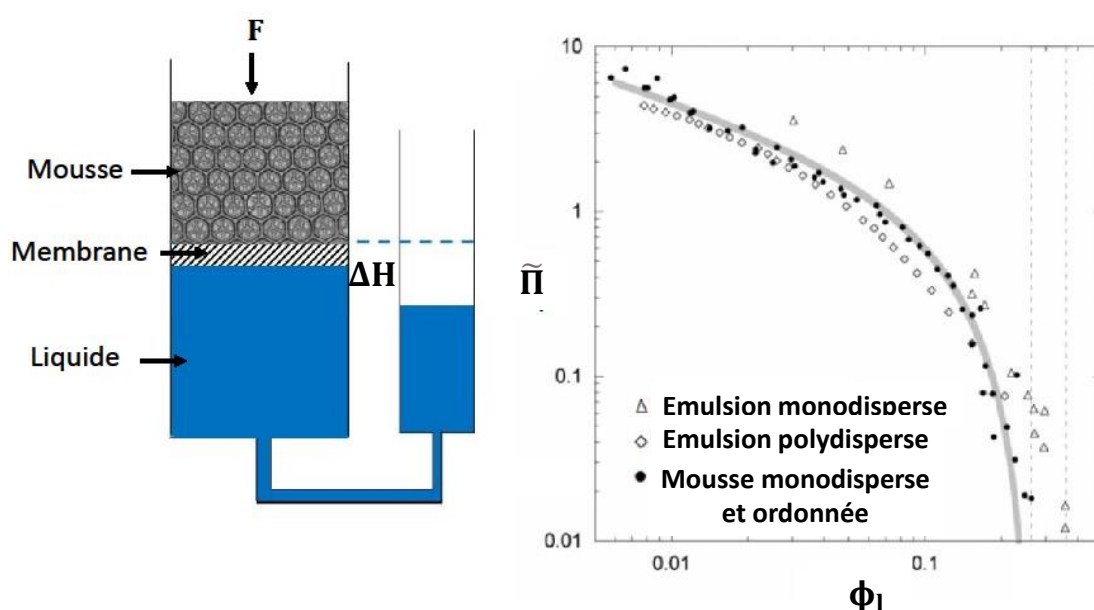


FIGURE 1.10 – Illustration schématique d'une expérience permettant de mesurer la pression osmotique dans une mousse en équilibre hydrostatique. En pratique, on choisit une hauteur de la couche de mousse et une taille des bulles tellement faibles que la variation verticale de la fraction liquide due à la gravité reste négligeable. La pression osmotique est d'autant plus forte que la mousse est sèche et que les bulles sont écrasées les unes contre les autres [80, 56]. La variation de la pression osmotique  $\Pi$  en fonction de la fraction volumique est montrée à droite, pour une mousse et pour des émulsions. Les données sont adimensionnées en divisant par le rapport entre tension interfaciale  $\gamma$  et le rayon des bulles ou gouttes  $R$

Le concept de la pression osmotique  $\Pi$  a été introduit dans le contexte des mousses et émulsions par Princen [66]. La Figure 1.10 présente schématiquement un dispositif permettant de définir et de mesurer cette grandeur physique. Une mousse est placée dans un récipient qui est ouvert et dont le fond est constitué d'une membrane. Elle contient des trous si petits que les bulles ne peuvent pas les traverser, mais suffisamment larges pour permettre le transfert de la phase liquide. Par un dispositif hydrostatique, on exerce une pression de succion qui extrait du liquide de la mousse. Par conséquent, les bulles sont

appuyées les unes contre les autres, ce qui fait apparaître des forces répulsives, d'origine capillaire. Cet effet limite l'extraction du liquide et pour chaque pression de succion, une fraction liquide correspondante s'établit à l'équilibre, d'autant plus faible que la pression est grande. Pour réaliser cette expérience, on utilise des bulles très petites et une hauteur de la colonne de mousse très faible pour que la variation verticale de la fraction volumique dans la mousse, due à la gravité, reste négligeable. La pression osmotique est donnée par la pression de succion utilisée dans l'expérience. Elle détermine la force d'appui des bulles contre la membrane par unité de surface. Princen a montré que la pression osmotique est donnée par la pression capillaire (la surpression du gaz dans les bulles par rapport au liquide) multipliée par la fraction surfacique de la membrane  $\phi_S$  recouverte de bulles.

$$\Pi = \phi_S \Pi_C \quad (1.17)$$

Cette relation suggère que  $\Pi$  varie avec  $\gamma$  et le rayon des bulles  $R$  de la même manière que  $\Pi_C$ , donc avec le rapport  $\gamma/R$ . En effet, si on adimensionne  $\Pi$  par  $\gamma/R$ , des données expérimentales obtenues pour des systèmes avec des tailles de gouttes ou bulles et des tensions différentes se superposent sur une courbe maîtresse (cf. Fig.1.10). Le symbole  $\tilde{\Pi}$  est souvent utilisé pour la pression osmotique adimensionnée.

Dans le domaine des milieux granulaires, la pression osmotique est appelée pression de confinement. Une analyse par Irwin et Kirkwood réalisée dans ce contexte [78] [32] permet d'exprimer le tenseur des contraintes interfaciales et d'en déduire  $\Pi$ , en fonction des forces d'interaction entre particules voisines  $\mathbf{f}_{ij}$  et l'écart entre leurs centres  $\mathbf{r}_{ij}$  dans un système de volume  $V$ .  $i$  et  $j$  sont des indices qui identifient des particules dans le volume  $V$ .  $i$  et  $j$  sont des indices qui identifient des particules dans le volume  $V$ .

$$\Pi = -\frac{1}{6V} \sum_{i,j} f_{ij,\beta} r_{ij,\beta}. \quad (1.18)$$

$f_{ij,\beta}$  est la composante  $\beta$  de la force d'interaction s'exerçant au contact entre les particules  $i$  et  $j$ .  $\mathbf{r}_{ij}$  est la composante cartésienne  $\beta$  d'un vecteur reliant les centres des particules  $i$  et  $j$ .

La pression osmotique peut aussi être exprimée en termes de l'énergie nécessaire pour extraire de la mousse un volume  $dV_l$  de liquide et accroître son aire interfaciale de  $dA$ . À l'équilibre, le travail  $\Pi dV$  compense le coût énergétique  $\gamma dA$  tel qu'on obtient la relation [7] :

$$-\Pi dV_l = \gamma dA \quad (1.19)$$

Comme l'expérience décrite ci-dessus le montre, la pression osmotique est directement reliée à la fraction volumique liquide. Le volume total est composé du volume du gaz  $V_g$  et du volume du liquide  $V_l$ . Les variations de volume de la mousse sont uniquement dues

au transfert de liquide à travers la membrane, c'est-à-dire  $dV(\phi_l) = dV_l(\phi_l)$ . On déduit ainsi de l'équation 1.19

$$dV_l(\phi_l) = -V_g \frac{d\phi_g}{\phi_g^2}. \quad (1.20)$$

$\phi_g$  est la fraction volumique de gaz, donnée par  $1 - \phi_l$ . En injectant cette dernière équation dans l'équilibre énergétique 1.19 on obtient une relation qui relie la pression osmotique  $\Pi$  à la fraction volumique liquide  $\phi_l$  et à l'aire surfacique  $A(\phi_g)$  de la mousse, dont  $E$  son énergie interfaciale :

$$\Pi(\phi_l) = -\gamma(1 - \phi_l)^2 \frac{dA(\phi_g)/V_g}{d\phi_l} = (1 - \phi_l)^2 \frac{1}{V_g} \frac{dE(\phi_g)}{d\phi_g} \quad (1.21)$$

Il s'ensuit, à partir de la relation 1.21 et les conditions aux limites extrêmes de l'état d'une mousse, deux cas :

- **Pour des mousses sèches** ( $\phi_l \rightarrow 0$ ) : Eq. 1.16 montre que le rayon de courbure des bordures de Plateau tombe à zéro comme  $\sqrt{\phi_l}$ , et par conséquent la pression capillaire diverge comme  $1/\sqrt{\phi_l}$ . Dans ces conditions, la pression osmotique est très proche de la pression capillaire, elle diverge également dans la limite des mousses sèches.
- **Pour des mousses humides** ( $\phi_l \rightarrow \phi_l^*$ ) : Au-delà de  $\phi_l = \phi_l^*$ , les bulles ne se touchent plus et restent sphériques, en l'absence de gravité. Une sphère a en effet une énergie interfaciale minimale, pour un volume donné. Le paramètre  $\phi_l^*$  est donc la fraction liquide à laquelle les bulles deviennent sphériques et au-delà de laquelle elles perdent les contacts avec les voisines. Dans les mousses ordonnées,  $\phi_l^* = 0,26$ , dans les mousses désordonnées, on a  $\phi_l^* \approx 0,36$ . Pour  $\phi_l > \phi_l^*$  l'énergie interfaciale étant indépendante de la fraction liquide, la pression osmotique est nulle dans ces conditions et la pression capillaire vaut  $\gamma/R$ . Les données expérimentales sur Fig. 1.10 montrent que pour des fractions liquides approchant 0,26, la pression osmotique converge en effet progressivement vers zéro.

La pression osmotique est décrite par la relation empirique suivante, déduite d'expériences et de simulations numériques.

$$\Pi(\phi_l) = \frac{\kappa\gamma(\phi_l - \phi_l^*)^2}{R\sqrt{\phi_l}} \quad (1.22)$$

Elle décrit des mousses et émulsions pour des différentes tensions de surface et tailles des bulles. Le paramètre  $\kappa$  est déterminé par la structure d'empilement, pour les mousses ordonnées  $\kappa = 7, 3$ . L'expression 1.22 est une bonne approximation pour des fractions liquides inférieures à  $\phi_l^*$  d'au moins quelques pourcents. Pour des valeurs de  $\phi_l$  très proches de  $\phi_l^*$  l'équation 1.23 est plus précise. Il s'agit également d'une relation empirique, ajustée à des valeurs de pression osmotique obtenues par simulation numérique. Cependant, cette équation n'est plus valable si on s'écarte de  $\phi_l^*$ . Les paramètres de cette relation pertinente pour une mousse cubique face centrée sont  $K = 1,38$ ,  $z = 12$ ,  $\alpha = 2,5$  et  $a = 2^{5/2}$ .

$$\tilde{\Pi}(\phi_l) = \frac{K\alpha z}{2a} \frac{(1 - \phi_l)^2}{(1 - \phi_l^*)^{1+\alpha}} (\phi_l^* - \phi_l)^{\alpha-1} \quad (1.23)$$

Princen a analysé par un bilan de forces la pression osmotique dans une colonne de mousse verticale à l'équilibre hydrostatique [61], et il a prédit le profil de fraction volumique liquide. Pour une fraction de gaz  $\phi_g$  donnée, il a calculé  $\tilde{Z}$ , l'altitude correspondante, mesurée à partir de l'extrémité inférieure d'une colonne de mousse. Le symbole tilde exprime que cette altitude est normée par  $\gamma/\rho g R_{32}$ .  $\rho$  est la masse volumique du liquide,  $g$  l'accélération terrestre et  $R_{32}$  le rapport entre le troisième et le deuxième moment de la distribution des tailles de bulles, appelé rayon moyen de Sauter [7]. Le calcul est réalisé par l'intégrale

$$\tilde{Z}(\phi_g) = \int_0^{\tilde{\Pi}_{Max}} \frac{d\tilde{\Pi}}{\phi_g(\tilde{\Pi})}. \quad (1.24)$$

On intègre sur la pression osmotique entre sa valeur zéro, attendue au contact du liquide sous la mousse, et la valeur  $\Pi_{Max}$  qui existe plus haut dans la mousse, à un niveau où la fraction volumique atteint la valeur  $\phi_g$  donnée. En utilisant l'expression Eq.1.22, on obtient une expression analytique du profil de la pression osmotique. L'altitude est prédite en fonction de la fraction liquide par la relation [69].

$$\tilde{Z} = \kappa \left( \sqrt{\phi_l^*} - \sqrt{\phi_l} \right) \left( 3 + \frac{\sqrt{\phi_l^{*3}}}{\sqrt{\phi_l}} \right) + \frac{\kappa}{2} (3 - 2\phi_l^* - \phi_l^{*2}) \ln \left[ \frac{(\sqrt{\phi_l} + 1)(\sqrt{\phi_l^*} - 1)}{(\sqrt{\phi_l} - 1)(\sqrt{\phi_l^*} + 1)} \right] \quad (1.25)$$

## 1.2 Mécanismes d'interaction dans les films

Lorsque le tensioactif SDS que nous utilisons dans nos expériences est dissout dans l'eau, cette molécule se dissocie. Dans un film liquide, les anions de sulfate s'adsorbent aux interfaces et les cations de sodium se dispersent dans le volume du film. Ainsi, les charges négatives sont localisées aux interfaces, ce qui crée une interaction répulsive Coulombienne entre les interfaces opposées, dépendante de l'épaisseur  $h$ . Celle-ci est écrantée par les contre-ions situés dans le film.

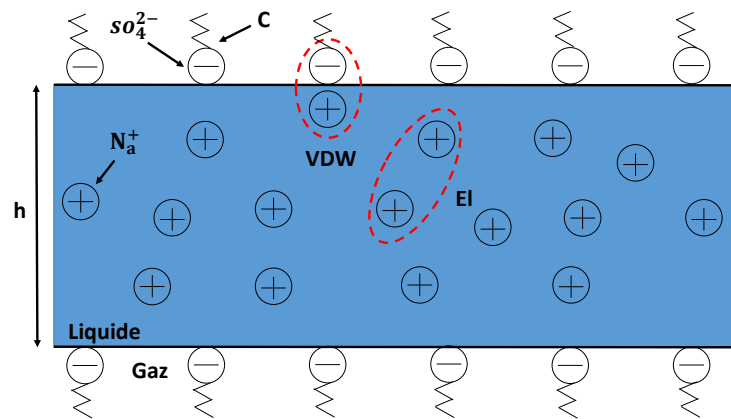


FIGURE 1.11 – Structure d'un film liquide d'épaisseur  $h$ , stabilisé par le tensioactif SDS qui est dissocié.

La formation et la stabilité des films de savon résultent de forces à courtes et longues portées, interagissant entre les surfaces chargées au travers d'un liquide confiné par les interfaces. Ces interactions complexes sont modélisées par la théorie DLVO (Derjaguin, Landau, Verwey et Overbeek) [67, 23]. Ce sont surtout les contributions attractives de Van der Waals et répulsives électrostatiques qui sont l'origine de cet équilibre. A celles-ci s'ajoutent les forces d'interaction répulsives stériques. Ces trois contributions forment la pression de disjonction  $\Pi_d$  [42] (Cf. Fig 1.11 et 1.12).

$$\Pi_d = \Pi_{VDW} + \Pi_{El} + \Pi_{st} \quad (1.26)$$

### 1.2.1 Forces de Van der Waals

Lorsque les deux interfaces couvertes de tensioactifs sont suffisamment proches l'une de l'autre, la force d'attraction de Van Der Waals devient significative (Fig. 1.11). Elle est due à des forces d'interaction électriques dipolaires entre les molécules. L'énergie correspondante entre deux surfaces planes distantes de  $h$  est déterminée en intégrant les interactions atomiques [31]. Il vient que cette interaction attractive décroît comme une loi de puissance en fonction de la distance  $h$  entre les surfaces du film :

$$\Pi_{VDW}(h) = \frac{-A}{6\pi h^3} \quad (1.27)$$

A étant la constante d'Hamaker et h l'épaisseur du film liquide.

### 1.2.2 Forces électrostatiques

Lorsque des tensioactifs ioniques s'adsorbent aux interfaces, alors celles-ci deviennent chargées. Le potentiel électrostatique  $\psi$  en présence de contre-ions dans le film est donnée par l'équation de Poisson, où  $x$  est une coordonnée cartésienne perpendiculaire au film [27] :

$$\Delta\Psi - \frac{\rho}{\epsilon_0\epsilon}\psi = 0 \quad (1.28)$$

$\rho(x)$  représente la concentration de charge des contre-ions,  $\epsilon_0\epsilon$  est la permittivité diélectrique du milieu. Un calcul de thermodynamique statistique détermine que la distribution de charges en équilibre à une température T ; le potentiel est alors donné par l'équation de Poisson-Boltzmann [24]. A proximité d'une surface chargée, on obtient

$$\frac{d^2\Psi}{dx^2} = -\frac{ze\rho(x)}{\epsilon\epsilon_0} e^{-\frac{ze\psi}{k_B T}}. \quad (1.29)$$

$ze$  est la charge ionique,  $e$  est la charge élémentaire et  $z$  la valence ionique. On en déduit que la charge des interfaces est écrantée sur une longueur caractéristique de Debye, où  $\rho_0$  est une concentration de charges ioniques en solution moyenne. [41] :

$$l_D = \sqrt{\frac{\epsilon\epsilon_0 k_B T}{\rho_0 (ze)^2}} \quad (1.30)$$

Cette longueur de Debye donne la portée des interactions répulsives électrostatiques qui contrôlent l'épaisseur du film noir commun. En ajoutant du sel, on diminue la longueur de Debye, et on amincit le film. Finalement, l'interaction électrostatique dans un film décroît exponentiellement avec la distance caractéristique de Debye  $l_D$  et dépend de la concentration en contre-ions :

$$\Pi_{El} = \frac{2\sigma}{\epsilon\epsilon_0} \exp(-h/l_D) \quad (1.31)$$

### 1.2.3 Forces stériques

La théorie DLVO ne tient pas compte des forces répulsives stériques [34]. Si la distance  $h$  entre les interfaces est de l'ordre de 5 nm ou moins, il existe alors une répulsion stérique entre les interfaces, car les tensioactifs adsorbés sur les surfaces et les couches d'hydratation ne peuvent pas s'interpénétrer :  $\lambda$  et  $C$  sont des constantes pour des couches

compactes de tensioactifs.

$$\Pi_{st} = C \exp(-h/\lambda) \quad (1.32)$$

### 1.2.4 Forces de disjonction

La figure 1.12 montre l'évolution typique de la pression de disjonction  $\Pi_d$ , en fonction de l'épaisseur du film  $h$  [71, 12]. On remarque que dans la limite des grandes épaisseurs les interactions deviennent négligeables, la pression de disjonction tend donc vers 0. Pour une épaisseur décroissante,  $\Pi_d$  augmente, dû à la répulsion électrostatique, ici dominante. En diminuant encore l'épaisseur du film, la pression chute, car les forces attractives de Van der Waals deviennent dominantes. Ce sont les forces stériques qui imposent la remontée finale de la pression aux faibles épaisseurs. On constate que pour une pression de disjonction positive donnée, en pratique imposée par une pression capillaire, il y a deux épaisseurs possibles. Elles correspondent respectivement au film noir commun (épaisseur en général de l'ordre de 10 nm,  $h_1$ ) et au film noir de Newton (de l'ordre du nm,  $h_2$ ). En ajoutant du sel à la solution, on renforce l'écrantage électrostatique, ce qui favorise la formation d'un film noir de Newton.

Expérimentalement, on étudie l'épaisseur  $h$  du film en fonction de la pression capillaire à l'aide d'une balance de Langmuir. Le film est tenu sur un cadre, et une succion contrôlée est appliquée au ménisque autour du film. Cette succion joue le même rôle que la pression capillaire dans une mousse. On détermine l'épaisseur en mesurant sa réflectivité optique, en fonction de la longueur d'onde lumineuse [11].

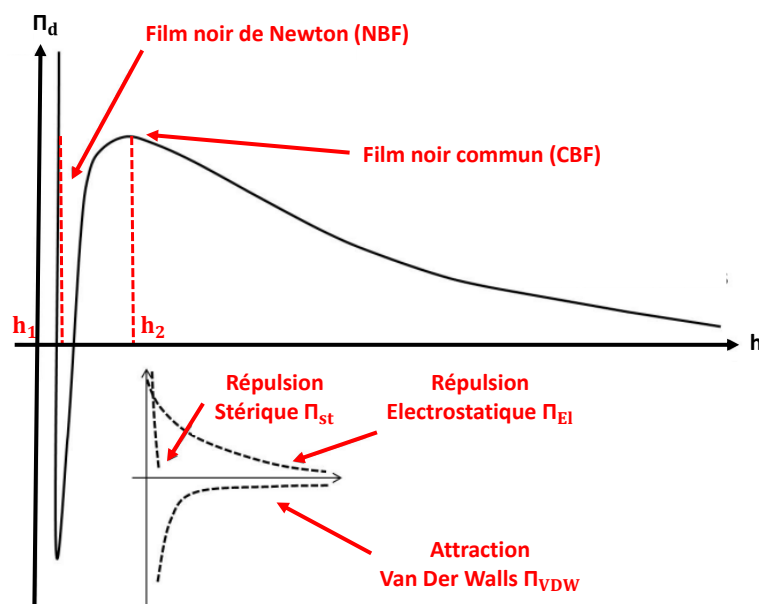


FIGURE 1.12 – Pression de disjonction en fonction de l'épaisseur d'un film. [71]



### 1.2.5 Forces adhésives

Plusieurs mécanismes d'interaction attractifs peuvent réduire la pression de disjonction; ils ne sont pas pris en compte dans la théorie DLVO. Si un film est trop mince pour que des micelles présentes dans la solution autour puissent le pénétrer, l'écart entre les concentrations des micelles dans le film et dans l'environnement crée une pression osmotique qui chasse la solution du film. Ici, il s'agit d'une pression osmotique d'origine entropique qu'il faut distinguer de la pression osmotique introduite par Princen dans le contexte des mousses et émulsions. Des nanoparticules adsorbées aux deux interfaces d'un film peuvent également créer un effet attractif, nous discuterons ce cas par la suite.

Considérons la formation d'un film mince liquide, illustrée sur la figure 1.13. La tension de ce film, notée,  $\gamma_f$  est égale aux tensions de deux interfaces gaz liquide tellement écartées qu'il n'y a pas d'interaction  $2\gamma$ . À ceci s'ajoute le travail des forces de disjonction lors de la formation du film [8].

$$\gamma_f = 2\gamma + E_Y = 2\gamma + \int_{\infty}^h \Pi_d(h)dh \quad (1.33)$$

Par ailleurs, un bilan des forces au niveau d'un point sur la ligne de contact (cf. Fig 1.13) permet de relier  $\gamma_f$ ,  $\gamma$  et l'angle de contact.

$$\gamma_f = 2\gamma \cos \theta \quad (1.34)$$

Des deux résultats précédents, on déduit la relation de Young-Dupré qui exprime l'énergie d'adhésion en fonction de l'angle de contact.

$$E_Y = 2\gamma(1 - \cos \theta) \quad (1.35)$$

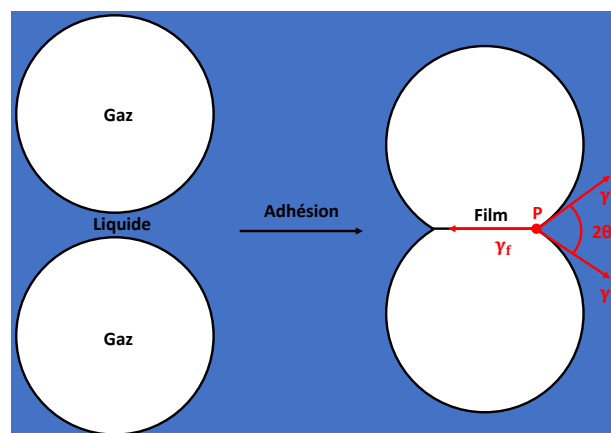


FIGURE 1.13 – Adhésion entre deux bulles de gaz dans une solution de tensioactifs. Le symbole "P" identifie la ligne de contact, vue en coupe.

## 1.3 Stabilité des mousses

Une fois produite, la mousse n'est pas indéfiniment stable, elle vieillit au cours du temps, dû à trois phénomènes physiques principaux qui sont le murissement, la coalescence et le drainage.

### 1.3.1 Murissement

Le phénomène de murissement est dû à la diffusion de gaz entre les bulles, à travers les films de contact et aussi les bordures de Plateau, sous l'effet des différences de pression capillaire. Cette pression dépend du rayon des bulles. Les petites sont soumises à des pressions de Laplace plus élevés que les grosses, les petites se vident donc dans les grosses. Le murissement a donc pour conséquence de diminuer le nombre total de bulles dans la mousse et d'accroître la taille moyenne des bulles [19]. Ce phénomène est modélisé par la loi de Neumann-Mullins pour une mousse sèche ou par la loi d'Ostwald pour une mousse humide [71]. Le murissement des bulles peut être fortement ralenti, si on ajoute au gaz contenu dans une mousse aqueuse, une vapeur insoluble dans l'eau, comme par exemple, du perfluorohexane (cf. Fig. 1.14). Le murissement est également ralenti, si la mousse est monodisperse, car dans ce cas, les différences de pression de Laplace entre les bulles sont très faibles. Dans nos expériences, les bulles produites sont monodisperses et contiennent un mélange air/perfluorohexane pour minimiser l'effet du murissement.

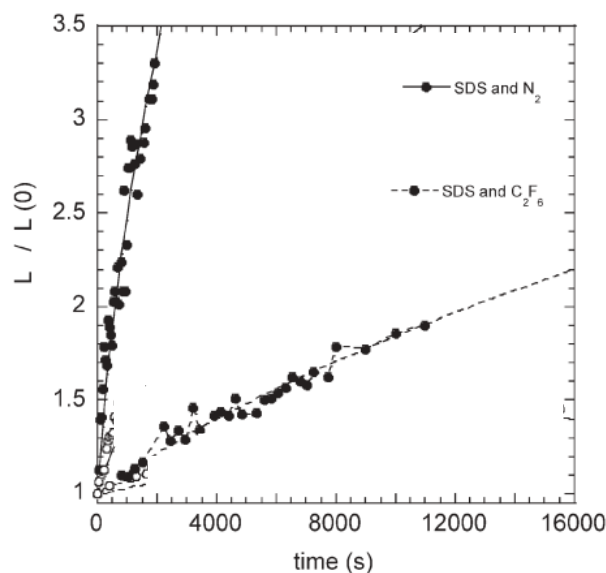


FIGURE 1.14 – Effet de l'addition d'une vapeur insoluble, le perfluorohexane, dans l'eau. En ordonnée, on a, la variation relative de la longueur des bordures de Plateau (notée par le coefficient  $L$ , sur  $L_0$  figure ici, extraite de l'article [74]) en fonction du temps. Dans notre mémoire, on note par  $l_p b$  la longueur des bordures de Plateau.

### 1.3.2 Coalescence

Le phénomène de coalescence est dû à des ruptures de films entre bulles. Cela induit l'effondrement de la mousse dans son ensemble. Cette rupture se fait souvent de manière collective avec des phénomènes de cascades de rupture. Cela implique une diminution du nombre moyen de bulles dans la mousse. La coalescence est fonction de la fraction volumique liquide. Plus celle-ci est importante, plus le phénomène de coalescence est ralenti. En effet, lorsqu'une mousse est sèche, les films sont tellement minces, qu'ils deviennent fragiles. En l'absence de tensioactif, rien ne stabilise les films contre l'attraction des deux interfaces due aux forces de Van der Waals. L'épaisseur des films diminue donc jusqu'à atteindre une épaisseur critique en dessous de laquelle se développe une instabilité d'épaisseur qui mène à la rupture.

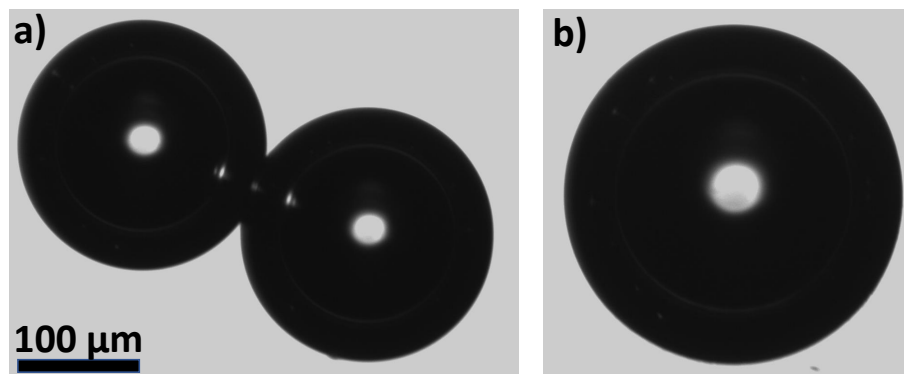


FIGURE 1.15 – a) Deux bulles en contact dans une solution de 1,7 mM/L de SDS et 0,2 M/L de KCl à température ambiante à  $t = 0$  min. b) Coalescence des bulles correspondant à une rupture du film à  $t = 5$  min. Ce cliqué est extrait de mes expériences.

### 1.3.3 Drainage

Le drainage assèche la mousse par un phénomène naturel et irréversible de la gravité entraînant le liquide vers le bas. Le liquide contenu dans les films et les bordures de Plateau est ainsi expulsé de la mousse. Par conséquent, la pression capillaire augmente, les films s'amincissent, ce qui les rend la mousse beaucoup plus fragile, augmentant donc les événements de coalescence. L'aire des films de contact augmente, ce qui accélère le mûrissement. En conclusion, tous ces mécanismes de vieillissement sont couplés entre eux, et il est important de minimiser dans un premier temps le mûrissement et coalescence si l'on veut étudier et comprendre le drainage. Si plusieurs mécanismes coexistent, il est nécessaire de prendre en compte leurs interactions. Le chapitre 1.1, sous-section 1.5 est dédié à l'état de l'art des études du drainage, en lien avec mes expériences.

## 1.4 Équilibre physico-chimique des solutions de tensioactifs

### 1.4.1 Cinétique et thermodynamique de la précipitation

Lorsqu'on augmente la concentration d'une solution aqueuse de tensioactifs de plus en plus, on atteint la limite de solubilité et on observe la germination de cristaux. Elle peut être favorisée par des impuretés suspendues dans la solution ou elle peut apparaître spontanément dans l'ensemble du système. Ce dernier phénomène est appelé nucléation homogène[55]. Ces germes peuvent se redissoudre ou, au contraire, croître pour atteindre une taille macroscopique. Pour qu'une telle cristallisation soit possible, il faut que le rayon des germes atteigne une valeur critique,  $R_W^*$ . Cette cinétique est gouvernée par l'enthalpie libre des germes dont le rayon sera noté  $R$ . L'enthalpie libre par volume, notée  $G$ , détermine l'équilibre sous des conditions de pression et de température imposées. L'enthalpie libre totale du germe, notée  $W$ , est la somme d'une contribution positive, due aux molécules situées en surface du germe, qui varie comme  $R_W^2$ , et d'une contribution négative, liée à  $G$ , qui favorise l'association des molécules dissoutes sous forme de cristal. Cette contribution est présente dans tout le volume du germe et varie donc comme  $R_W^3$ . La superposition de ces deux contributions, présente une barrière d'énergie qui s'oppose à la croissance, illustrée sur la figure 1.16.

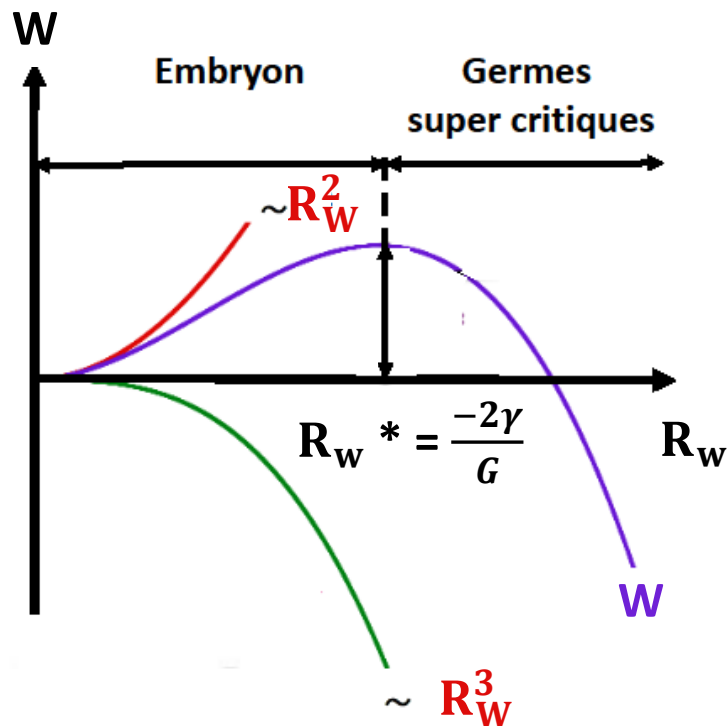


FIGURE 1.16 – Enthalpie libre d'un germe en fonction de son rayon  $R_W$ .

$$W = 4\pi R_W^2 \gamma_G + \frac{4\pi R_W^3 G}{3} \quad (1.36)$$

$\gamma_G$  est la tension de l'interface entre le germe et la solution. Le maximum de  $W$  détermine le rayon critique  $R_W^*$  du germe. Cette taille critique est donnée par la condition  $dW/dR_W = 0$  [18]. On distingue deux régimes :

-  $R_W^* > R_W$ , il y a des germes appelés "embryon", mais ils sont instables, car ils sont dominés par l'énergie de surface. Si la barrière énergétique n'est pas franchie, alors ils se dissolvent.

-  $R_W^* < R_W$ , les germes dans ce régime sont supercritiques, ils croissent, des cristaux macroscopiques sont formés.  $R_W$  augmente de plus en plus et l'enthalpie libre du système diminue. Le taux de croissance cristalline, quand  $R_W^* > R_W$  est une fonction de la fraction de sites sur l'interface liquide/cristal qui peut incorporer des atomes et de la diffusivité efficace à l'interface cristal/liquide.

## 1.4.2 Température de Krafft

Comme il a été illustré sur la figure 1.4, les molécules d'une solution de tensioactif forment une solution homogène jusqu'à une valeur seuil de leur concentration, appelé CMC. Au-dessus de cette concentration, les molécules de tensioactif s'autoassemblent et forment des micelles. Les molécules peuvent aussi former des cristaux, si leur concentration est assez grande.

La figure 1.17 montre un diagramme de stabilité des molécules de SDS dans l'eau selon la température. Ce diagramme présente un point triple où les régimes de solution de monomères, de micelles et de cristallisation se rejoignent. La température correspondante est appelée température de Krafft  $T_K$ . Ce n'est qu'à des températures supérieures à  $T_k$  que des solutions micellaires peuvent exister. Expérimentalement, on détermine la température de Krafft, en mesurant la conductivité spécifique de la solution à différentes températures.

Par ailleurs, sur la figure 1.17, on observe une rupture de pente à  $T = 13$  °C (température non mentionnée sur le graphique), associée à la formation de micelles dans la solution. Si  $T < T_K$ , les tensioactifs sont libres dans la solution saturée, la solubilité du tensioactif est insuffisante pour le processus de micellisation. En revanche, si  $T > T_K$ , La solution générale est limpide, les molécules de tensioactifs forment des agrégats auto-organisés, et leurs solubilités dans l'eau augmente exponentiellement avec la température.

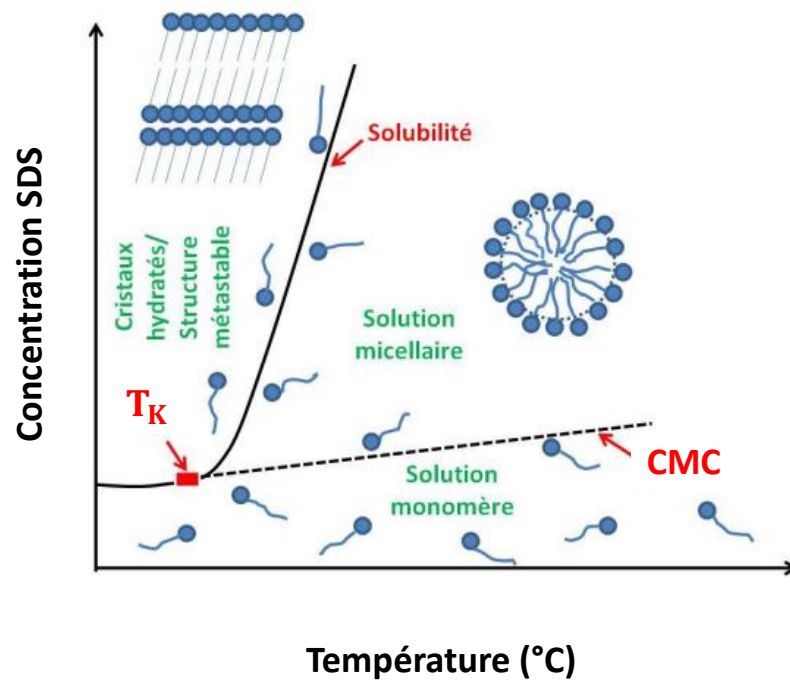


FIGURE 1.17 – Diagramme de phase et comportement des molécules de SDS dans l'eau. la température  $T_K$  est appelé point triple.[44, 3].

### 1.4.3 Effet Pickering

Les mousses et émulsions peuvent être stabilisées par des molécules de tensioactifs adsorbées aux interfaces comme détaillé précédemment. Une stabilisation peut aussi être obtenue par l'adsorption de nanoparticules aux interfaces ; ce phénomène est appelé "effet Pickering". C'est un processus irréversible et stable dans le temps, car l'énergie d'adsorption aux interfaces des nanoparticules est généralement des ordres de grandeur supérieure à l'énergie thermique  $k_B T$  [57, 68, 82, 83]. Il a été suggéré dans la littérature que la fabrication de mousses/émulsions, en absence de tensioactifs, stabilisé par des particules aux interfaces, pourrait être moins onéreuse et moins nuisible pour l'environnement [70]. Pour des mousses et émulsions stabilisées par l'effet Pickering, il a été montré que des particules adsorbées sur une bulle ou goutte peuvent former une "peau" solide qui présente un comportement mécanique élasto-plastique. Dans ces conditions, la forme des bulles n'a plus aucune raison d'être une surface minimale, et même des petites bulles isolées peuvent avoir des formes non sphériques 1.18 [83]. L'adsorption des précipités modifie les énergies de surface  $E$ , et donc l'angle de contact  $\theta$ .

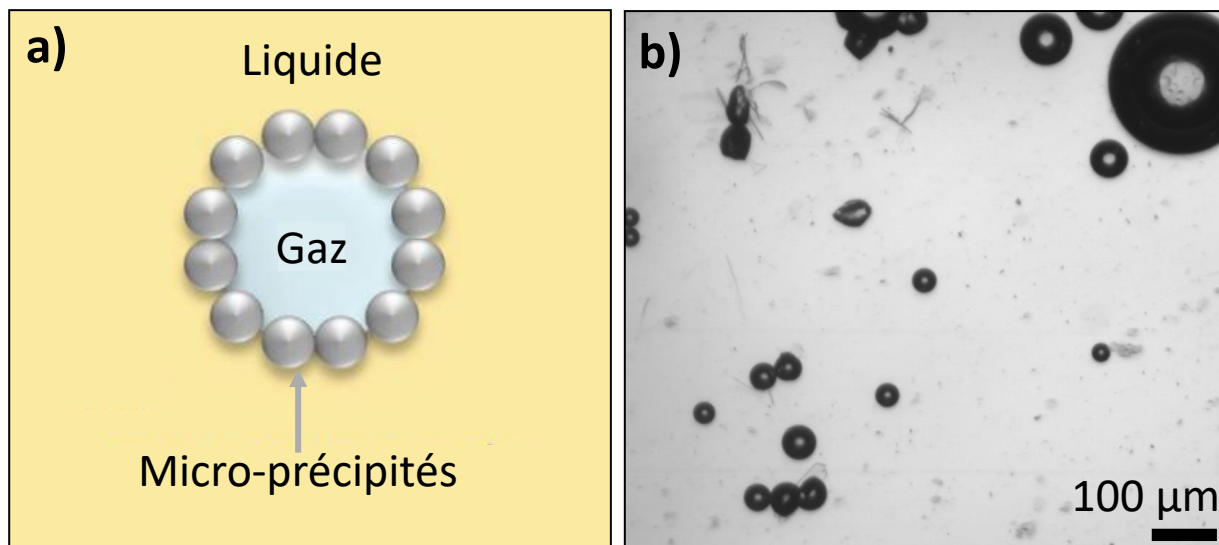


FIGURE 1.18 – a) Illustration d'une bulle stabilisée par l'adsorption de particules précipitées sur son interface. b) Bulles immergées dans une concentration de 0,2 M/L de KCl et une solution aqueuse de SDS de concentration 1,7 mM/L à une température donnée de 21 °C. On observe les bulles déformées dans leurs ensembles, initialement sphériques, suite à l'adsorption de micro-précipités à la surface. La photo a été obtenue dans une des expériences de ma thèse.

Il a été montré expérimentalement que selon les concentrations choisies, l'ajout de NaCl et KCl à une solution de SDS, peut induire la précipitation des grains cristallisés qui s'adsorbent aux interfaces des bulles. Cela stabilise les mousses contre la coalescence et le murissement sur une durée de plusieurs mois. [25, 28, 1, 2]. Les résultats expérimentaux et les diagrammes de phase, figure 1.19 et 1.20 illustrent et résument sous quelles conditions pour les mousses sont stables. Ces deux figures montrent que si on maximise les quantités de KCl et NaCl au SDS, la stabilité de la mousse est d'autant plus importante. À ces concentrations, les précipités sont présents en volume dans la solution, et déjà adsorbés sur les interfaces gaz-liquide. Cet effet Pickering stabilisent donc bien les mousses contre le murissement et le vieillissement des mousses [6, 28].

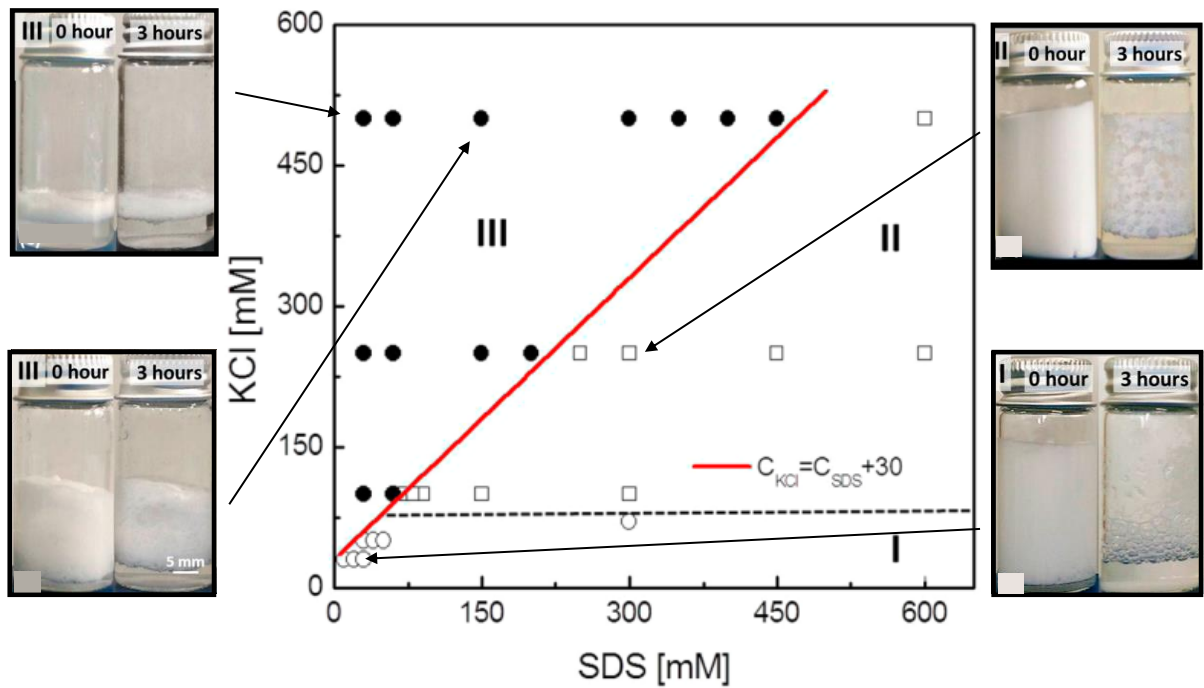


FIGURE 1.19 – Diagramme de stabilité du système KCl-SDS. Les cercles pleins sont associés à des échantillons stables et inversement en cercles vides, instables. Les expériences sont réalisées à température de 25 °C. La figure est extraite de [6]

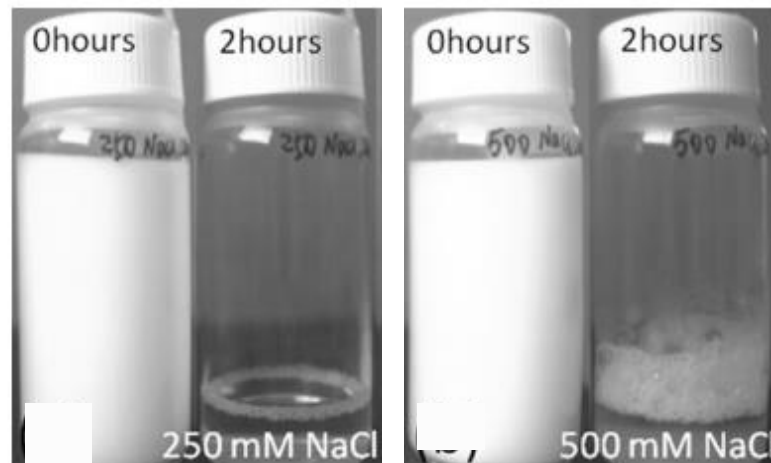


FIGURE 1.20 – Échantillons de mousses d'un système chimique NaCl-SDS. Les expériences sont réalisées à température de 25 °C avec une concentration de SDS fixe de 69 mM/L. On voit que l'ajout de sel améliore la stabilité d'une mousse. Figure extraite de [5]



### 1.4.4 Propriétés et stabilité des solutions de SDS contenant un sel

La tension de surface  $\gamma$  et la concentration micellaire critique (CMC) d'une solution aqueuse de SDS est modifiée en présence de sel (Fig.1.21 b). D'une manière générale,  $\gamma$  diminue en fonction de la concentration en SDS et aussi en fonction de la concentration de sel. L'importance de ce dernier effet dépend du sel choisi, comme le montre la figure 1.21.

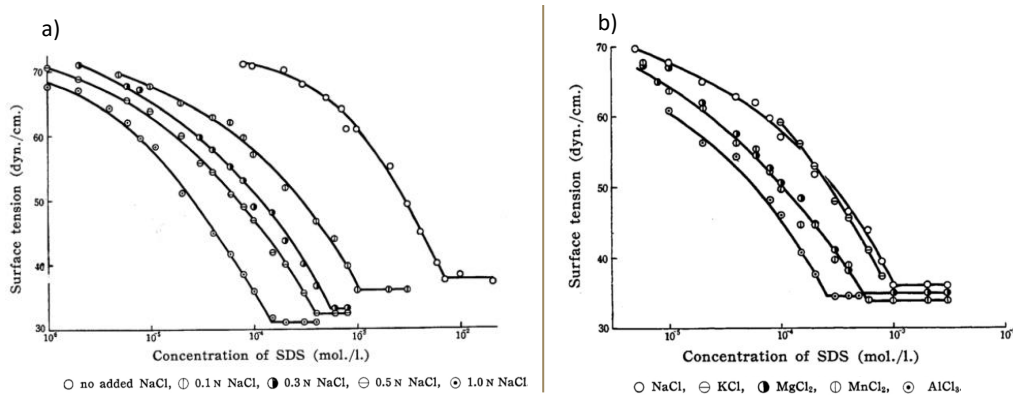


FIGURE 1.21 – a) Évolution de la tension de surface du système NaCl-SDS-eau pour différentes concentrations de SDS. b) Comparaison des différentes tensions de surface pour des systèmes chimiques ion-SDS. Figure extraite de [37]

Néanmoins, une concentration ionique croissante finit par engendrer la formation de micro-précipités dans la solution. Iyota a étudié ce phénomène en observant la turbidité, en même temps que de la tension de surface, en fonction de la composition du mélange SDS-NaCl. Iyota représente ses résultats en fonction de la molalité totale du mélange pour différentes fractions molaires de SDS  $X_2$ , définie par l'équation 1.37 [35].

$$X_2 = \frac{m_1}{m_1 + m_2} \quad (1.37)$$

$m_1$  et  $m_2$  sont respectivement les molalités de NaCl et de SDS. La tension de surface diminue quand la molalité augmente. jusqu'un point de rupture de pente, qui marque l'apparition de la turbidité de la solution.

Pour les tensioactifs anioniques, en raison de l'existence de répulsions électrostatiques entre les groupes de tête, les valeurs de cmc étaient supérieures à celles obtenues pour les tensioactifs non ioniques. L'effet du sel dans la solution de surfactant a réduit la valeur cmc, fait lié au dépistage des répulsions électrostatiques, favorisant la micellisation à des concentrations de surfactant plus faibles [9].

## 1.5 Le drainage des mousses

### 1.5.1 Introduction au drainage

Le drainage d'une mousse est dû à l'écoulement du liquide à travers les films, les bordures de Plateau et les nœuds sous l'effet de la gravité. Le liquide contenu dans la mousse s'écoule vers le bas, ce qui crée un gradient de fraction de liquide. La partie supérieure de la mousse s'assèche, les bordures de Plateau s'amincissent de plus en plus et perdent le liquide qu'elles contiennent. La majorité du liquide contenu dans les mousses se concentre dans les bordures de Plateau et les nœuds.

Les modèles du drainage partent de la description de l'écoulement dans une bordure de Plateau et dans un nœud individuel. C'est le point de départ d'une modélisation du drainage. On considère une mousse comme un milieu poreux[15] dont les écoulements se font dans ce réseau interconnecté de microcanaux (bordures et nœuds)[49, 39, 43]. Selon les propriétés physico-chimiques de la solution moussante, la condition aux limites hydrodynamique aux interfaces est plus ou moins mobile. On la caractérise par le nombre de Boussinesq, défini comme le rapport entre la viscosité de surface  $\eta_s$  et le produit de la viscosité en volume  $\eta$  et une longueur caractéristique, ici le rayon de courbure d'une bordure de Plateau :

$$B_o = \frac{\eta_s}{\eta r} \quad (1.38)$$

En fonction de ce paramètre, la résistance à l'écoulement est soit dominée par l'écoulement dans les bordures de Plateau, soit par celui dans les nœuds. Trois approches différentes principales ont été utilisées dans la littérature pour étudier le drainage expérimentalement [7].

- **Drainage libre** : Une mousse initialement homogène est injectée dans une colonne verticale. La gravité induit une évolution temporelle et spatiale de la fraction liquide le long de la colonne que l'on mesure, en même temps que la quantité de liquide qui s'accumule en dessous de la mousse au cours du temps.
- **Drainage forcé** : Du liquide est versé sur une colonne de mousse initialement homogène et sèche. On suit le front de pénétration du liquide vers le bas. Dans cette configuration, la perméabilité de la mousse augmente au front, il s'agit donc d'un phénomène fortement non-linéaire.
- **Lit fluidisé inversé** : Du liquide est injecté à débit constant en haut d'une colonne de mousse initialement homogène, on détermine la fraction volumique de liquide qui s'établit en régime permanent. Dans le cas stationnaire la fraction volumique de liquide est en bonne approximation homogène dans une grande partie de l'échantillon. Cette configuration est un moyen direct pour mesurer la perméabilité et fonction de la fraction liquide.

### 1.5.2 Modèle de Darcy

Les écoulements dans les mousses sont similaires à ceux dans les milieux poreux. Sur la figure 1.22, on représente un écoulement de champs de vitesse  $\vec{u}$ , de densité du fluide  $\rho$  et de viscosité  $\mu$ , soumis à un gradient de pression  $dp/dl$  le long d'un pore, de section  $S$ , supposée constante. L'orientation du pore est exprimée par un vecteur  $\vec{e}_\psi$ , incliné d'un angle  $\psi$  par rapport à la direction verticale. Généralement, pour ce type d'écoulement, le nombre de Reynolds est très petit devant 1, il y a donc un équilibre qui s'installe entre forces de pression-gravitation (1) et forces visqueuses (2).

On résout l'équation de Stokes pour déterminer l'expression de la vitesse moyenne  $\bar{u}$  du liquide dans le pore, compte tenu des conditions aux limites.

$$\bar{u}\vec{e}_\psi = -\frac{SK_c}{\mu} (dp/dl + \rho g \cos\psi) \vec{e}_\psi \quad (1.39)$$

$K_c$  est une constante géométrique qui dépend de la forme de la section du pore, pour un pore cylindrique, elle vaut  $1/8\pi$ . Si on moyenne la vitesse  $\bar{u}$  sur l'ensemble des pores constituant le milieu, orientées en général aléatoirement dans l'espace, on obtient la loi de Darcy [7].

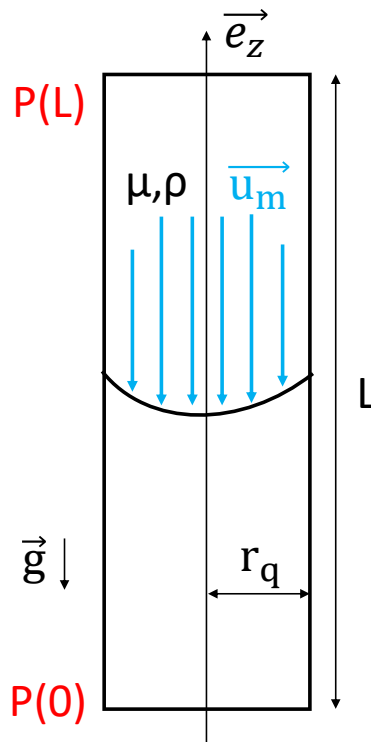


FIGURE 1.22 – Illustration d'un écoulement dans un pore cylindrique de vitesse moyenne  $\vec{u}_m$  et de rayon  $r_q$  le long de l'axe  $\vec{e}_z$  vertical ascendant. [7]

$$\vec{u}_m = -\frac{k}{\mu} (\vec{\nabla}P + \rho\vec{g}) \quad (1.40)$$

La constante  $k$  est appelée perméabilité, elle dépend de la microstructure du milieu poreux. La vitesse débitante  $\vec{u}_m$ , définie comme le débit divisé par la section, est liée à la vitesse moyenne et à la fraction volumique de liquide

$$\vec{u}_m = \langle \bar{u} \rangle \phi_l \quad (1.41)$$

$\vec{u}_m$  est aussi appelé le flux.

### 1.5.3 Une mousse comme un réseau de résistances hydrauliques

Dans la limite d'une mousse sèche, les bordures peuvent être représentées comme des pores très fins comparés à leur longueur et de section homogène, se réunissant aux intersections où il y a une symétrie tétraédrique imposée par les lois de Plateau. Cette microstructure est alors représentée par un réseau de résistances hydrauliques sur la figure 1.23. La résistance hydraulique d'un pore est définie comme le rapport entre la différence de pression amont - aval, divisée par le débit. Comme nous venons de le voir dans l'introduction de ce chapitre, le liquide circule majoritairement dans les nœuds ou les bordures de Plateau, leurs résistances hydrauliques respectives sont appelées  $R_v$  et  $R_p$ . Dans le cas d'une mousse monodisperse ordonnée, l'ensemble du réseau peut être construit à partir d'une "brique élémentaire", qui comprend la résistance d'une bordure Plateau et la moitié de la résistance d'un nœud. [20, 59] En effet, un nœud connecte quatre bords de Plateau, et on associe le quart de la résistance du nœud à chacune des bordures. Ainsi, on ajoute le quart de la résistance d'un nœud à chacune des deux extrémités d'une bordure de Plateau, ce qui amène bien à la résistance ("brique") élémentaire mentionnée.

Le gradient de pression  $\frac{\Delta P}{l_{pb}}$  varie linéairement avec le débit  $Q$  dans une résistance élémentaire de longueur  $l_{pb}$ .

$$\frac{\Delta P}{l_{pb}} = \frac{R_p + R_v/2}{l_{pb}} Q \quad (1.42)$$

Dans les cas limite d'un nombre de Boussinesq qui tend vers l'infini ou vers zéro (interfaces totalement rigides ou mobiles) l'équation 1.43 se simplifie. Si les interfaces sont totalement mobiles, l'écoulement dans des bordures de Plateau de section constante est du type bouchon et donc non dissipatif. La résistance est dominée par  $R_v$ . Des arguments d'échelle suggèrent l'équation 1.43 [7].

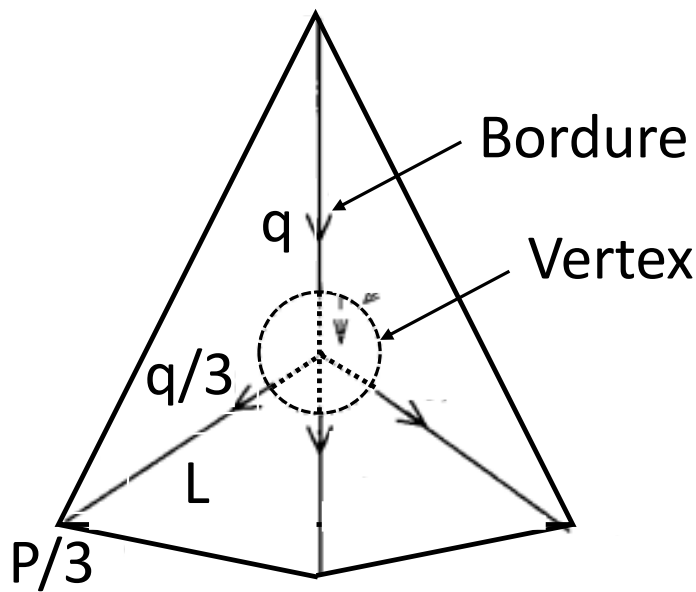


FIGURE 1.23 – Représentation schématique de la distribution de liquide dans des bordures de Plateau et des nœuds. On y observe l'association des résistances hydrauliques

$$R_v = \tilde{R}_v \mu / r^3. \quad (1.43)$$

où  $\tilde{R}_v$  est une constante sans dimension. Sa valeur  $\tilde{R}_v$  a été déterminée expérimentalement, différents auteurs ont obtenu des valeurs entre  $10^2$  et  $10^3$  [7]. Les données expérimentales montrent que  $\tilde{R}_v$  n'est pas vraiment une constante, mais que ce paramètre présente une certaine variation selon le débit de liquide [59].

Si au contraire les interfaces sont rigides, il faut considérer la résistance des bordures de Plateau, dont la variation avec le rayon de courbure  $r$  est à nouveau donnée par un argument d'échelle

$$R_p = \tilde{R}_p \mu l_{pb} / r^4. \quad (1.44)$$

Les puissances de  $r$  dans les équations 1.44 et 1.43 montrent que dans la limite des mousses sèches où  $r$  tend vers 0, la dissipation dans les bordures de Plateau est favorisée, dans ce cas.

Dans les mousses très humides, la distinction entre bordures de Plateau et nœud est mal définie, et dans ce domaine, des théories du drainage qui prennent en compte la microstructure ne sont pas encore bien établies.

### 1.5.4 Modèles de la perméabilité

Dans le chapitre précédent, nous avons exploré les cas limites des interfaces rigides ou mobiles, correspondantes à des nombres de Boussinesq très grands ou petits devant 1. Dans les mousses réelles, on rencontre souvent des cas intermédiaires entre ces extrêmes. En l'absence de solutions analytiques, une solution numérique des équations de Stokes est le seul moyen pour modéliser l'écoulement dans une bordure de Plateau avec une grande précision. De tels résultats numériques sont illustrés sur la figure 1.24, on y représente les profils de vitesse dans la section d'une bordure de Plateau pour deux valeurs différentes du paramètre de Boussinesq  $B_0$ .

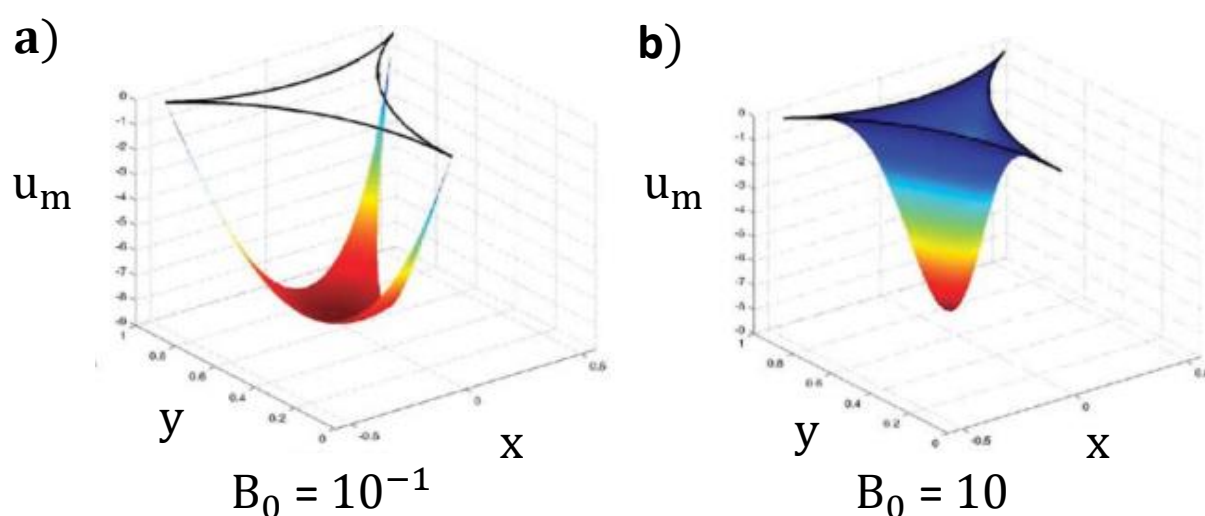


FIGURE 1.24 – Simulations numériques des profils de vitesse d'écoulements dans une bordure de Plateau. a) Profil proche du type bouchon. b) Profil type Poiseuille. Ces simulations prennent en considération le couplage entre l'écoulement en volume et en surface caractérisé par le nombre de Boussinesq  $B_0$ . [7]

- $B_0 \ll 1$ , **Interfaces mobiles** : figure 1.24.a) la surface est mobile et se déplace avec le liquide en volume, l'écoulement étant alors de type bouchon. Par conséquent, la perméabilité de la mousse est dominée par la dissipation dans les nœuds. Dans ce cas limite, la perméabilité varie dans la limite des faibles fractions liquides volumiques comme  $k \propto \phi_l^{3/2}$ .
- $B_0 \gg 1$ , **Interfaces rigides** : figure 1.24.b) la surface est immobile, la vitesse à l'interface tend vers zéro et le profil des vitesses est similaire à un écoulement de Poiseuille (profil de vitesses parabolique). Il y a donc dissipation dans les bordures de Plateau. La perméabilité du réseau interconnecté est dominée par la perméabilité des bordures de Plateau. Dans ce cas limite, la perméabilité varie dans la limite des faibles fractions liquides volumiques comme  $k \propto \phi_l^2$ .

Ainsi, selon les deux lois de puissance qui relient perméabilité et fraction liquide dans les cas limites, l'évolution est bornée par les lois avec exposants  $3/2$  et  $2$ . Ceci est en bon accord avec les données expérimentales montrées sur la figure 1.25, obtenues avec une grande diversité de solutions moussantes. Les lois empiriques suivantes décrivent le comportement observé sur une gamme de fractions volumiques liquides plus étendue [53], pour le cas rigide Eq. 1.45 et le cas mobile Eq.1.46.

$$\frac{k}{D^2} = \frac{\phi_l^{3/2}}{(1 - 2,7\phi_l + 1,37\phi_l^2)^2} \quad (1.45)$$

$$\frac{k}{D^2} = \frac{\phi_l^2}{(1 - 2,15\phi_l + 2,2\phi_l^2)^2} \quad (1.46)$$

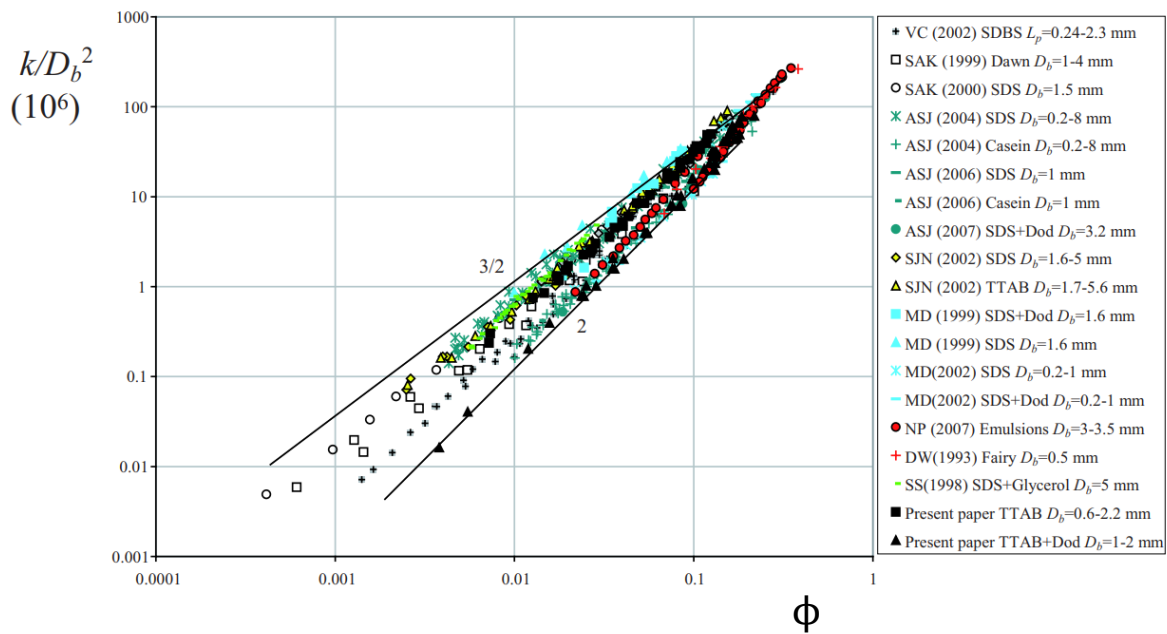


FIGURE 1.25 – Évolution de la perméabilité, adimensionnée par le diamètre des bulles au carré, en fonction de la fraction volumique de liquide d'une mousse. Les points de la littérature sont bornés par les équations 1.45 et 1.46. La figure est extraite de la publication de Lorenceau et al [81].

### 1.5.5 Modèle empirique de Carman et Kozeny

Carman a été parmi les pionniers qui ont proposé des modèles pour l'écoulement à travers des milieux poreux [15]. Selon ce modèle empirique, la résistance à l'écoulement est gouvernée par le rapport entre l'aire de la surface des pores en contact avec le liquide qui s'écoule et le volume total  $V$  du matériau considéré, appelée surface spécifique  $A_s$ . Le modèle de Carman prédit la relation suivante entre la perméabilité, la surface spécifique et la fraction volumique liquide  $\phi_l$ , et une constante  $C_K$ , dite de Carman-Kozeny. Elle est égale à 5 pour des milieux poreux constitués d'un empilement de sphères dures.

$$k = \frac{\phi_l^3}{C_K A_s} \quad (1.47)$$

On exprime l'aire interfaciale totale d'une bulle de gaz comme la somme de l'aire des interfaces gaz-bordure de Plateau et noeuds (où le liquide circule à travers la mousse)  $A_p$  et l'aire des films de contacts  $A_f$  entre bulles voisines (cf. Fig. 1.26)[58].

$$A(\phi_l) = A_p(\phi_l) + A_f(\phi_l) \quad (1.48)$$

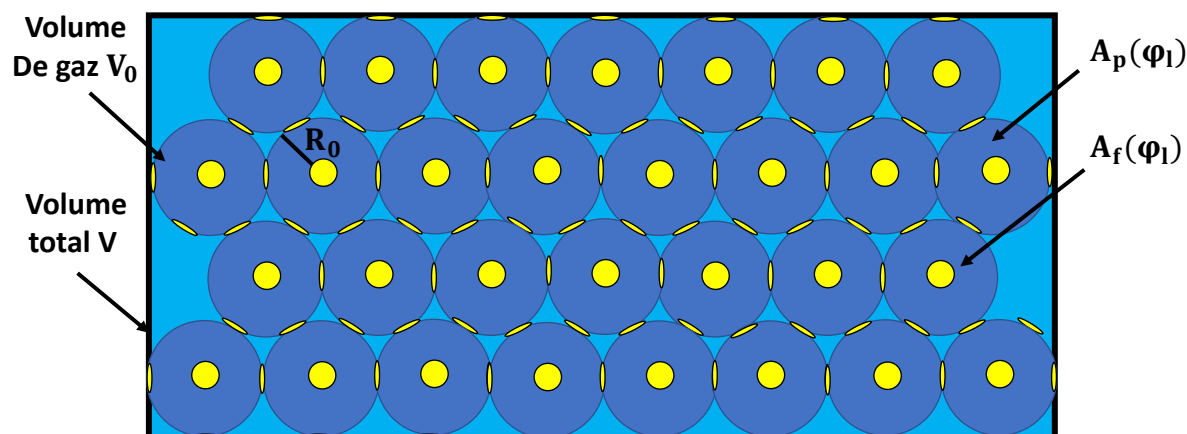


FIGURE 1.26 – Illustration des aires  $A_s$  et  $A_p$  évoquées dans le texte.

Le volume total d'une mousse monodisperse  $V$  et le volume de gaz  $V_0$  des  $N$  bulles contenues dans  $V$  sont liés par la relation

$$(1 - \phi_l)V = NV_0 = \frac{NR_0 A_0}{3} \quad (1.49)$$

où  $A_0$  est l'aire de la surface d'une sphère de rayon  $R_0$  qui a le même volume que la bulle [7].



Ce qui mène à l'expression 1.50.

$$V = \frac{NR_0A_0}{(1 - \phi_l)} \quad (1.50)$$

Enfin, en utilisant l'expression 1.50 du volume total  $V$  et Eq. 1.48 on obtient l'expression finale de l'aire spécifique  $A_s$ .

$$A_s = \frac{3}{NR_0} \frac{A(\phi_l) - A_f(\phi_l)}{A_0} (1 - \phi_l) \quad (1.51)$$

— **Pour une mousse humide, monodisperse ordonnée**, les aires des films de contact sont négligeables, les bulles ne se touchent que très peu. L'aire des films  $A_f$  tend alors vers 0 et l'aire  $A(\phi_l)$  recouvre la totalité de l'aire  $A_0$ . Ainsi, la relation 1.51, associée à la première condition aux limites suivante,  $\phi_l \rightarrow 0,26$  nous amène à l'équation plus simple suivante :

$$A_s = \frac{3(1 - \phi_l)}{R_0N} \quad (1.52)$$

— **Pour une mousse sèche, monodisperse ordonnée**, Les aires des films de contact recouvrent la totalité de la bulle, c'est-à-dire  $A = A_f$ , d'où l'équation 1.51, avec la seconde condition aux limites,  $\phi_l \rightarrow 0$ ) se réduit à :

$$A_s \rightarrow 0 \quad (1.53)$$

Dans le domaine des mousses, le modèle de Carman Kozeny offre la possibilité de modéliser la perméabilité au-delà de la limite sèche, un domaine où le raisonnement basé sur la résistance des bordures de section uniforme et de nœuds cesse d'être valable [7].

# Simulation des structures des mousses ordonnées, en fonction des interactions entre les bulles

---

## 2.1 Introduction

L'énergie de surface d'une mousse est proportionnelle à l'aire des interfaces gaz-liquide. Or une condition de stabilité d'équilibre est que l'énergie potentielle soit la plus basse possible. Il faut donc déterminer une surface d'aire minimale. Nous utilisons Surface Evolver, un logiciel de simulation numérique de minimisation d'énergie de surface basé sur la méthode des éléments finis [13]. Il représente les interfaces, généralement courbées, par un maillage régulier et très fin, et il déplace d'une manière itérative les noeuds de ce maillage pour minimiser l'énergie, tout en conservant le volume de chaque bulle. Pour cela, il utilise un algorithme de gradients conjugués.

Ainsi, on peut simuler les structures de mousses en trois dimensions, avec ou sans attraction entre les bulles, en fonction de la fraction volumique liquide  $\phi_l$ . L'attraction est donnée par l'angle de contact  $\theta$ . On peut obtenir des vues en perspective de nos mousses, mais aussi des résultats quantitatifs comme la pression osmotique, capillaire et les aires des contacts.

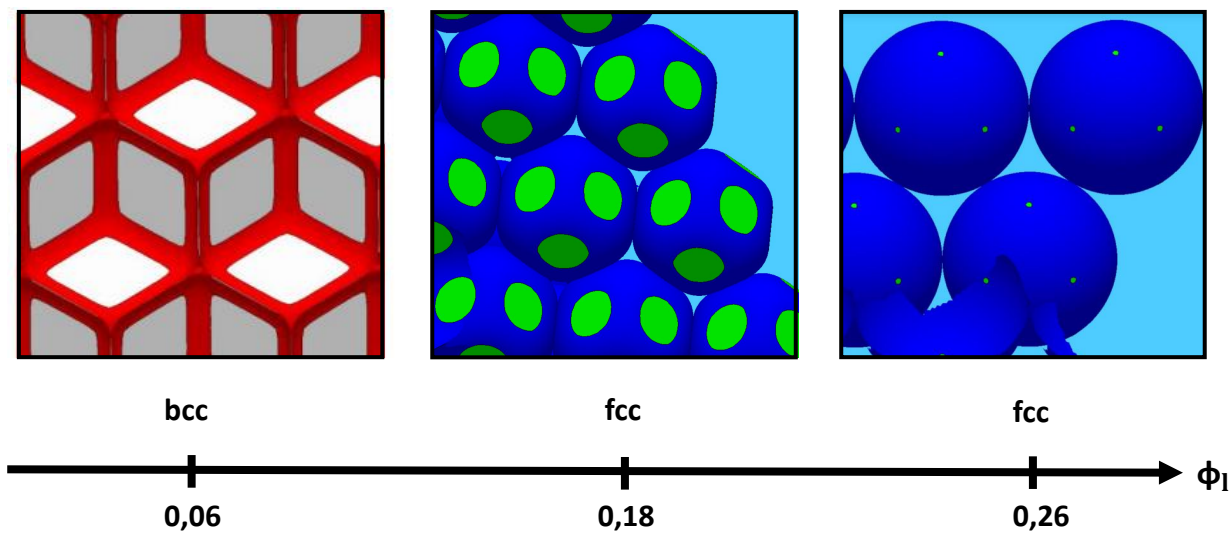


FIGURE 2.1 – *Simulation de structures de mousses 3D pour différentes fractions volumiques liquides et avec conditions aux limites périodiques. Toutes ces mousses ont une structure d'empilement cubique face centrée. Aux fractions liquides plus faibles, la structure d'équilibre est bcc.*

La figure 2.1 montre des bulles monodisperses dans des empilements ordonnés, avec conditions aux limites périodiques, pour un angle de contact nul, et pour plusieurs fractions volumiques de liquide. On observe que les aires de contact entre bulles voisines diminuent avec l'augmentation de la fraction liquide, tandis que l'aire en contact avec le liquide interstitiel augmente. Ce sont des exemples de paramètres que nous relevons dans nos simulations. l'objectif de ce chapitre est d'introduire et d'analyser l'impact des interactions attractives entre bulle sur la structure des mousses monodisperses et ordonnées.

## 2.2 Simulation d'une mousse tridimensionnelle par une approche éléments finis

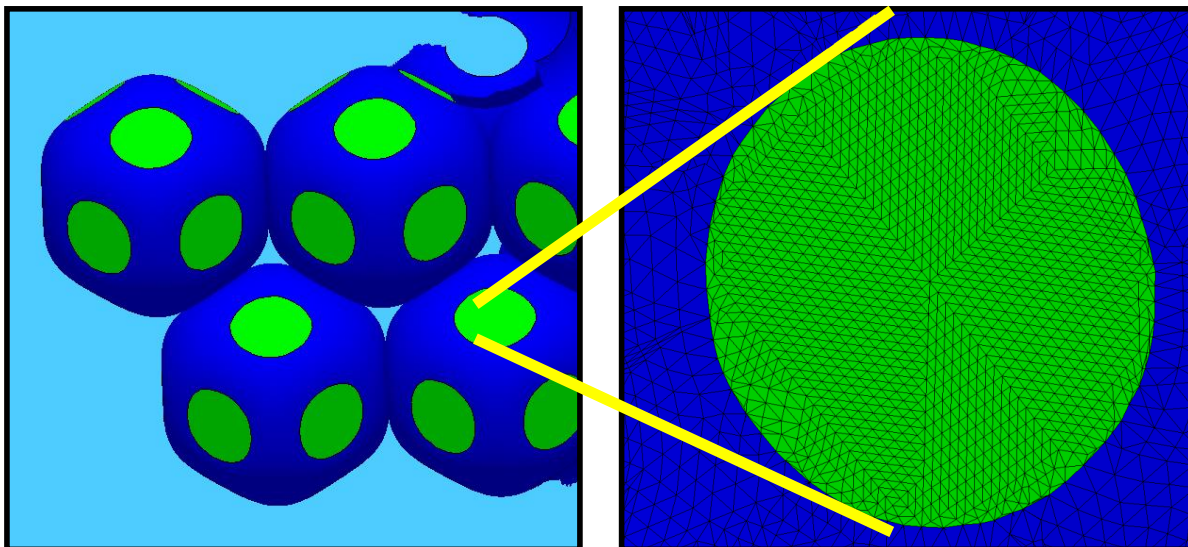


FIGURE 2.2 – Simulation Surface Evolver d'un empilement cubique à faces centrées avec conditions aux limites périodiques pour  $\phi_l = 0,18$ . La figure à droite montre comment la surface est divisée en facettes.

Une simulation de mousse commence par un maillage très rustique qui présente une cellule élémentaire avec des conditions aux limites selon l'ordre d'empilement souhaité. Dans le cas d'un angle de contact nul, on attribue une tension 0.5 à toutes les facettes aux interfaces entre le gaz et la phase continue ; les facettes de contact entre bulles voisines ont une tension de 1, car elles comprennent deux interfaces gaz liquide. On n'utilise pas des tensions de surface et des tailles de bulles réalistes, car tous les résultats seront analysés sous une forme adimensionnée.

Avant d'affiner le maillage, il faut d'abord s'assurer que les facettes du maillage soient d'une forme telle que l'énergie interfaciale soit minimale, et que la pression capillaire, les aires des facettes de contacts convergent vers des valeurs stables. L'algorithme de Surface Evolver déplace des nœuds du maillage (à distinguer des nœuds où des bordures de Plateau se rejoignent) pour que ces conditions soient vérifiées au mieux. Puis, on divise les facettes, ce qui permet une représentation plus fidèle de la surface. Cette procédure est répétée d'une manière itérative. Chaque division du maillage induit une meilleure minimisation de l'énergie, on voit les "marches" correspondantes sur les figures 2.3 et 2.4 qui montrent l'évolution de l'énergie au cours de la simulation.

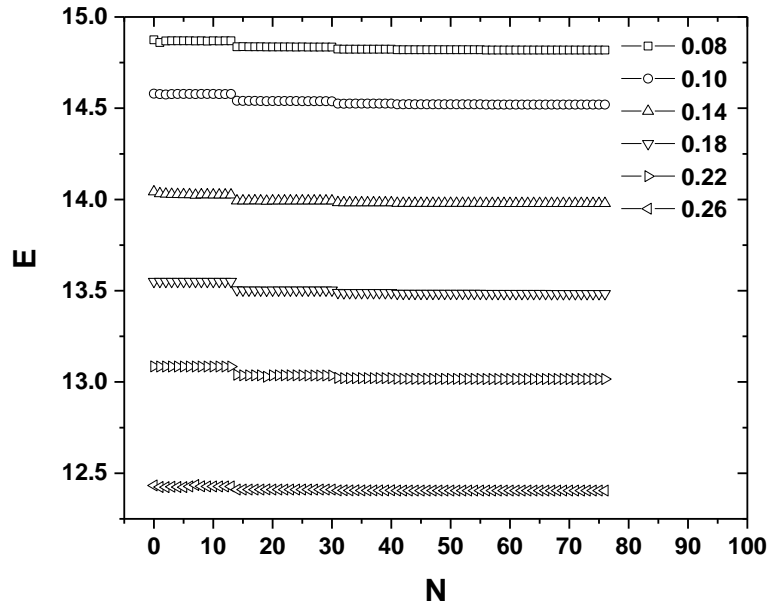


FIGURE 2.3 – Évolution de l'énergie interfaciale de la cellule élémentaire d'une mousse cubique face centrée en fonction du nombre de pas de convergence  $N$  du maillage pour plusieurs fractions volumiques liquides  $\phi_l$ . Les marches descendantes sur les courbes correspondent à des sous division des facettes du maillage qui permettent une meilleure représentation des surfaces, généralement courbées. On observe, sur la figure 2.4, un zoom de la courbe pour  $\phi_l = 0,26$ .

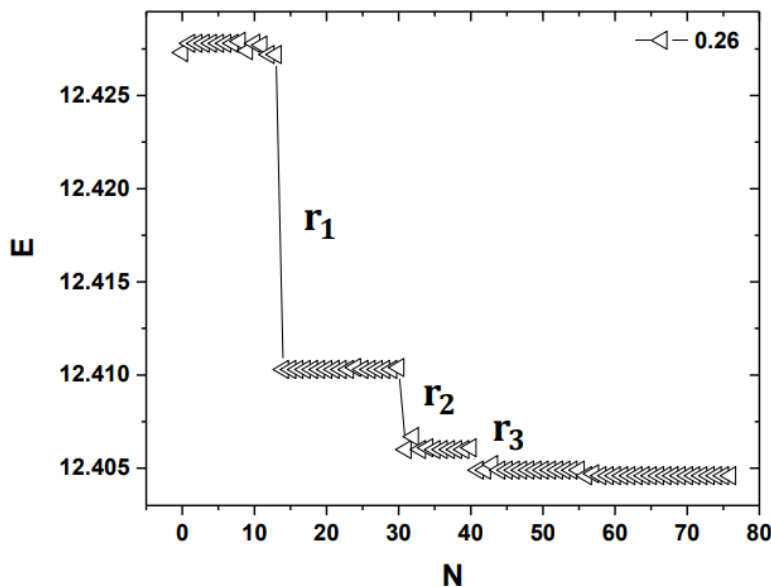


FIGURE 2.4 – Zoom sur une courbe de la Figure 2.3 pour  $\phi_l = 0,26$ . Chaque marche abrupte sur les courbes correspond au passage à un niveau d'affinement du maillage plus poussé. Lors d'un affinement, l'algorithme sous divise les facettes trop grandes, élimine les trop petites. Puis, il déplace de manière itérative les noeuds pour minimiser l'énergie interfaciale.

La procédure de convergence déplace les noeuds du maillage et peut ainsi faire varier fortement la taille des facettes. Des facettes devenues beaucoup plus grandes que la moyenne peuvent empêcher la représentation précise d'une surface courbée. Nous avons donc imposé une sous-division des facettes, dès qu'elles sont légèrement plus grandes que la moyenne. Nous avons aussi introduit un critère qui élimine les facettes devenues trop petites. Des facettes "entassées" convergent trop lentement. Si la structure à un niveau d'affinement donné n'est pas complètement convergée et à l'équilibre, une sous-division des facettes mène à un mauvais point de départ pour la suite, la convergence est compromise.

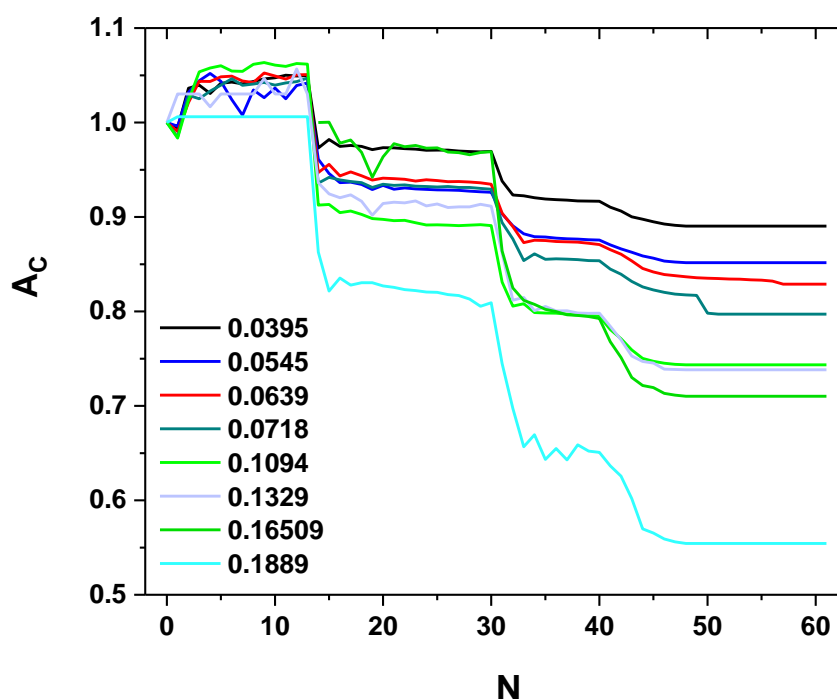


FIGURE 2.5 – Évolution de l'aire de contact  $A_c$  normée par l'aire initiale pour  $\phi_l = 0,0395$  entre bulles voisines, en fonction du nombre de pas de convergence  $N$  du maillage pour plusieurs fractions volumiques liquides  $\phi_l$

La figure 2.5 montre l'évolution de l'aire de contact entre bulles voisines au cours de la procédure de convergence que nous venons de discuter. On remarque que pour des fractions volumiques liquides croissantes, l'impact de l'affinement du maillage devient de plus en plus marqué. De très faibles variations d'énergie peuvent accompagner des variations relatives très importantes des aires de contact. Pour cette raison, la simulation de la structure d'une mousse humide est un problème subtil, et il ne suffit pas d'étudier l'évolution de l'énergie pour s'assurer que la convergence est satisfaisante.

Sur les figures 2.3 et 2.4 chaque chute abrupte de l'énergie en fonction du nombre de pas de convergence correspond à un affinement du maillage. Ces chutes sont suivies d'une relaxation et finalement d'un palier. On voit que les sauts en énergie entre les paliers

successifs deviennent de plus en plus petits. Mais une question se pose alors : quelle est la valeur ultime qu'on atteindrait si on pouvait faire un nombre infini de pas de convergence ? C'est un problème classique de l'analyse numérique[4] où il y a souvent un résultat qui dépend de la finesse d'une discrétisation qu'on divise d'une manière itérative, comme pour nos affinements. Il s'avère qu'asymptotiquement, l'erreur par rapport à la valeur finale décroît souvent selon une loi de puissance. L'exposant est difficile à prédire, on le détermine empiriquement, et cela permet de déterminer la valeur finale par extrapolation. Cette méthode est appliquée par Surface Evolver à l'énergie qu'on obtient, d'affinement en affinement. La valeur d'énergie finale à l'étape  $n$  de l'affinement est mémorisée comme  $E_n$ . On admet l'hypothèse que la différence par rapport à l'énergie minimale suit, en fonction de la dimension caractéristique d'une facette, une loi de puissance, d'exposant inconnu ; les trois énergies pour des niveaux de discrétisation  $n$  successifs sont utilisés pour extrapoler à l'énergie minimale asymptotique  $E_0$ .

$$E_0 = E_n - \frac{(E_n - E_{n-1})^2}{E_n - 2E_{n-1} + E_{n-2}} \quad (2.1)$$

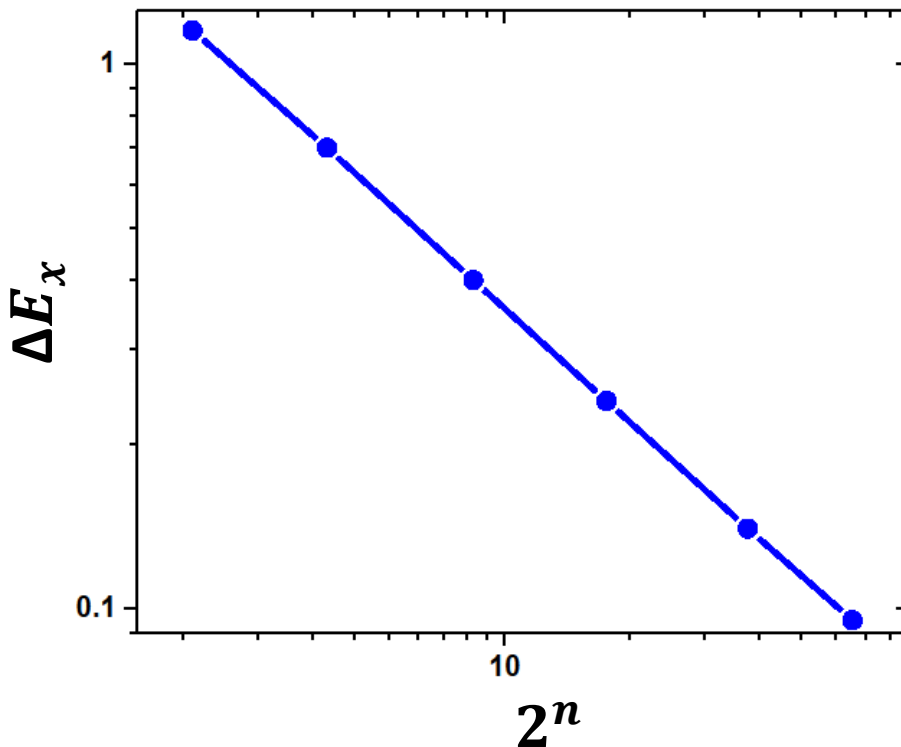


FIGURE 2.6 – Erreur  $\Delta E_x$  de l'énergie interfaciale d'une cellule élémentaire cubique face centrée, par rapport à la valeur asymptotique, en fonction du nombre de di.  $\Delta E_x$  varie selon une loi de puissance déterminée à partir du modèle numérique par extrapolation de Richardson pour une fraction volumique  $\phi_l = 0,16$ .  $n$  correspond au nombre d'affinements où on sous divise les facettes. La taille caractéristique d'une facette à l'issue de  $n$  divisions varie comme  $1/2^n$ .

Nous appliquons la même procédure, similaire à l'extrapolation de Richardson [72], aux aires de contact calculées aux différentes itérations. Comme le montre un exemple sur la figure 2.6, cela concorde bien et permet de déduire une valeur précise des énergies et aires de facettes de contact.

L'énergie de surface dépend de la fraction volumique liquide. Plus celle-ci est importante et s'approche à sa valeur maximale 0,26, plus l'énergie de surface minimale est faible pour un volume des bulles donné, car les bulles s'approchent d'une forme sphérique (Figure 2.3). En effet, pour des sphères, le rapport surface/volume est égal à 4,836, ce qui est nettement plus faible que pour des fractions liquides basses ( $\phi_l \rightarrow 0$ ) où ce rapport est de 5,31 [7]. Dans ces mousses sèches, les bulles sont polyédrales. Leur aire et leur énergie interfaciale sont plus grandes que celles des bulles sphériques de même volume.

Sur la figure 2.2 a) de l'introduction de ce chapitre, on représente en bleu les interfaces non recouvertes par les contacts et en vert celles recouvertes par les contacts avec des bulles voisines. Si on regarde de plus près un contact 2.2 b), on observe un maillage fin qui est constitué d'éléments finis de forme triangulaire courbés (dits quadratiques). Nous les avons choisis, car les éléments finis plats (dits linéaires) s'ajustent moins bien aux interfaces courbées des bulles. L'analyse des éléments quadratiques demande plus de temps de calcul, mais parfois avec un bénéfice en termes de rapidité de convergence.

Les éléments du maillage doivent être optimisés pour déterminer précisément les paramètres physiques comme la pression capillaire, l'énergie de surface et les aires des contacts. La bonne gestion du maillage est nécessaire pour que la structure soit optimale. La figure 2.7 montre les facettes au voisinage d'un contact, au cours des étapes d'affinement du maillage. Les étapes indiquées  $r_1 - r_3$  correspondent aux paliers de convergence visibles sur les figures 2.3 et 2.5. À chacun de ces trois paliers, la convergence doit être maximale et bien tendre vers un maillage homogène. Plus celui-ci est bien ajusté, meilleur sera la précision des résultats de simulations.

## 2.3 Implémentation de l'interaction attractive

Dans le cadre du logiciel Surface Evolver, les interfaces des bordures de Plateau et les films de contact entre bulles voisins sont représentées de la même manière, par des facettes. Physiquement, chaque interface des bordures est constituée d'une seule interface gaz-liquide. Par contre, un film en a deux, une de chaque côté. On en tient compte en attribuant une tension de surface  $\gamma_f$  de 1 aux films de contact et  $\gamma = 1/2$  aux interfaces des bordures de Plateau.



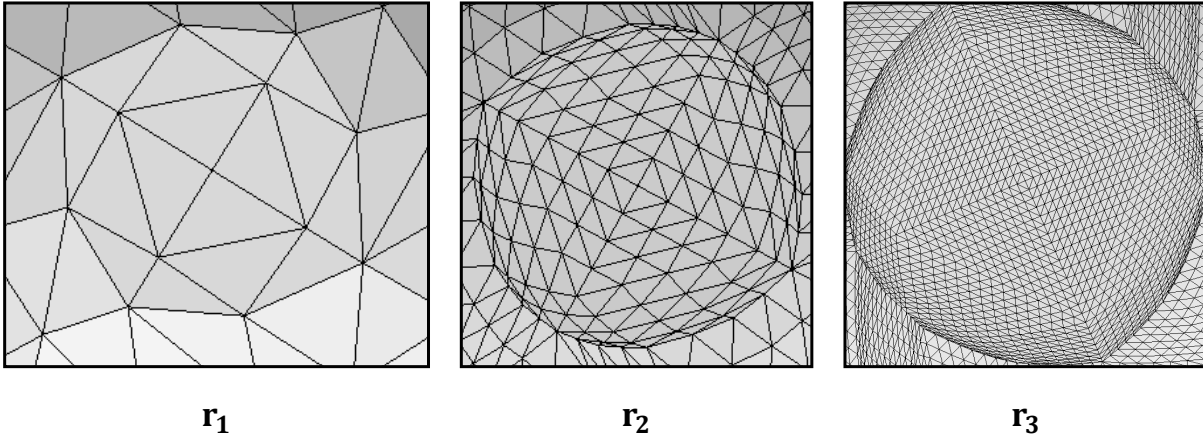


FIGURE 2.7 – Maillage d’un contact entre bulles par des facettes, pour trois affinements successifs,  $r_1, r_2, r_3$ , à chaque fois suivis d’un grand nombre d’itérations de convergence . La fraction volumique de cette structure est  $\phi_l = 0,16$ . On retrouve les valeurs des énergies et des airs de contacts sur les graphiques 2.3 et 2.5.

Comme nous l’avons déjà rappelé dans le chapitre 1.1, le bilan des forces au niveau de la ligne où les interfaces d’une bordure de Plateau sont connectées à un film s’écrit :

$$\gamma_f = 2\gamma \cos \theta \quad (2.2)$$

En l’absence d’une énergie d’interaction adhésive entre les faces des films, l’angle de contact doit être nul (cf. Eq. 1.35).

Pour simuler l’effet d’une interaction attractive, correspondante à un angle de contact positif, il suffit de calculer la tension du film modifiée  $\gamma_f$  à l’aide de Eq. 2.2, et de saisir cette information dans l’algorithme de Surface Evolver. L’existence d’un angle de contact positif modifie le choix optimisé des éléments finis. Dans ce cas, des éléments finis linéaires (plats) sont favorables pour bien représenter des interfaces au voisinage de la ligne de contact où il y a une rupture de pente. Dans le cas  $\theta = 0$ , les interfaces courbées se rejoignent d’une manière tangentielle, pour cette raison les éléments finis quadratiques sont alors un meilleur choix.

## 2.4 Validation des simulations en présence d’une interaction attractive par un modèle analytique

La convergence des simulations Surface Evolver est toujours délicate, donc, importante de les tester et valider en étudiant des cas où la structure d’équilibre peut être obtenue d’une manière indépendante. Une analyse analytique de Princen des mousses 3D avec interaction adhésive offre une telle possibilité Princen [62]. Nous rappelons cette analyse.

Comme point de départ, nous considérons une mousse monodisperse ordonnée de structure cfc, avec une fraction volumique liquide de 0,26. Sa structure correspond à un empilement compact de sphères parfaites, de rayon  $R$ . Nous appliquons une transformation géométrique à ce système : le centre de chaque sphère reste immobile, mais tous les rayons sont multipliés d'un même facteur  $F$  choisi proche de 1, toujours supérieur de 1. Les sphères voisines qui se touchaient initialement en un point s'interpénètrent maintenant. La figure 2.8 montre une vue en coupe, l'intersection des deux sphères avec un plan passant par leurs centres. On constate que suite au "gonflement" par un facteur  $F$ , les surfaces des deux sphères se rencontrent avec un angle  $2\theta$ . Le facteur de 2 suit les conventions de la littérature. Par symétrie de révolution autour d'un axe à travers les centres de deux sphères, le même angle de contact est réalisé tout le long de la ligne de contact. À

partir de cette construction géométrique, on obtient directement la structure d'équilibre d'une mousse cubique face centrée : On ne retient uniquement les parties des surfaces des sphères qui ne sont pas en intersection avec une sphère voisine, et on complète la structure par des films de contact dans les plans bissecteurs entre les centres voisins. Ces films de contact ont la forme de disques plats, bordés par les lignes de contact circulaires obtenus par l'intersection des sphères. On a ainsi construit la structure d'équilibre exacte d'une mousse cfc avec un angle de contact qui augmente avec le facteur  $F$  choisi.

La transformation géométrique que nous utilisons modifie non seulement l'angle de contact, mais aussi la fraction volumique liquide. En effet, la procédure fournit pour chaque facteur  $F$  choisi une structure d'équilibre exacte avec un angle de contact et une fraction volumique correspondante. Pour la calculer, on soustrait du volume initial de sphère  $4\pi R^3/3$  celui des 12 calottes, contenus dans la sphère initiale, mais situées au-delà des films de contact avec les bulles voisines. Une seule de ces calottes, de volume  $V_{cs}$ , est illustrée sur la figure 2.9. Le volume de la bulle après transformation,  $V_{st}$ , s'écrit :

$$V_{st} = \frac{4\pi R^3}{3} - 12V_{cs}. \quad (2.3)$$

Un calcul géométrique donne le volume total des 12 calottes

$$12V_{cs} = Z \frac{\pi h^2 (3FR - h)}{3} = 4\pi F^3 R^3 (\cos^3 \theta - 3 \cos \theta + 2) \quad (2.4)$$

La relation géométrique  $FR \cos \theta = R$ , illustrée par la figure 2.8, relie le facteur  $F$  à l'angle de contact  $\theta$ .

$$F = 1/\cos \theta \quad (2.5)$$

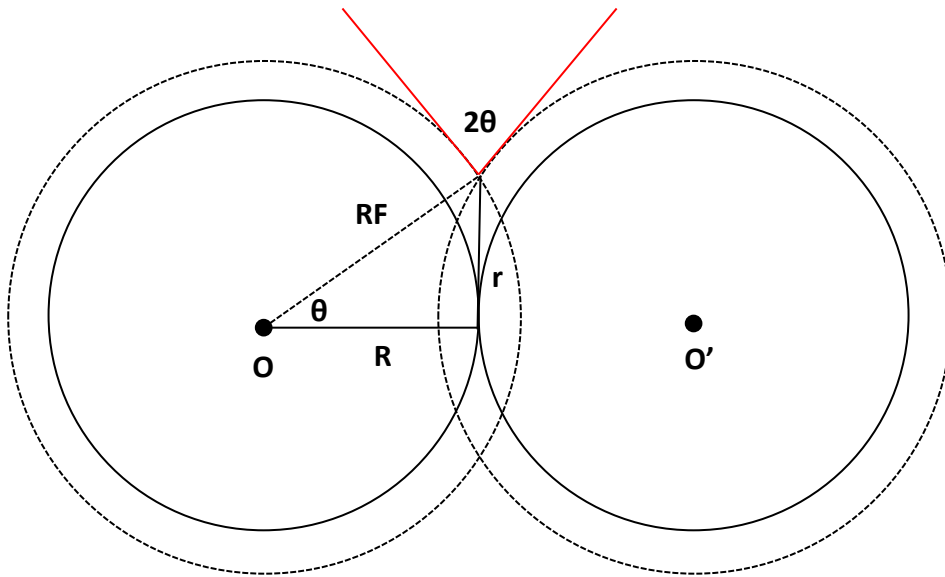


FIGURE 2.8 – Vue en coupe de deux sphères voisines, en intersection avec un plan qui passe par les deux centres. Les lignes pleines correspondent à deux sphères de rayons  $R$  qui se touchent en un point. Les lignes pointillées qui se chevauchent illustrent les sphères agrandies, de rayon  $FR$ , qui se chevauchent. L'angle de contact  $\theta$  est une fonction croissante de  $F$ .

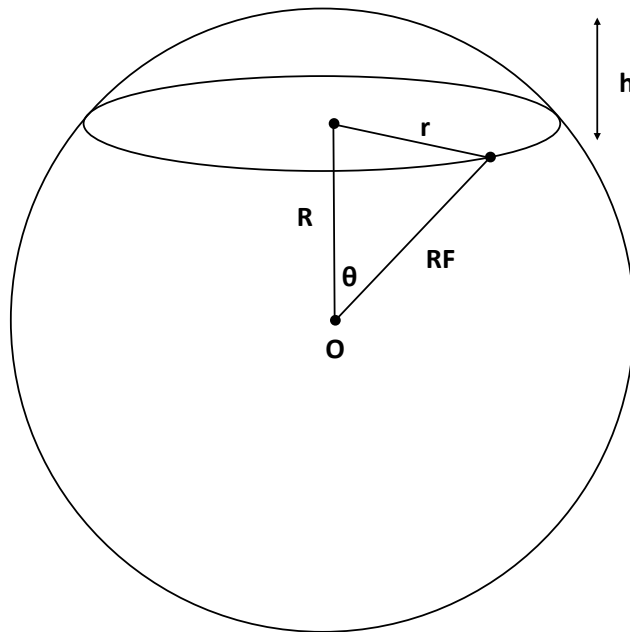


FIGURE 2.9 – Représentation tridimensionnelle d'une calotte sphérique. La construction décrite dans le texte donne des sphères tronquées avec 12 calottes, toutes similaires à celle montrée sur la figure.

L'ensemble de ces résultats permet d'évaluer le volume de la sphère, tronquée 12 fois, qui représente une bulle

$$V_{st} = \frac{4\pi R^3}{3\cos^3\theta} - 4\pi R^3 \left(1 - \frac{3}{\cos^2\theta} + \frac{2}{\cos^3\theta}\right) = \frac{4\pi R^3}{3} \left(-\frac{5}{\cos^3\theta} + \frac{9}{\cos^2\theta} - 3\right) \quad (2.6)$$

Lors de la transformation, le volume de gaz occupé par le système augmente par le rapport entre les volumes transformés  $V_{st}$  et initiaux  $4\pi/3R^3$  par bulle. La fraction volumique de gaz d'un empilement de sphères cfc étant 0,7405, nous obtenons la fraction liquide en fonction de l'angle de contact.

$$\phi_l = 1 - 0,7405 \left( \frac{-5}{\cos^3 \theta} + \frac{9}{\cos^2 \theta} - 3 \right) \quad (2.7)$$

L'analyse montre donc que pour chaque angle de contact, il existe une unique fraction volumique liquide pour laquelle les interfaces dans une mousse cubique faces centrées présentent en tout point deux courbures principales égales, comme dans le cas pour une sphère (figure 2.8), et où aux contacts entre bulles voisines l'angle de contact choisi est respecté par construction. L'expression 2.7 nous permet de tracer une unique fonction vérifiant le couple  $(\phi_l; \theta)$ . À chaque fraction volumique liquide correspond un seul angle de contact. Cette relation Eq. 2.7 est illustrée sur la figure 2.10. Ce modèle analytique de la structure d'une mousse qui est par construction exacte permet de tester et valider nos procédures et algorithmes de simulations numériques Surface Evolver pour des mousses cubiques à faces centrées adhésives. La limite de validité du modèle analytique est atteinte pour des angles tellement grands que les films de deux contacts voisins d'une même bulle se touchent.

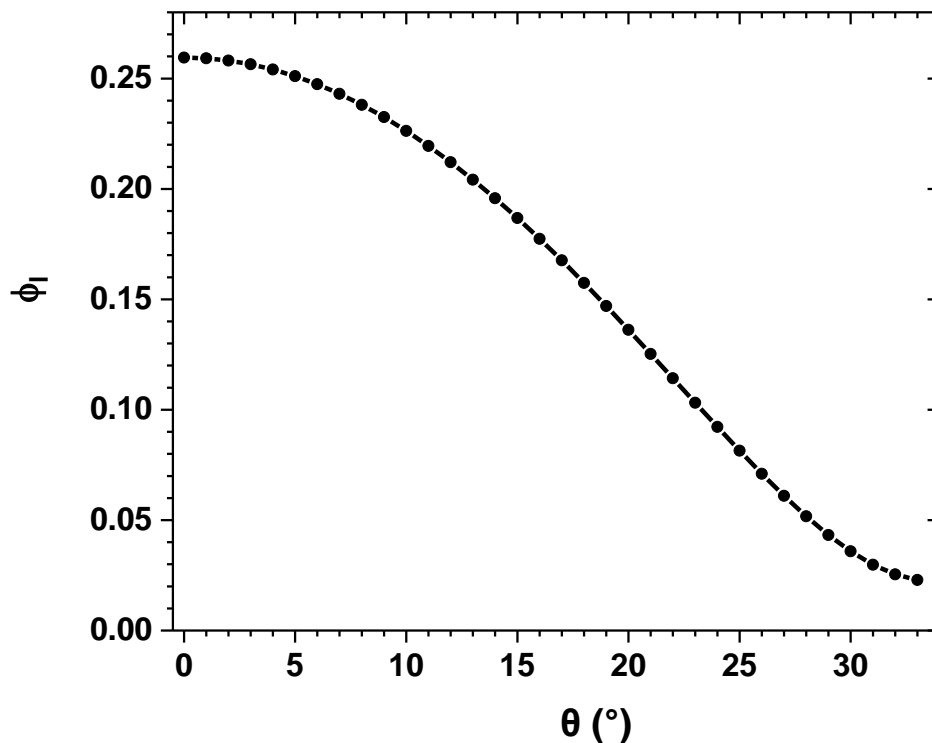


FIGURE 2.10 – Si cette relation entre l'angle de contact et la fraction liquide, donnée par Eq. 2.7, est vérifiée, les interfaces gaz liquide d'une mousse monodisperse cubique faces centrées sont parfaitement sphériques.

## 2.5 Validation de nos simulations, pression capillaire et aire des contacts

Pour comparer nos simulations Surface Evolver avec le modèle analytique présenté dans le chapitre 2.4, nous avons étudié en fonction de l'angle de contact deux paramètres physiques caractéristiques, la pression capillaire et l'aire des films de contact.

En substituant le rayon de courbure  $RF$ , dans la loi de Laplace, et en utilisant Eq.2.5 on obtient l'expression Eq.2.8 qui prédit la pression capillaire.

$$\Pi_c = \frac{2\gamma}{R \cos \theta} \quad (2.8)$$

Ce résultat, valable pour chaque angle de contact pour la fraction volumique correspondante illustrée sur la figure 2.10, est à comparer avec la valeur obtenue par notre simulation. Pour bien comprendre le processus de simulation, on donne l'exemple d'un couple  $(\phi_l; \theta)$ . Si on injecte, dans l'équation 2.7, un angle de contact  $\theta = 20^\circ$ , nous lui associons alors, en se référant au graphique 2.10, une unique valeur de fraction volumique liquide,  $\phi_l = 0,1369$ . Ainsi, ce couple  $(\phi_l; \theta) = (0,1369; 20^\circ)$  sera implémenté et initialisé dans notre script Surface Evolver. Une fois que le programme a convergé, je relève les pressions du gaz du liquide et je calcule par soustraction la pression capillaire. Je la compare à la prédiction analytique Eq. 2.8. L'ensemble des résultats pour des fraction volumiques entre 0.04 et 0.24 sont présentés la figure 2.11. On constate un bon accord entre les pressions capillaires obtenues par la simulation numérique et par le calcul analytique. Ceci valide la simulation et la procédure de convergence utilisée dans les simulations.

Pour les mousses avec un angle de contact et une fraction liquide tels que les interfaces soient sphériques considérées dans ce chapitre, l'aire de contact est celle d'un disque de rayon  $r = FR \sin \theta = R \tan \theta$ , (cf. Figures 2.8 et 2.9). Nous pouvons donc exprimer l'aire totale des contacts sur une bulle en fonction de l'angle de contact, pour chaque fraction liquide correspondante.

$$A_c = 12\pi r^2 = 12\pi(R \tan \theta)^2 \quad (2.9)$$

Les figures 2.12 et 2.11 compare les prédictions exactes du modèle analytique à celles des simulations Surface Evolver, on trouve un bon accord ce qui valide notre algorithme de simulation, avec ses choix de maillage et ses procédures de convergence. La pression capillaire augmente avec la fraction volumique liquide, contrairement aux aires de contacts qui diminuent.

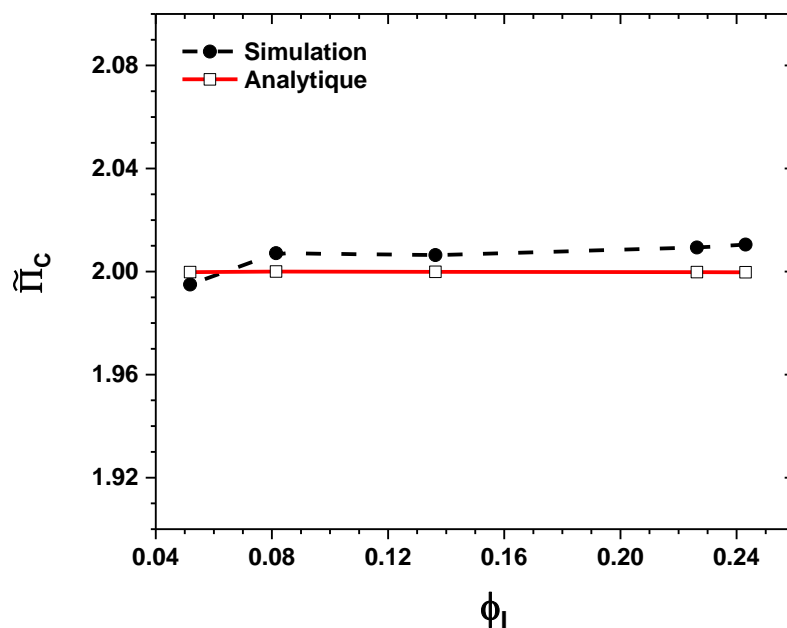


FIGURE 2.11 – Évolution de la pression capillaire en fonction de la fraction volumique liquide. La courbe en rouge correspond au calcul analytique équation 2.8. La courbe en noir représente les prédictions par simulation numérique Surface Evolver.

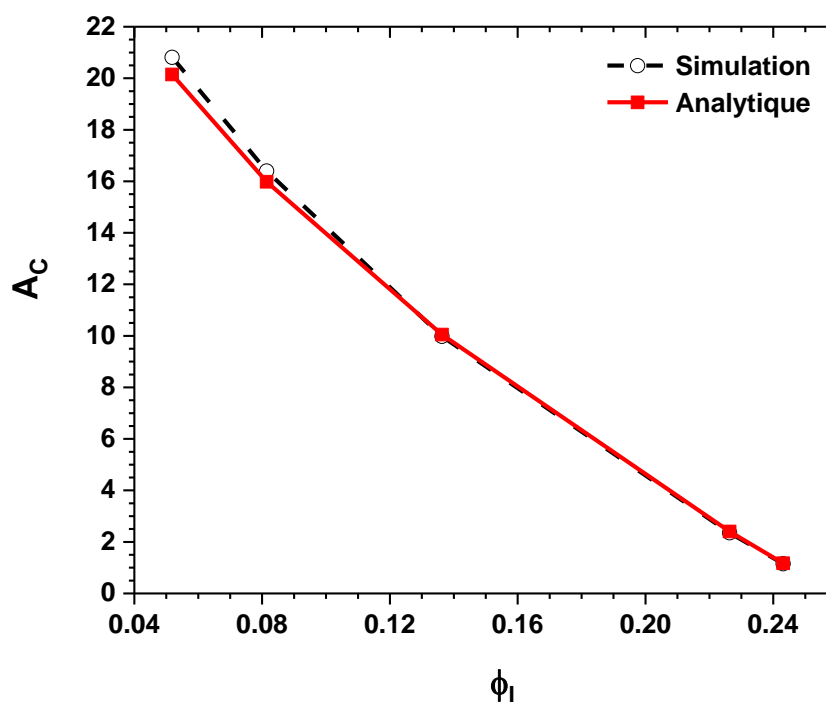


FIGURE 2.12 – Évolution des aires totales des contacts sur une bulle dans une mousse monodisperse de structure cfc, en fonction de la fraction volumique liquide. La courbe en rouge est tracée à partir du calcul analytique. La courbe en noir représente les données obtenues par simulation numérique Surface Evolver. Le volume de ma boîte de simulation (gaz + liquide) est 16.

## 2.6 Résultats de simulation de la pression capillaire et osmotique des mousses sans attractions

Dans la section de l'état de l'art, nous avons introduit les équations 1.23, 1.22 qui ont été proposées pour prédire la pression osmotique dans une mousse [65] [32]. Elles ont été construites et validées à partir d'expériences et de simulations. Ces dernières expressions s'appliquent aux mousses de structure cubiques à faces centrées en absence d'adhésion. C'est-à-dire, que l'angle de contact  $\theta$  entre les bulles est de  $0^\circ$ .

Les résultats de nos simulations Surface Evolver, sont présentés sur la figures 2.14. Pour déterminer la pression osmotique, nous avons utilisé la relation de Irwin Kirkwood Eq. 1.18. L' évolution de la pression osmotique (2.14) en fonction de la fraction volumique liquide montre un bon accord avec les modèles rappelés dans le chapitre 1.

Nous comparons nos simulations de la pression capillaire adimensionnée par  $\gamma/R$  à un modèle récent qui prédit la relation suivante avec la pression osmotique [32] :

$$\tilde{\Pi}_c = \frac{\tilde{\Pi}}{1 - \phi} + 2 \quad (2.10)$$

En associant ce résultat à l'expression de la pression osmotique 1.22 on obtient :

$$\tilde{\Pi}_c = \kappa \frac{(\phi_l^* - \phi_l)^2}{\sqrt{\phi_l}(1 - \phi_l)} + 2. \quad (2.11)$$

La figure 2.13 montre que cette prédiction est en bon accord avec nos simulations de la pression capillaire en fonction de la fraction volumique liquide.

Pour caractériser les changements de la structure en fonction de la fraction volumique de liquide, nous définissons une fraction de la surface des bulles couverte par des contacts  $\rho$  comme le rapport entre  $A_c$  et la surface d'une sphère qui a le même volume que la bulle  $A_o$ . Dans la publication [32] la prédiction suivante a été déduite par un calcul analytique utilisant la relation Irwin Kirkwood :

$$\rho = \frac{A_c}{A_o} = (1 - \phi_l)^{2/3} (1 - \phi_l^*)^{1/3} \frac{\tilde{\Pi}}{\tilde{\Pi}_c} \quad (2.12)$$

Nous constatons à nouveau un bon accord. Ces résultats, ainsi validés, sont entre autres utiles pour modéliser le murissement des mousses où l'aire des films de contact a un grand impact sur la croissance des bulles [7].

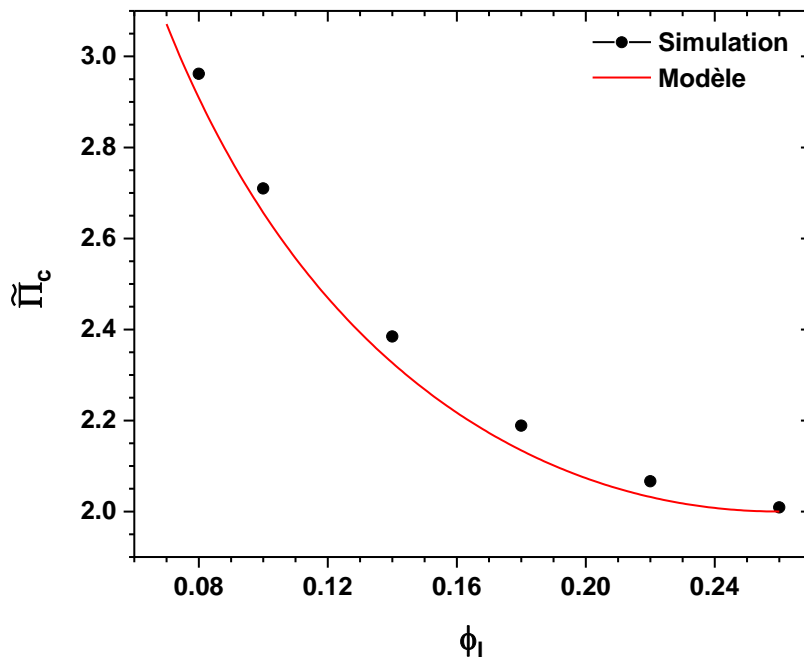


FIGURE 2.13 – *Pression capillaire adimensionnée en fonction de la fraction volumique liquide. La courbe en trait plein représente la prédiction de l'équation 2.11. Les points espacés régulièrement représentent celle obtenue par nos simulations Surface Evolver.*

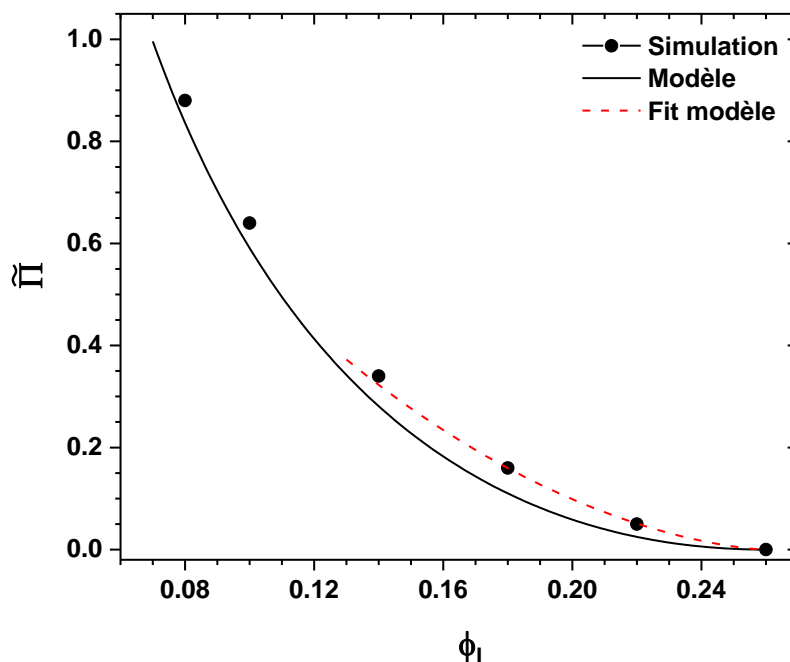


FIGURE 2.14 – *Pression osmotique adimensionnée en fonction de la fraction volumique liquide. La courbe en trait plein représente la relation empirique donnée par l'équation 1.22 (plus précis pour  $\phi_l < 0,13$ ). La courbe en pointillé est donnée par un modèle empirique (indication "fit modèle", plus précis pour  $\phi_l > 0,13$ ), équation 1.23. Les points espacés régulièrement représentent les résultats de nos simulations Surface Evolver.*



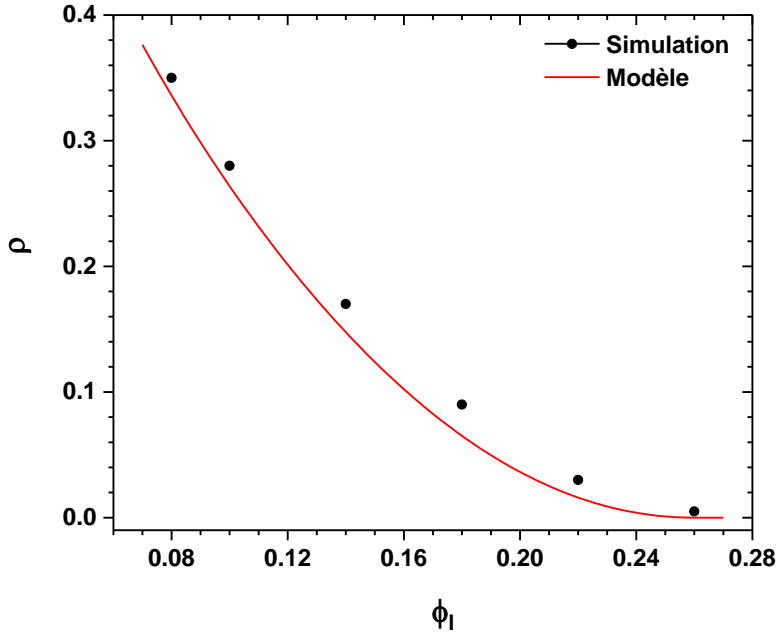


FIGURE 2.15 – Fraction de contact des bulles en fonction de la fraction volumique liquide. La courbe en trait plein représente la loi donnée par 2.12. Les points espacés régulièrement donnent la fraction de contact prédite par nos simulations.

## 2.7 Pression osmotique des mousses avec interactions attractives

La modification des angles de contact entre les bulles d'une mousse de structure cfc a des conséquences sur sa microstructure et aussi sur sa pression osmotique. Pour déduire la valeur de cette pression nos simulations, nous partons de la relation Irwin Kirkwood Eq. 1.18 qui relie la contribution interfaciale à la contrainte mécanique aux forces de contact  $f$  entre les bulles. Pour une mousse ordonnée de structure cfc toutes les forces de contact ont par symétrie la même norme, et toutes les distances entre centres de bulles voisins ont une même valeur, notée  $D_b$ . L'expression Eq. 1.18 de la pression osmotique se simplifie dans ce cas, où  $z=12$  est le nombre de voisins par bulle,  $N$  le nombre total de bulles et  $V$  le volume total de la mousse :

$$\Pi = \frac{2N}{V} f D_b. \quad (2.13)$$

Soit  $R_0$  le rayon d'une sphère qui a le même volume qu'une bulle. Pour la fraction liquide  $\phi_l = \phi_l^* = 0,26$ ,  $D_b = 2R_0$ . Pour des valeurs de  $\phi_l$  inférieures, les bulles sont écrasées les unes contre les autres et  $D_b$  diminue. Ceci est décrit par la relation suivante, valable tant que la structure reste cubique face centrée. [32]

$$D_b = 2R_0 \left[ \frac{1 - \phi_l^*}{1 - \phi_l} \right]^{1/3} \quad (2.14)$$

On peut relier  $V$  à  $R_0$  en exprimant de deux manières différentes la quantité de gaz totale dans le mousse

$$(1 - \phi_l)V = N \frac{4\pi}{3} R_0^3 \quad (2.15)$$

Ceci permet d'écrire une équation qui exprime la pression osmotique en fonction de la force de contact.

$$\Pi = (1 - \phi_l)^{2/3} (1 - \phi_l^*)^{1/3} \frac{6f}{2\pi R_0^2} \quad (2.16)$$

$f$  est la norme de la force totale qui s'exerce au niveau d'un seul contact. Si l'angle de contact est nul, elle est donnée par la pression capillaire multipliée par l'aire du contact  $A$ , donc  $f$  est une force répulsive qui écarte les bulles voisines.

$$f = \Pi_c A \quad (2.17)$$

Si l'angle de contact est supérieur à  $0^\circ$ , la tension de la surface dans le ménisque autour de la ligne de contact contient une composante normale au film. Elle diminue la force totale de contact, d'autant plus que l'angle est grand (cf. Figure 2.16).

Pour bien comprendre cette traction, il faut se souvenir de la définition de la tension de surface, comme définie dans l'état de l'art. Un élément de longueur  $dl$  de la ligne du bord du contact contribue à une force normale à la facette de contact  $\gamma dl \sin \theta$ . Au total, cela fait pour un contact une force donnée par la longueur du périmètre du contact  $l_f$  que multiplie la tension de surface  $\gamma$  et le sinus de l'angle de contact  $\theta$ . Sur la figure 2.16, s'il y a une adhésion aux contacts, on ajoute aux forces dues à la pression capillaire, des forces de traction le long des interfaces. Ainsi, nous avons une force totale qui est la somme des deux contributions et nous avons une nouvelle expression de la pression osmotique en fonction de la fraction volumique liquide et de l'angle de contact. On vérifie bien que, si l'angle de contact est nul, on retrouve la forme de l'équation générale 2.16.

$$f = \Pi_c A - \gamma l_f \sin \theta \quad (2.18)$$

$$\Pi = (1 - \phi_l)^{2/3} (1 - \phi_l^*)^{1/3} \frac{Z(\Pi_c A - \gamma l_f \sin \theta)}{4\pi R_0^2} \quad (2.19)$$

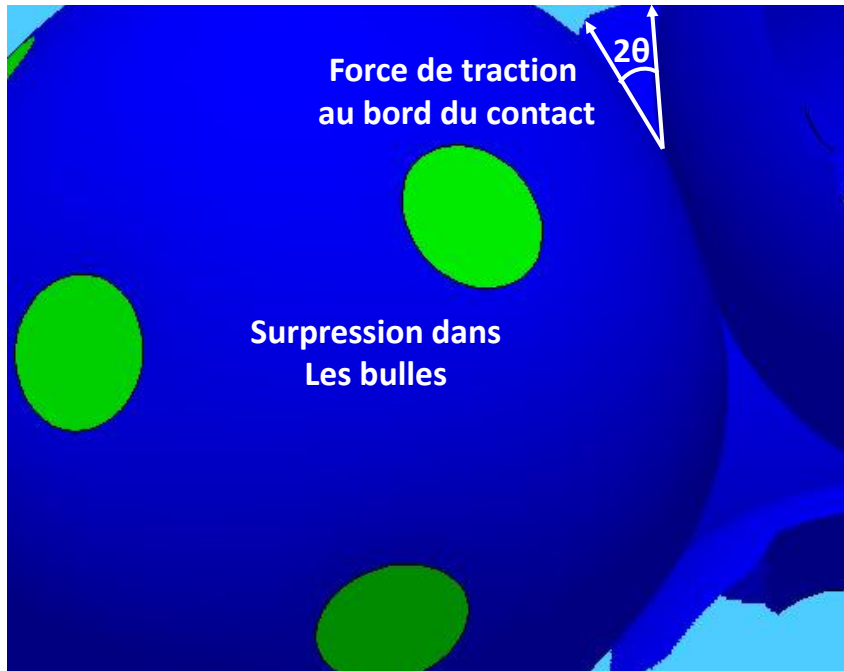


FIGURE 2.16 – Simulation Surface Evolver de deux bulles en contact. La force de traction agissant sur les bulles sont représentés en blanc. Il y a une première contribution qui est la surpression dans les bulles (pression capillaire), Mais quand l'angle de contact est supérieur à 0, la tension de surface d'une bulle tire sur la ligne de contact, avec une composante normale au contact, ajoutant ainsi une deuxième contribution.

L'équation 2.19 permet de modéliser sur Surface Evolver, la pression osmotique pour différents angles de contact et différentes valeurs de fractions volumiques liquides. L'angle de contact et la fraction volumique liquide, sont initialisés dans le code de calcul. Toutes les données de pression capillaires et de longueur des périmètres des facettes de contact sont récoltées après l'exécution de l'algorithme. Tous les paramètres physiques et géométriques de la structure sont consultables après la simulation à partir d'un fichier récapitulatif. Nous pouvons ainsi tracer la pression osmotique et capillaire en fonction de la fraction liquide pour différents angles de contact.

Un angle de contact non nul induit que la courbure de la surface d'une bulle est concentrée au niveau de la ligne de contact. Le film de contact doit rester plat, par symétrie. L'intégrale de la courbure sur toute la surface de la bulle est donnée par le théorème de Gauss-Bonnet[45], et elle est constante. Si la courbure est concentrée sur la ligne de contact, et la moyenne sur toute la surface est constante, il en reste moins pour le reste de la surface. D'après la loi de Laplace, la pression capillaire, déterminée par la courbure, doit donc diminuer quand l'angle de contact augmente. Ceci explique qualitativement l'effet de l'angle de contact sur la pression capillaire obtenue avec mes simulations Surface Evolver, présenté sur la figure 2.17.

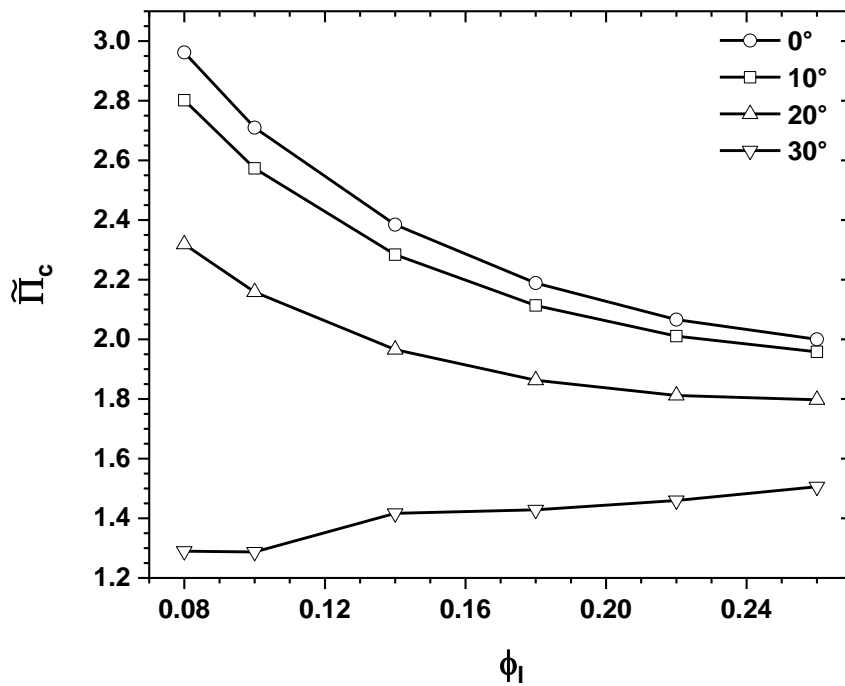


FIGURE 2.17 – Pression capillaire adimensionnée en fonction de la fraction volumique liquide pour différents angles de contacts. Les points espacés régulièrement sont obtenus par la simulation *Surface Evolver* et déduits de la relation modifiée de Irwin Kirkwood 2.19.

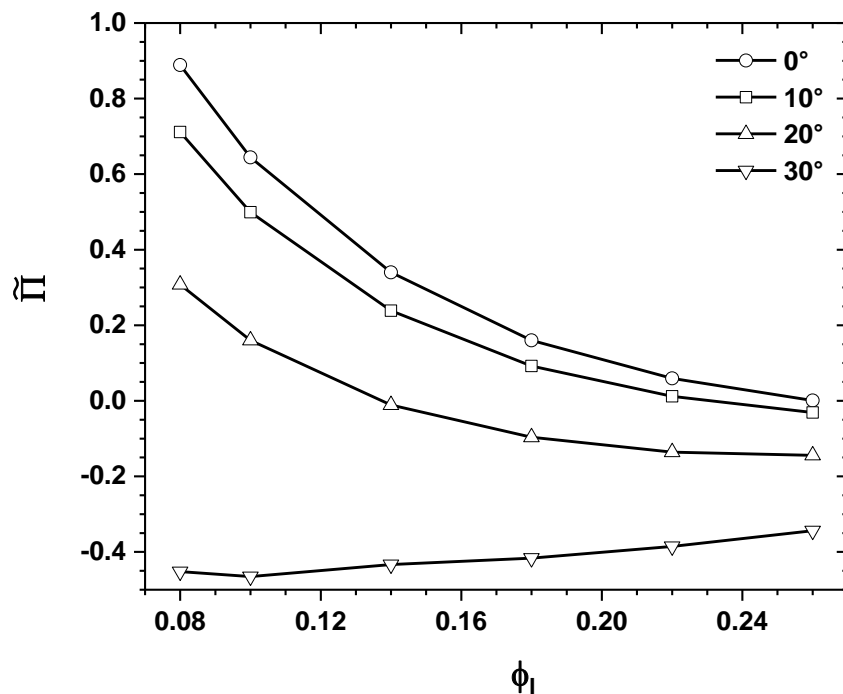


FIGURE 2.18 – Pression osmotique adimensionnée en fonction de la fraction volumique liquide pour différents angles de contacts. Les points espacés régulièrement sont calculés par le logiciel *Surface Evolver* en utilisant la relation 2.19.

La figure 2.18 donne une vue d'ensemble des pressions osmotiques que nous avons obtenues. Elle montre que pour un angle de contact  $\theta = 0^\circ$ , la pression osmotique chute à 0 quand  $\phi_l = 0.26$ , comme on l'attend. Pour des fractions liquides plus grandes, les bulles cessent de se toucher, et il n'existent donc plus de forces d'interaction. La pression osmotique, est alors nulle, vu la relation de Irwin et Kirkwood 2.19. En revanche, à l'approche de la limite sèche, il y a une montée de la pression qui se traduit par l'augmentation des forces de contact.

Pour  $\theta = 10^\circ$  on remarque que, l'adhésion réduit les forces totales de contact. En effet, la pression osmotique est réduite par rapport au cas répulsif, où l'angle est nul. Aux angles plus grands ( $\theta \geq 20^\circ$ ), on voit apparaître un régime de pression osmotique négative. La force d'adhésion domine la force due à la pression capillaire qui agit sur le film de contact. Dans ces conditions, la mousse peut réduire son énergie totale en expulsant du liquide. Dans la simulation, elle ne le fait pas, car les quantités de gaz et liquide sont fixées dans la cellule élémentaire simulée. Dans le cas d'une mousse qui flotte sur du liquide c'est possible. Dans ce cas, la pression osmotique d'une mousse est forcément nulle au contact du liquide à l'équilibre, car sinon une aspiration ou une expulsion de liquide ferait gagner de l'énergie. Le passage à 0 de la courbe de pression osmotique nous renseigne donc sur la fraction liquide d'une telle mousse tout en bas de la colonne, elle sera inférieure à 0.26 en présence d'une adhésion.

Les figures 2.19, 2.20, 2.21 et 2.22 nous montrent à quel point la structure est impactée par le changement d'angle de contact pour une même fraction volumique liquide. Les bordures de Plateau se rétractent avec l'accroissement de l'angle de contact jusqu'à une instabilité qui conduit à l'expulsion totale du liquide contenu à l'intérieur, illustré sur la figure 2.22. Princen a mis en évidence expérimentalement un phénomène similaire de collapse des bordures de Plateau dans un cluster de trois gouttes monodisperses entourées de liquide [64]. Sur la figure 2.22, cette expulsion de liquide que l'on observe à partir des simulations induit une transition de structure remarquable, avec la formation de poches de liquides.

Dans une mousse sèche, on s'attend à l'effondrement des bordures de Plateau pour un angle de  $30^\circ$ . En effet, pour cet angle, la section d'une bordure a la forme d'un triangle équilatéral. Les interfaces des bordures sont donc plates et pas courbés comme pour un angle de contact de  $0^\circ$  (cf. figure 2.19). Une telle bordure n'oppose aucune résistance à une extraction de liquide. Au niveau des noeuds d'une telle mousse, il y aura toujours des interfaces courbées et donc une pression capillaire. Les bordures se vident donc dans les noeuds. Nos simulations mettent en effet en évidence ce phénomène. Suite à l'effondrement des bordures de Plateau, une mousse ne peut plus échanger du liquide avec son environnement pour s'approcher d'une configuration d'énergie interfaciale plus faible.

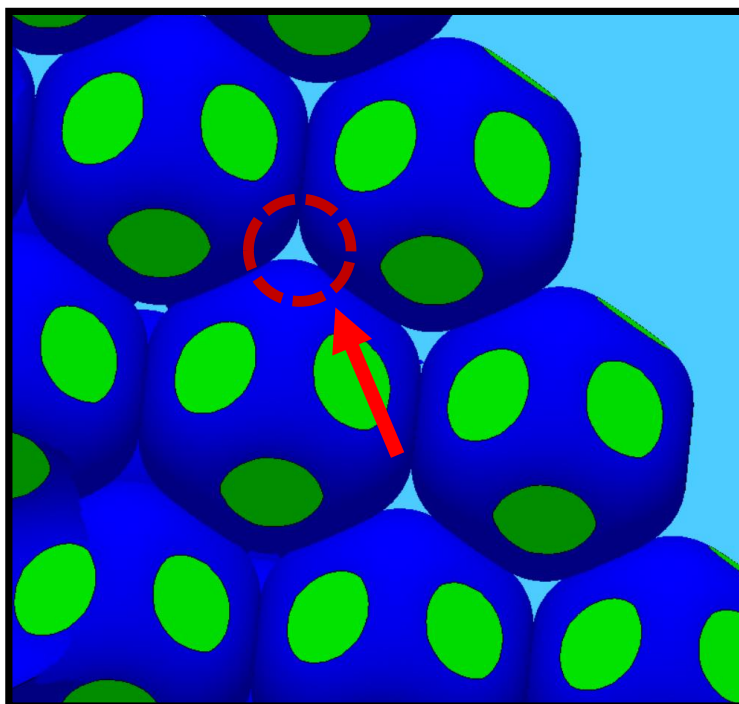


FIGURE 2.19 – Simulation numérique pour  $\phi_l = 0,10$  et  $\theta = 0^\circ$ . La zone de la section des bordures de Plateau, est représentée par un rond pointillé et une flèche rouge. Le liquide est représenté en bleu foncé et en jaune les contacts. Les conditions aux limites sont périodiques.

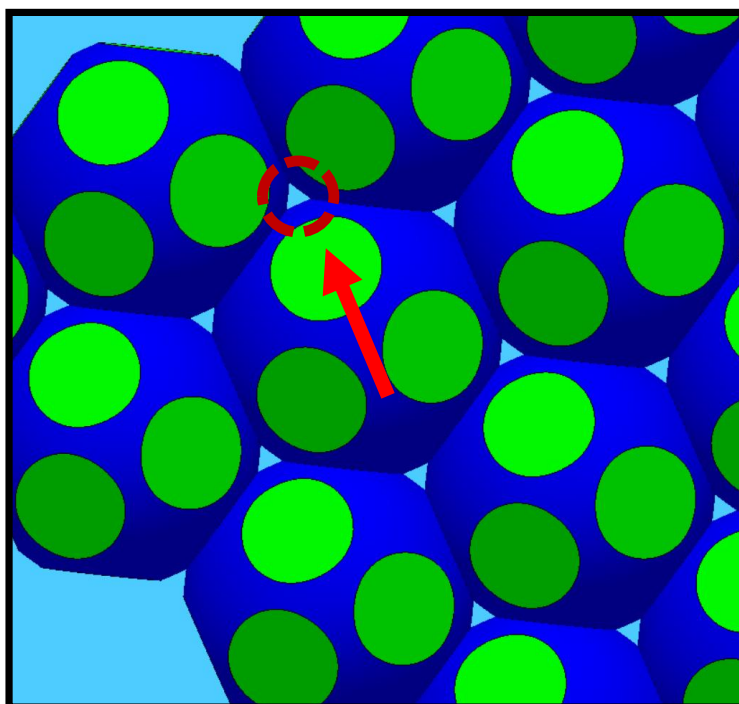


FIGURE 2.20 – Simulation numérique pour  $\phi_l = 0,10$  et  $\theta = 22^\circ$  avec conditions aux limites périodiques.

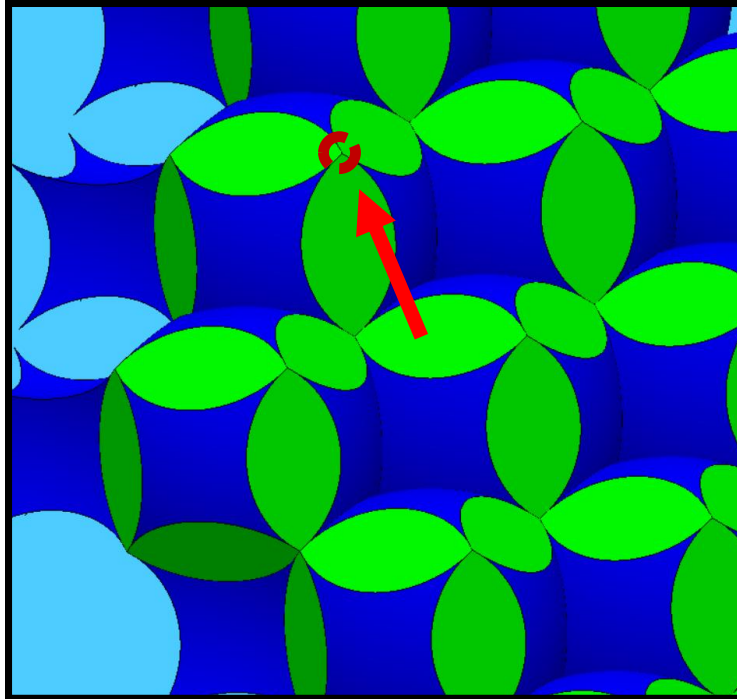


FIGURE 2.21 – Simulation numérique pour  $\phi_l = 0,10$  et  $\theta = 30^\circ$  avec conditions aux limites périodiques.

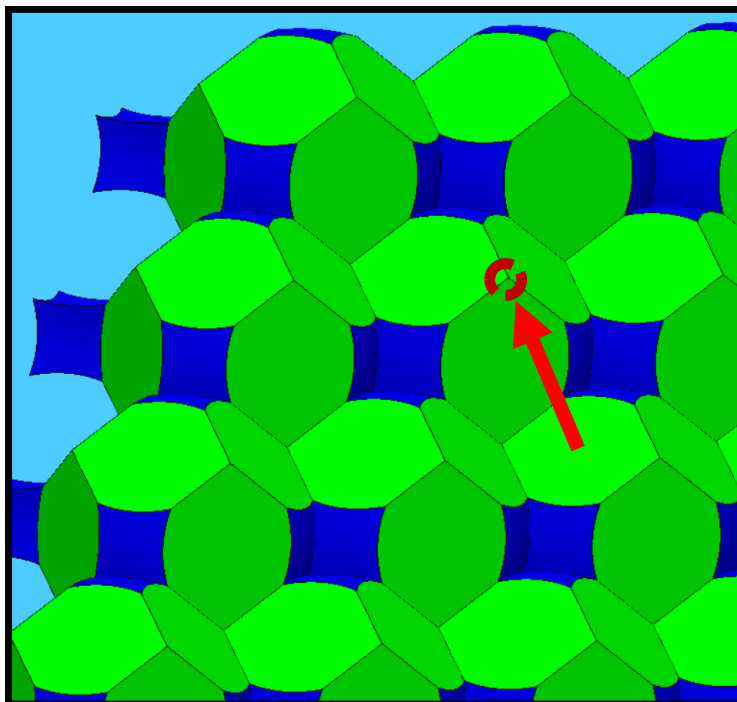


FIGURE 2.22 – Simulation numérique pour  $\phi_l = 0,03$  et  $\theta = 30^\circ$  avec conditions aux limites périodiques. Des poches de liquides organisées se forment. C'est une nouvelle structure auto-assemblée où la section des bordures de Plateau est réduite à un fil.

Pour compléter notre analyse numérique de l'impact d'une adhésion, on s'intéresse au profil de fraction volumique liquide, dans une colonne de mousse verticale à l'équilibre gravitationnel. Le point de départ sont les relations entre le profil de liquide de la pression osmotique obtenues par Princen [65] que nous avons déjà évoquées dans le chapitre 1.1.

$$\tilde{Z}(\tilde{\Pi}) = \int_0^{\tilde{\Pi}} \frac{d\tilde{\Pi}(\phi_g)}{\phi_g} \quad (2.20)$$

Cette équation permet de relier la pression osmotique pour chaque position dans la mousse à la fraction volumique liquide correspondante. L'intégration nécessite en général des outils numériques. Nous avons vu dans le chapitre 1.1 que pour l'expression empirique de la pression osmotique Eq.1.22, valable pour des mousses avec interactions répulsives, on peut réaliser l'intégration analytiquement et obtenir le résultat Eq. 1.25. Pour calculer le profil de fraction volumique avec la seconde expression empirique pour la pression osmotique Eq. 1.23, plus précise, mais seulement dans une gamme de fractions liquide restreinte, il faut réaliser une intégration numérique. Dans le cas des mousses avec interactions adhésives, la pression osmotique n'est disponible que sous forme de valeurs discrètes obtenues par des simulations pour une suite de fractions liquides, il faut donc là aussi intégrer numériquement.

J'ai réalisé l'intégration 2.20 à l'aide d'outils numériques que j'ai mis en oeuvre dans le langage Mathematica[14, 22]. Je vais développer ici la méthode utilisée. On souhaite exprimer  $\tilde{Z}$  comme une fonction de  $\tilde{\Pi}$ . Pour déterminer l'intégrand dans Eq. 2.20, on interpole toutes les valeurs de chaque courbe de pression osmotique obtenue précédemment figure 2.18, en inversant la fraction volumique liquide, pour se retrouver dans les conditions de l'équation 2.20. Puis, on approche chaque courbe par un polynôme d'ajustement d'ordre  $n = 5$  tel que  $1/\phi_g = \sum_{n=1}^5 \alpha_n \tilde{\Pi}^n$ .  $\alpha_n$  sont des constantes déterminées par l'outil numérique Mathematica. Ainsi, l'équation 2.20 en fonction de la pression osmotique adimensionnée pour chaque angle de contact devient :

$$\tilde{Z}(\tilde{\Pi}) = \sum_{n=1}^5 \frac{\alpha_n}{n+1} \tilde{\Pi}^{n+1}(\theta) \quad (2.21)$$

La figure 2.23 montre un bon accord avec la littérature [69] pour un angle de contact nul, c'est-à-dire en absence d'interaction attractive. Pour une fraction volumique liquide de 0.26, les bulles sphériques sont en bas de la mousse, à la ligne du front qui la sépare du liquide. Les bulles polyédrales, là où la fraction volumique liquide tend vers 0, sont en haut de la mousse. Avec l'expression 2.20 prédit le profil de fraction volumique liquide en tout point de la mousse. Mes résultats permettent de tracer et modéliser le profil de fraction liquide aussi avec des angles de contact non nuls et donc en présence de fortes adhésions entre les bulles Eq. 2.21 et Fig. 2.23.



Ces résultats soulèvent la question quelle est l'incidence de l'adhésion sur la transition de structure cfc-bcc en fonction de la fraction liquide. En effet, la valeur de transition est proche de 0,06 en absence d'adhésion ( $\theta = 0^\circ$ ) [80], à une altitude  $\tilde{Z}(\phi_l)$  prédite par l'expression 4.9. L'altitude où on trouve cette fraction liquide 0,06 est considérablement diminuée en présence d'une adhésion. En effet, sur le graphique 2.23, pour  $\theta = 20^\circ$ , des fractions volumiques liquides voisines à 0,06 sont atteintes pour des altitudes réduites par plus qu'un facteur de deux comparé au cas  $\theta = 0^\circ$ .

Ceci étant, les résultats de la figure 2.23 ne suffisent pas pour prédire l'impact de l'adhésion sur la transition entre les structures cfc et bcc en fonction de la fraction volumique. Une adhésion peut perturber profondément les mécanismes de transition de structure.

Rien ne dit qu'en sa présence la transition cfc-bcc soit encore observée à  $\phi_l = 0,06$ , elle peut se produire à des fractions liquides un peu différentes, mais cela n'a pas encore été étudié. Toutefois, mes simulations numériques présentées sur la figure 2.23 suggèrent un très fort impact de l'angle de contact sur cette valeur de transition.

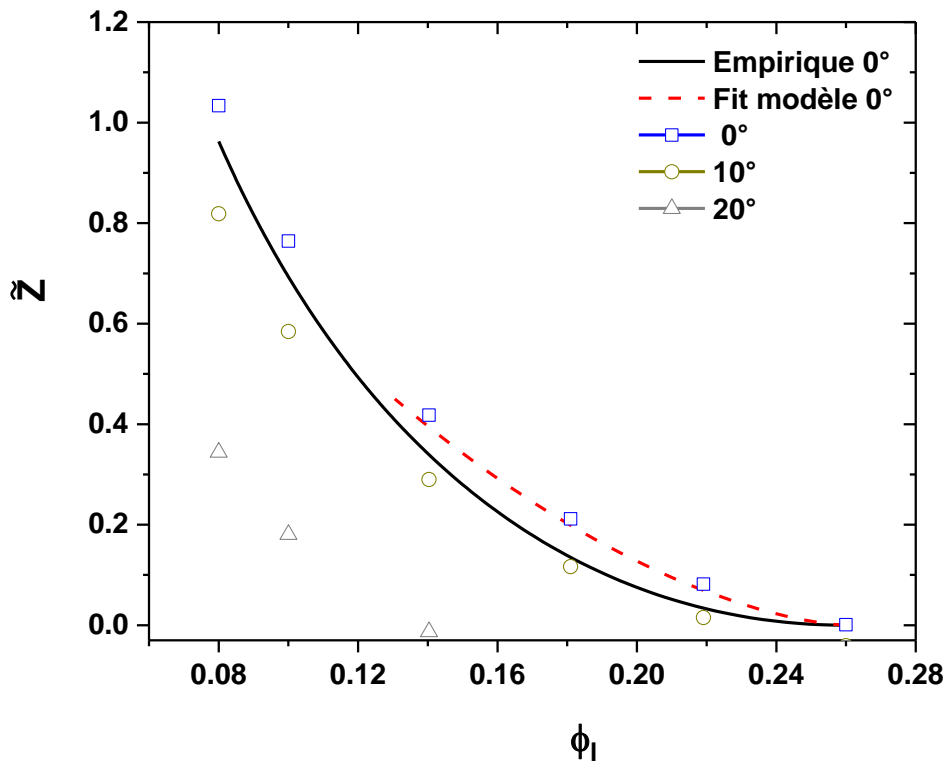


FIGURE 2.23 – *Évolution du profil de fraction volumique liquide dans une colonne de mousse en présence d'adhésion entre bulles. Les symboles sont les prédictions numériques Surface Evolver. Les traits pleins (précis pour  $\phi_l < 0,13$ ) et tirets (précis pour  $\phi_l > 0,13$ ) représentent des lois empiriques décrites préalablement.*

# Angle de contact

---



### 3.1 Contexte et motivation

Mysels, Kolarov et Princen [40, 63, 33] ont montré expérimentalement que pour une solution aqueuse d'un tensioactif ionique, avec une concentration fixe bien inférieure à la CMC, l'ajout de sel induit un angle de contact positif au-delà d'un seuil de concentration. L'angle augmente avec un apport supplémentaire de sel. Le sel écran les interactions électrostatiques répulsives entre les interfaces chargées, ce qui induit la formation d'un film noir de Newton et un effet adhésif.

Dans ces premières expériences avec le tensioactif SDS, la gamme de concentration de sel NaCl a été limitée à 0,6 M/L où un angle de contact de  $\theta = 12,35^\circ$  a été observé. Aux concentrations plus élevées, la solution devient de plus en plus instable, et des cristaux sont précipités progressivement. Dans le régime de forte concentration de sel et aussi de tensioactif, Zhang *et al* [5] ont observé que ces cristaux s'adsorbent aux interfaces des bulles, ce qui les stabilise. Nous avons mis en évidence et étudié l'effet adhésif très fort qui accompagne cette adsorption dans un régime de hautes concentrations de sel, et qui varie en fonction de la température. Pour cela, le développement d'un dispositif expérimental a été nécessaire, comme nous le décrirons dans ce chapitre et dans notre publication 3.2.

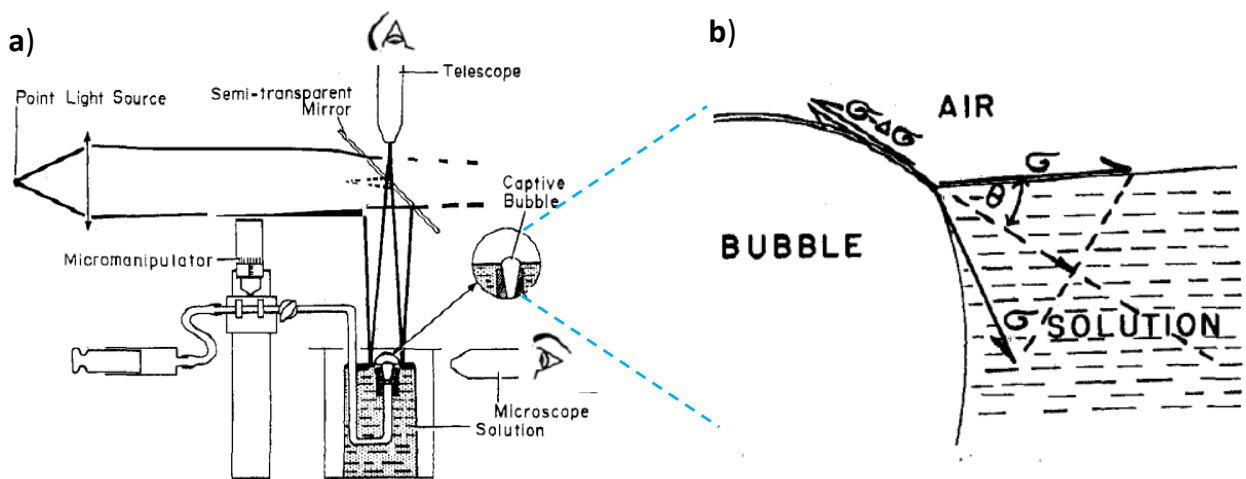


FIGURE 3.1 – a) Dispositif expérimental de Mysels pour relever l'angle de contact entre la bulle et la surface plane du liquide. La bulle est emprisonnée par du téflon. b) Mesure de l'angle de contact entre une surface plane et la bulle selon le dispositif de Mysels[33].

D'abord, nous rappelons le dispositif expérimental de Mysels, présenté sur la figure 3.1, où une bulle de gaz est créée par injection d'air dans une solution aqueuse de SDS et sel. La bulle est confinée à l'extrémité d'un tube en téflon vertical. L'angle de contact  $\theta$  est observé par un microscope horizontal comme le montre la figure 3.1 b. Le système semble difficile à thermostatier à des températures autres que l'ambiante. De plus, un flux diffusif de gaz sort de la bulle, à travers le film mince qui la sépare du gaz au-dessus, sous l'effet

de la pression de Laplace. Le système n'est donc pas entièrement en équilibre. Ils existent d'autres méthodes expérimentales pour étudier l'angle de contact, comme la cellule de Sheludko–Exerowa [40, 29], et celle de Princen [63] décrites dans leurs publications, mais aucune n'est bien adaptée pour étudier le régime que nous avons choisi. Nous présentons les résultats obtenus par ces auteurs dans la suite, sous-section 3.2, en les comparant à nos résultats expérimentaux.

Nous avons créé un dispositif expérimental entièrement thermostaté, dans lequel des bulles sont immergées dans une solution tensioactif-sel, (Fig.1 de notre publication 3.2). Plusieurs grandeurs physiques à l'équilibre sont alors mesurées, comme l'angle de contact et l'intensité de la lumière transmise. Du fait de cet environnement contrôlé, avons pu étudier l'adhésion entre des bulles dans un régime de température et concentration étendu.

### **3.2 Publication "Adhesive bubble interactions in ionic surfactant solutions containing salt"**

# Adhesive bubble interactions in ionic surfactant solutions containing salt

Jordan Seknagi<sup>a</sup>, Reinhard Höhler<sup>a,b</sup>

<sup>a</sup>Sorbonne Université, UPMC Univ Paris 06, CNRS-UMR 7588, Institut des NanoSciences de Paris, 4 place Jussieu, 75005 Paris, France,

<sup>b</sup>Université Gustave Eiffel, 5 Bd Descartes, Champs-sur-Marne, F-77454 Marne-la-Vallée cedex 2, France,

---

## Abstract

We report an experimental study of the contact angle between the interfaces of two bubbles that meet in an aqueous ionic surfactant solution containing salt (SDS and NaCl). We confirm previous measurements of this angle for salt concentrations up to the limit of SDS/NaCl solubility that were explained in terms of DLVO theory. By varying temperature and concentrations, we explore the unstable regime where small crystals precipitate, as evidenced by *in situ* turbidity measurements. They are adsorbed to the interfaces, giving rise to a Pickering foam. Under these conditions, we observe an abrupt increase of the contact angle to values far beyond those previously reported for bubble interfaces. We present a mechanism that can explain this effect.

**Keywords:** Bubbles, Ionic Surfactants, Adhesion, Contact Angle, Pickering Foam

---

## 1. Introduction

The interfaces of bubbles immersed in a surfactant solution are covered by monolayers of amphiphilic molecules. When two bubbles touch, the neighboring bubble interfaces generally interact via repulsive electrostatic or steric forces [1, 2, 3], typically over a range of the order of magnitude of 10 nm. Squeezing bubbles or droplets against each other creates a contact film whose thickness is of the same order, and whose area increases with the applied force, as analyzed in detail in previous work [4, 5]. In addition to the repulsive interactions, several mechanisms can create an attraction between the interfaces of a liquid film: The most common ones are the Van der Waals force and the depletion force due to micelles [2]. If ionic surfactants are used and if the film is so thin that the counterions in the film form a 2D system, yet another mechanism has been predicted where the counterions organize into regular patterns, inducing an attraction between *equally* charged film surface [6].

Liquid films separating bubbles or drops can also be stabilized if instead of surfactant molecules, hydrophobic nanoparticles are adsorbed to the interfaces. Bubble packings stabilized in this way are called Pickering foams [7]. In this case the liquid may be expelled from the contact film if the nanoparticle layers are poorly wetted by it, leading to an adhesive effect. [8]. A similar mechanism has been proposed to explain the adhesion of oil droplets in a ionic surfactant solution containing salt, observed at concentrations not much above the limit of solubility [9, 10, 11]. Particles may also anchor on both of the opposite sides of a film and thus create an effective adhesive interaction between its interfaces [12, 13]. In practice, several of these processes may coexist. Their interplay and its dependence on temperature and concentration raise many open questions which we investigate in the present paper.

Adhesive forces have an impact on the flocculation, creaming and stability of droplet or bubble dispersions, their understanding and control is relevant in many applications [14, 15].

Controlled adhesion among bubbles or droplets has also been used to steer the self-assembly of crystal like ordered packings of a great variety of structures. This has so far been achieved by functionalizing interfaces with DNA strands [16]. However, this approach is too complex for the production of new materials in large quantities, calling for new simpler systems where attractive bubble or droplet interactions can be tuned via physicochemical parameters.

We have studied adhesive bubble interactions in solutions of the common ionic surfactant sodium dodecyl sulfate. Several previous experimental [17, 18, 19] and theoretical [20, 21] investigations have shown that adding NaCl salt to such a solution produces an adhesive bubble or droplet interaction. The adhesive energy per unit surface  $E$  can be deduced from the contact angle  $\theta$  that appears at the junction between the contact film and the bubble interfaces beyond its perimeter and the surface tension  $\gamma$  using the Young Dupré relation.

$$E = 2\gamma(1 - \cos \theta) \quad (1)$$

Liquid-liquid interfacial tensions are typically an order of magnitude smaller than liquid-gas tensions. In view of Eq. 1 this may contribute to the difference between the largest previously reported contact angles for immersed droplets [18] (up to 70°) or for immersed bubbles [22] (up to 17°).

Several setups used for measuring this angle have been used: Bubbles at a free horizontal surface of the surrounding liquid present a spherical film that emerges above the surface. From its shape the contact angle can be deduced [19, 23]. However, the capillary pressure drives gas diffusion through the film at the free surface. Therefore, the bubble shrinks and the film radius decreases, raising the question whether the film interfaces and thickness have time to reach equilibrium, and whether dynamic surface tension effects influence the result [22, 24]. Alternatively, the Plateau border formed at the bottom of a vertical liquid film drawn from a liquid bath using a wire frame may

be observed. It has a shape similar to a prism, and this feature has been used to deflect a light beam whose direction yields information about the contact angle [18, 22]. Another accurate technique for measuring contact angles consists in observing a film and the meniscus around it in a thin film balance, also called Sheludko–Exerowa cell [17]. In this device a soap film is suspended in a horizontal porous ring or a ring containing microchannels, through which a suction is applied to control the capillary pressure. The film is observed using monochromatic light; the interference fringes seen in the meniscus can be analyzed to yield the film thickness as a function of radial distance [17].

All of these previous methods require excellent equilibrium between the water vapor in the gas and the liquid in the film to prevent evaporation or condensation, inducing a non-equilibrium thickness and possibly rupture. The necessary equilibrium is hard to achieve when large temperature variations are applied, as in our study. In addition, techniques involving liquid transfer through a porous ring cannot be used for unstable solutions because precipitation in the pores would inhibit liquid transfer and thus capillary pressure control.

Direct observation of the contact angle between the interfaces between two immersed bubbles avoids these difficulties. In previous studies of emulsions, the contact angle was deduced from the droplet and contact film radii [9, 8]. However, in this case small angles are hard to measure accurately, due to the limited resolution of optical microscopy.

In view of these constraints, we have developed an experimental setup and contact angle analysis technique, providing accurate measurements under static conditions with good temperature control. It can be used for unstable solutions and includes *in situ* measurements of the solution’s turbidity to detect the onset of precipitation. We observe two immersed bubbles of equal size in contact, confined under a horizontal transparent plate. Rather than trying to fit tangents to the curved bubble interfaces near the contact film, we fit circles to the bubble contours and detect their radii and centers with great accuracy. From this we deduce the contact angle.

Our results show that for a ionic surfactant solution containing salt, at least two different mechanisms coexist, depending on salt concentration. At concentrations below the limit of solubility we find the previously reported behavior, predicted at least qualitatively by DLVO theory and Newton black film formation [17]. At larger salt concentration, well beyond the limit of solubility, we detect a strong increase of the contact angle, to values much higher than any previously reported for bubbles we are aware of. Our turbidity measurements show that the increase of the contact angle and the onset of precipitation are not directly correlated. We find a similar effect when the limit of solubility is encountered upon a temperature cycle at fixed concentration.

In the regime where the solution is unstable, we observe that small crystals form and adsorb to the bubble interfaces. Our samples are thus similar to neighboring bubbles in a Pickering foam where particles are generated *in situ*. The remarkable stability of such foams has been reported previously [25, 26, 27]. In our work we focus on the strong adhesive interactions that

appear in such a system and that can be tuned by varying concentrations and temperature.

## 2. Methods and materials

### 2.1. Materials

For each experiment we prepare two surfactant solutions: a) Sodium dodecyl sulfate (SDS, purity > 98%, Sigma Aldrich) dissolved in ultrapure water (Millipore). In some tests, we added dodecanol (purity > 97%, Fluka Chemika) to solution a), as discussed below. Solution b) is the same as a) to which NaCl salt is added (NaCl, purity > 99%, Sigma Aldrich). Concentrations are varied as specified in the following, the chemicals are used as received.

Depending on concentrations, solution b) is unstable at room temperature. It is stored in a syringe inserted in a container in which water circulates, at a temperature that can be tuned and stabilized using a thermostat (Lauda RM6). We also prepare a mixture of nitrogen gas and perfluorohexane vapor (mol fraction: 0.04), using a previously described device [28].

### 2.2. Experimental set-up

A syringe pump (KD scientific 200 P Legacy) and a mass flow controller (Bronkhorst EL-FLOW Select) respectively inject solution a) and the gas mixture into a previously described flow focusing microfluidic monodisperse bubble generator [29]. The bubbles have a diameter close to 200  $\mu\text{m}$ , they are transferred via PTFE tubes into an analysis cell, illustrated in Fig 1, previously filled with solution a). All surfaces in contact with the solution are either glass, PTFE or polycarbonate. Both the top and the bottom of the cell are covered by two closely spaced glass plates. Between each of these sets of plates, water coming from a thermostat circulates, providing an accurate thermal control of the sample in the analysis cell. We can vary and stabilize the solution temperature both in the observation cell and in the syringe containing solution b) in the range 8 °C - 70 °C. The precision of the thermostat is  $\pm 0.1$  °C.

We inject into the cell a number of bubbles so small that, once they have risen to the top plate driven by buoyancy, they form a sparse monolayer that covers only a small fraction of the analysis cell’s inner top surface. The cell is held by a two axis tilt mount that can be used to drive the bubbles towards an edge of the cell, to disperse them or to stop their motion. We then close the tube through which the bubbles have been injected via a valve and open another valve through which solution b), containing SDS and NaCl salt, is introduced. The temperature in the syringe used for this injection is stabilized at the same value as in the analysis cell. This is achieved using a tube surrounding the syringe in which water coming from the thermostat circulates. The injected volume of solution b) is 10 times the total volume of the observation cell. The initial solution a) is thus replaced by solution b), while the bubbles remain in the cell.

Introducing salt in the observation cell induces interfacial adhesion, the effect that we study in the present paper as a function of temperature and salt concentration. The bubbles are buoyed against the top plate and when they meet, they have a

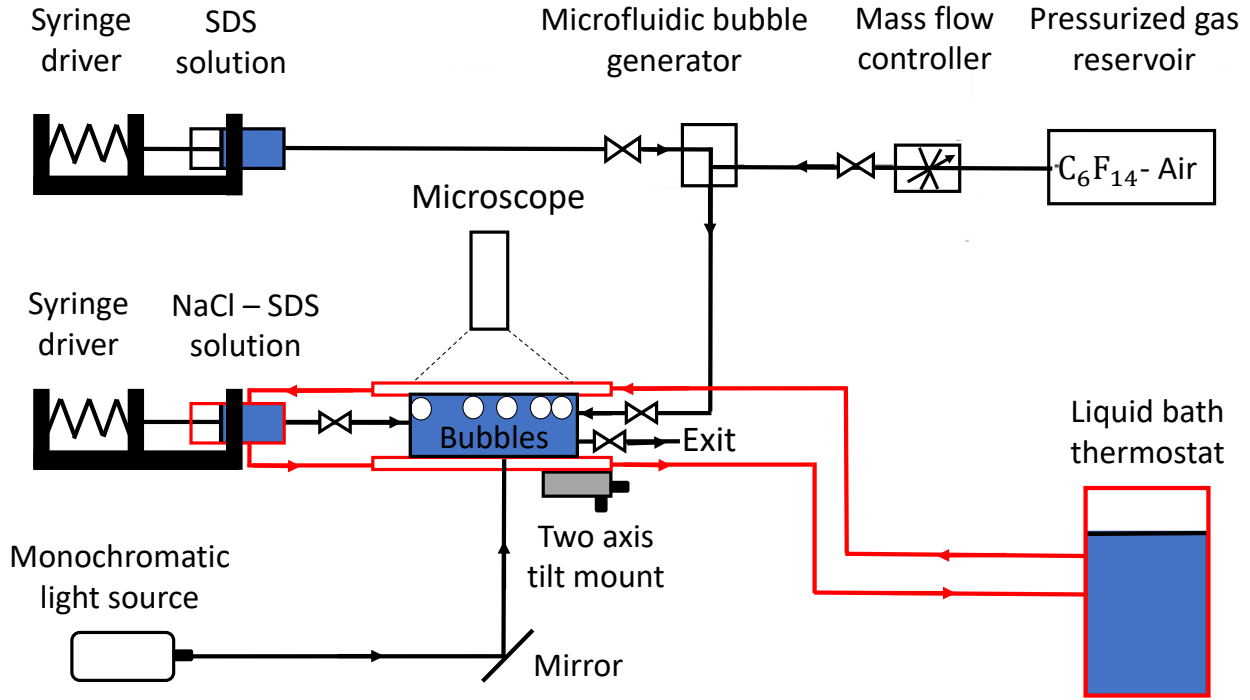


Figure 1: Experimental set-up used to measure the contact angle. A mixture of air and  $C_6F_{14}$  vapor (molar fraction 0.04) is prepared in a gas reservoir. Together with a surfactant solution, it is injected into a microfluidic bubble generator. Its output is connected to an analysis cell previously filled by the surfactant solution. The temperature of this cell is controlled, its top and bottom are transparent and held by a two axis tilt mount. An additional syringe pump is used to modify the liquid composition in the cell by perfusion *in situ*. The bubbles are observed using a microscope.

tendency to stick together and form clusters, depending on salt concentration.

The bubbles are illuminated with collimated monochromatic light (Wavelength 470 nm, Thorlabs LEDC7) and observed in transmission with a microscope (Leica Z16 APO A). Monochromatic light is used to minimize chromatic aberrations of the imaging system and to enhance the sharpness of the picture. At the beginning of the experiment we adjust and fix the intensity of the light source and the camera gain so that the pixels outside the bubbles are not saturated by excessive brightness. During the experiment we not only observe the bubbles but we also measure the average greylevel  $I$  of the picture in a fixed region where light transmission through the solution is not obstructed by bubbles. We normalize  $I$  by its value  $I_0$  measured at a temperature of 35 °C where in the investigated range of concentrations no precipitation was observed in any of our solutions. We define a turbidity parameter  $\beta$  as follows

$$\beta = \frac{I}{I_0}. \quad (2)$$

A significant decrease of  $\beta$  below 1 indicates the onset of SDS and salt precipitation, depending on temperature, concentrations and time.

In our study we focus on pairs of two bubbles in adhesive contact, well separated from the others, as shown in Fig. 2. We use the tilt mount to stabilize such a configuration in the field of view.

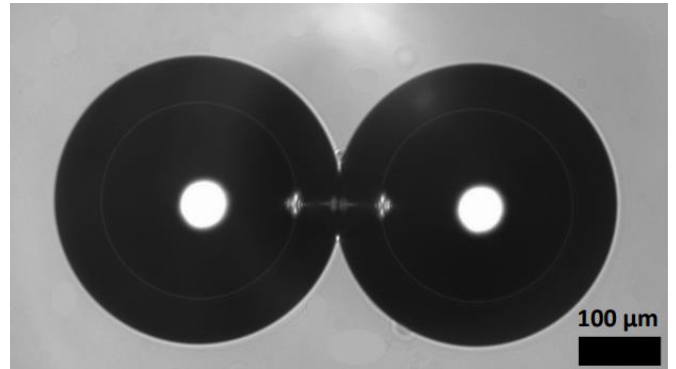


Figure 2: Two bubbles in contact in the presence of adhesion, observed in the setup shown in Fig. 1. The aqueous solution surrounding them contains 1.7 mmol/L SDS, 0.5 mol/L NaCl, the temperature is 22.3 °C.

The monochromatic illumination we use eliminates chromatic aberrations in the microscope objectives as mentioned, but it also enhances edge diffraction effects in the pictures. An intensity profile along a straight line going through the center of a bubble shown on Fig. 3 illustrates this. Near the bubble center, we see a bright spot where light is focused. This has been explained by geometric optics[30]. Near the perimeter of the bubble light rays coming from the collimated light source undergo total reflection, therefore, these regions are dark on the images. At the perimeter the intensity rises sharply and it settles



after an overshoot, due to Fresnel edge diffraction, to a constant value outside the bubble. The amplitude of the overshoot depends very strongly on the focalization of the microscope, and we use this phenomenon to ensure a highly reproducible focalization. We set the focus such that the overshoot is minimized while the intensity rise at the perimeter of the bubble is very steep, corresponding to optimum image sharpness (cf. Fig.3).

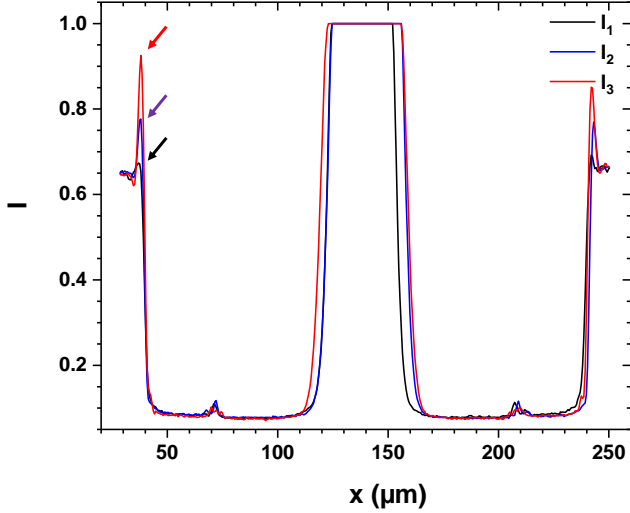


Figure 3: Normalized intensity profile observed under the microscope, along an axis going through the center of an isolated bubble. The intensity is given in greylevels detected by the camera and normalized by its value in the bubble center. The three curves labelled  $I_1$ ,  $I_2$ ,  $I_3$  correspond to successive focalizations for the same image where the objective is displaced by steps of  $2\mu\text{m}$ .

### 2.3. Contact angle detection using automatic image processing

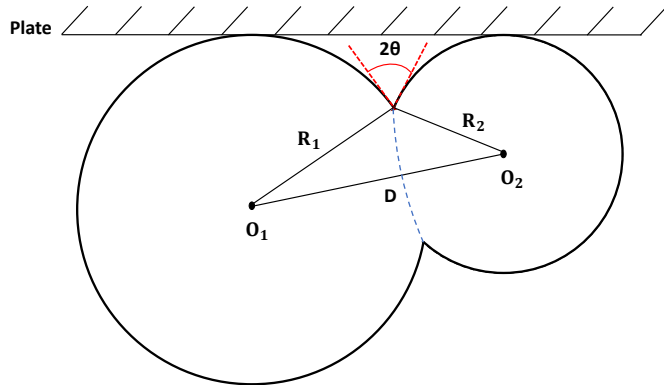


Figure 4: Side view of two spherical bubbles immersed in a liquid and pushed by buoyancy against a horizontal plate, bounding the liquid at the top. Experimentally, we observe the bubbles through this plate, from above.  $D$  is the distance between the two bubble centers  $O_1$  and  $O_2$ ;  $R_1$  and  $R_2$  are the bubble radii. In our experiments, the difference between  $R_1$  and  $R_2$  is smaller than 1%; we exaggerate it in this figure to make it visible.  $\theta$  is the contact angle, as discussed in the text. If  $R_1$  and  $R_2$  are not equal, the contact film is curved, as indicated by a dashed line. A non-zero angle at the contact between the bubbles and the top plate has no impact on the analysis discussed in the text, and it is therefore not represented.

The shape of an isolated immersed bubble buoyed against a horizontal top plate is spherical if buoyancy forces are strongly

dominated by capillary forces. The Bond number  $Bo$  is a measure of the ratio between the two. In our experiment with typical bubble radii of  $0.1\text{mm}$ , we have  $Bo \approx 2.8 \cdot 10^{-2}$ . An analytical solution of Laplace's equation shows that in this case, the deviation of the distance from the bubble center to any point of its surfaces deviates by far less than 4% from the radius of a sphere having the same volume[4, 5]. This deformation has no impact on our contact angle analysis.

We now consider two bubbles of radii  $R_1$  and  $R_2$ , assuming  $|R_1 - R_2|/R_1 \ll 1$  and  $Bo \ll 1$ , immersed in a surfactant solution and buoyed against a horizontal top plate. The bubbles are in contact, and we assume that their interfaces are adhesive so that a thin circular contact film is formed. Outside this contact, the two bubbles have to an good approximation a spherical shape. At the contact, the two interfaces form the boundaries of a thin liquid film. Its curvature vanishes in the limit of equal bubble radii, which is close to our experimental conditions where  $|R_1 - R_2|/R_1 \leq 0.01$ . On Fig. 4, there is an angle between the tangents to the bubble interfaces at the point where they meet the film. We denote it as  $2\theta$ , consistently with the literature [19]. A simple trigonometric argument using Al Kashi's theorem relates the distance between the bubble centers  $D$  and the bubble radii  $R_1, R_2$  to the contact angle  $\theta$ .

$$\theta = 90^\circ - \frac{1}{2} \text{ArcCos} \left( \frac{R_1^2 + R_2^2 - D^2}{2R_1R_2} \right) \quad (3)$$

The distance  $D$  between the bubble centers and the bubble radii  $R_1$  and  $R_2$  can be measured on images taken in the direction perpendicular to the transparent top plate, by fitting circles to the contours of both bubbles. Since this procedure extracts information from a large number of pixels all around the bubble contours, it yields a much more accurate estimate of the contact angle than fitting tangents to the curved bubble interfaces at the point where the edge of the contact is seen. Especially if the contact angle is small, it is very difficult to obtain highly resolved images of the immediate vicinity of this point, due to diffraction effects. This issue limits the resolution of methods based on the diameter of the contact film[10].

To analyze images such as Fig. 2, we first convert them to binary pictures using a greylevel threshold, and from these we extract the bubble contour. The result depends only slightly on the threshold value because the intensity gradient near the bubble edge is very steep, as illustrated on Fig. 3. A typical result obtained in this first step of the image analysis is shown in Fig.5. We then use a widely used pattern recognition technique called the Hough transform[31] to determine the center coordinates and radii of circles that correspond as much as possible to the bubble contours seen on the binary picture. It uses three parameters to represent the circular contour of a bubble: two center coordinates and the radius. They span a so called "accumulator space" whose points correspond to the set of all possible circles. This space is discretized into a 3D array of values which are initially set to zero. For each contour pixel, the positions in the accumulator space whose corresponding circles touch this pixel are determined. At each of these positions, the value stored in the accumulator space array is incremented.

When all image pixels have been visited and processed in this way, the positions of local maxima in the accumulator space yield the best estimates of the circle center coordinates and radius. The procedure is robust, the gap in the circles at the contact does not have an impact.

To speed this procedure up, we start from the known average radius of our monodisperse bubbles, and we scan through a set of trial radii around this value. The Hough transform calculation then yields the accumulator space values as a function of hypothetical circle center locations. Fig. 6 shows an example where the maximum accumulator space values for *arbitrary* center positions are plotted as a function of circle radius. We see two sharply defined maxima, corresponding to the radii of the two bubbles present on the image. The resolution is not given by the pixel size of the microscope camera, because a very large number of pixels provides input for the Hough transform, the pixel discretization noise is averaged out to a large extent.

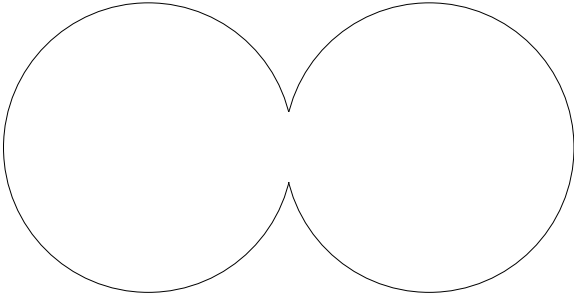


Figure 5: Contours of the two bubbles in contact shown in Fig.2 , detected by the image processing described in the text.

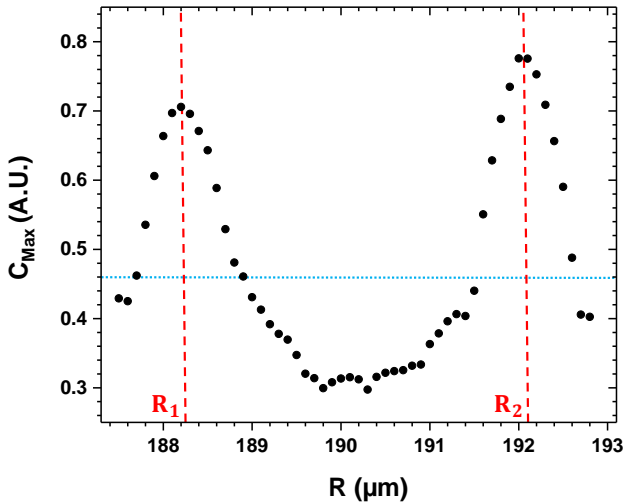


Figure 6: Maximum normalized accumulator space value  $C_{max}$  as a function of trial bubble radius, obtained for an image showing two bubbles in contact. We observe two peaks which indicate their respective radii. The dashed horizontal line indicates a threshold used to single out the vicinity of the peaks where a refined analysis is performed, as described in the text.

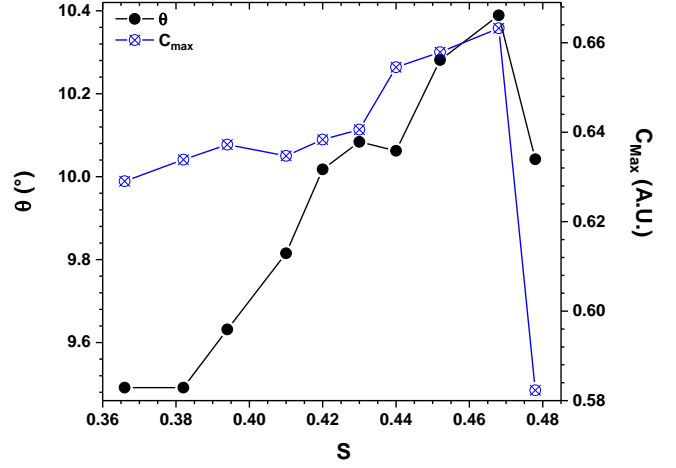


Figure 7: Variation of estimated contact angle and maximum accumulator space value  $C_{max}$  depending on the greylevel threshold  $S$  used to binarize the image. These results are obtained for an image showing two bubbles in a solution containing 1.7 mmol/L SDS and 0.5 mol/L NaCl. The maximum of the accumulator space value  $C_{max}$  identifies the contour shape where the best approximation to the expected circular form is obtained, and thus the best estimate of the contact angle.

We use a threshold to single out the domains of radii where the value in the accumulator space is largest, as illustrated on Fig. 6. A refined search focused on these regions of the accumulator space yields the final estimate of bubble center positions and radii.

As mentioned above, we apply a greylevel threshold, denoted  $S$ , as an initial step of the image processing. Greylevels are normalized such that they fall in the range between 0 and 1. Its value has an impact on the detected bubble radii and contact angles, and also on the apparent perfection of the circular shape. Non-circular shapes go along with rounded, blurred edges of the bubble contours near the contact, obtained when the threshold is too low. When the threshold is too high, approaching the greylevel seen in the water outside the bubbles, small spatial fluctuations of the intensity disturb the detected image contour, making it again non-circular. We use the best correspondence of the contours with the physically expected perfectly circular shape (identified by the maximum of the accumulator space value) as a criterion to select the best estimate of the bubble radii and the corresponding contact angle. As expected and illustrated in Fig. 7, we find that the optimized threshold is generally close to the greylevel just outside the bubble.

For different bubble pairs observed in the same analysis cell in the same experimental run at a given temperature and solution composition, our procedure yields contact angles with a typical statistical standard deviation of  $0.1^\circ$ . Systematic errors are hard to predict theoretically, since edge diffraction effects, imperfections of our microscope and the noise in the Hough transform calculation related to the parameter discretization come together. We have therefore performed an experimental validation, reported in the following section 3 where we compare our measurements for a system under conditions previously investigated by several authors, who independently obtained con-

sistent results. From this, we conclude that our experimental accuracy is better than  $\pm 0.5^\circ$ .

### 3. Experimental results and discussion

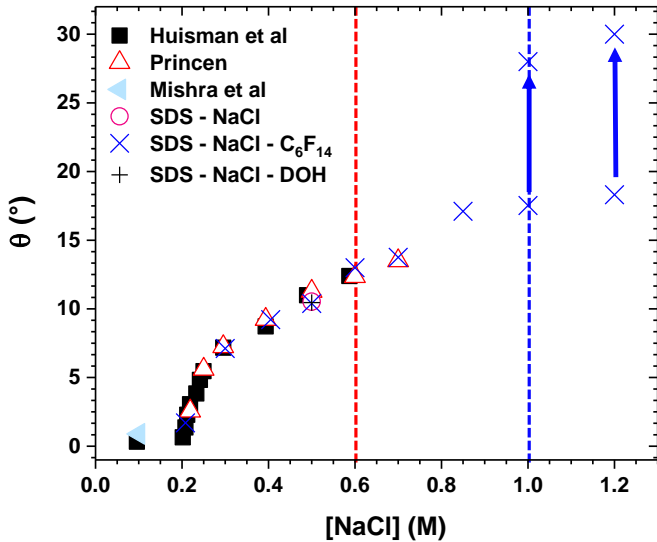


Figure 8: Contact angle  $\theta$  depending on NaCl concentration in an aqueous 1.7mmol/L SDS solution. The bubbles are filled with air containing a molar fraction 0.04 of  $C_6F_{14}$  vapor; the temperature is 22.3 °C. Previous results at temperatures 22 °C - 25 °C and salt concentrations up to 0.7 mol/L are included, with symbols as specified [17, 19, 32, 22]. At the NaCl concentration 0.5 mol/L two additional experiments with modified compositions were performed. In one of them the gas did not contain  $C_6F_{14}$  vapor. In the second one, the gas did contain  $C_6F_{14}$  vapor, but 0.1 g/L of dodecanol was added to the solution. In both cases, the contact angle was found to be the same as in our other experiments, within experimental accuracy. The respective symbols on the plot are therefore superposed. Below a salt concentration of 0.6 mol/L, highlighted by the red dashed line, the solutions were stable. Above this salt concentration, there is an onset of turbidity, indicating precipitation (cf. Fig 9). Up to a salt concentration of 1 mol/L, highlighted by a blue dashed line, the contact angle remains stable in time. At larger salt concentrations, it is first metastable and then increases abruptly to a new value, as suggested by two symbols connected by a vertical arrow. This evolution is resolved in time on Fig. 10.

#### 3.1. Results under equilibrium conditions

Fig. 8 gives an overview of the contact angles we have measured at a temperature of  $22.3 \pm 0.5$  °C, as a function of salt concentration. The bubbles were immersed in a solution containing 0.2 mol/L - 1.2 mol/L NaCl and 1.7 mmol/L SDS. This surfactant concentration was chosen to allow a comparison with previous studies using different techniques recalled above [32, 33, 22] and with salt concentrations in the range 0.1 mol/L - 0.7 mol/L. Our data, obtained using a new approach described in the experimental section, are in good agreement with all of these previous results; this validates our experimental setup and procedure. Our data at a salt concentration of 0.5 mol/L also show that adding 0.1 g/L of dodecanol to the solution does not modify the contact angle within experimental resolution. This is important since SDS transforms slowly into dodecanol by hydrolysis, and unless extreme care is taken, traces

of this cosurfactant often contaminate SDS. The measurements where dodecanol was added deliberately as well as the consistency of our data with previous results where great efforts were made to purify the SDS confirm that the contact angle measured under equilibrium conditions is not affected significantly by dodecanol contamination.

When the surface area of an adsorbed surfactant layer is not constant, surface elasticity may modify the interfacial tension and thus  $\theta$ , as observed previously [22, 24]. This is a potential source of artifacts in techniques which rely on the observation of bubbles floating at a free surface which shrink due to gas diffusion through the film at the top. In our experimental technique, such artifacts are suppressed because the bubble size evolution is extremely slow. This is achieved because bubbles are not in contact with a free surface, only capillary pressure differences between bubbles of different size could drive diffusive gas exchange among them. We use bubbles whose size distribution is typically within 1% monodisperse and which are filled by air containing  $C_6F_{14}$  vapor (mol fraction 0.04). This vapor is almost totally insoluble in water, and, due to an osmotic effect [34], it inhibits diffusive gas exchange between neighboring bubbles in our analysis cell. It also reduces gas loss towards the surrounding bulk liquid. To verify that adding traces of  $C_6F_{14}$  does not have an impact on the contact angle due to a hypothetical modification of the adsorbed surfactant layer, we have performed a control experiment where no  $C_6F_{14}$  was used. Despite the weak solubility in water of this vapor, recent experiments have demonstrated that  $C_6F_{14}$  molecules may penetrate into an adsorbed surfactant layer and modify its stability [35]. The result on Fig.8 shows that the presence of  $C_6F_{14}$  under our experimental conditions has no significant impact on interfacial adhesion, the feature we focus on.

The rapid increase of the contact angle at a NaCl concentration close to 0.2mol/L corresponds to an increase of the adhesion energy given by Eq. 1. It is related to the formation of a Newton black film where the contact film interfaces come closer together and settle into a deeper potential energy minimum [17]. A film thickness variation indicating such a transition has indeed been reported at salt NaCl concentrations close to those where the contact angle sharply increases [17, 33, 36]. Neutron scattering measurements have shown that in emulsions stabilized by ionic surfactants where adhesion is also induced by adding salt, the contact films have indeed the characteristics of Newton black films [10]. Fully quantitative modelling of this transition observed as a function using DLVO theory still raises open questions, the adsorption density of surfactants may change upon the formation of a black film [33]. Since the critical concentration where micelles start forming strongly decreases with increasing salt concentration [33], depletion attraction effects may be present in addition to Van der Waals and electrostatic interactions. It has also been shown that for contacts between bubbles or droplets, the usual expressions for Van der Waals interaction energy between rigid planar or spherical surfaces are not applicable. For deformable objects such as drops or bubbles, there is an interplay of interfacial energy and Van der Waals interaction energy [21]. Theoretical work to clarify these issues is beyond the scope of our paper, focused

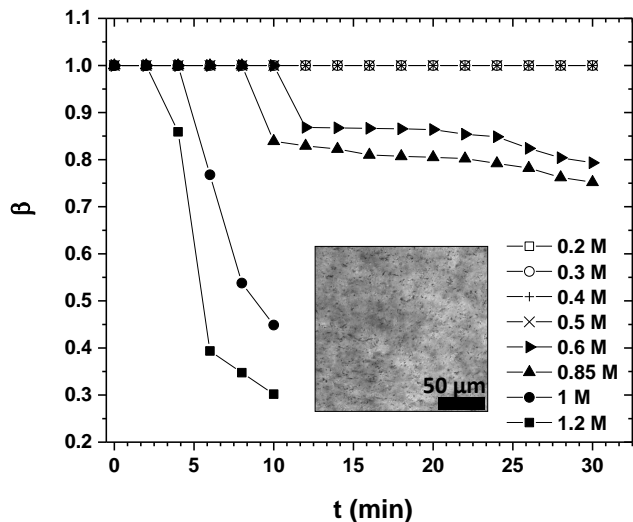


Figure 9: Temporal evolution of the normalized light transmission through the solution  $\beta$  (cf. Eq. 2) for a fixed temperature of 22.3 °C and different NaCl concentrations as indicated. The SDS concentration is in all cases 1.7 mmol/L. All measurements were carried out over the full time range, in cases where  $\beta = 1$  symbols are superposed and more difficult to identify. The inset shows precipitated crystals observed in an aqueous solution containing 1.7 mmol/L SDS and 1.2 mol/L NaCl, at a temperature of 22.3 °C and at  $t = 4$  min.

on bubble adhesion and contact angles at larger salt concentrations.

### 3.2. Enhanced interfacial adhesion at salt concentration beyond the limit of solubility

Fig. 9 shows that for salt concentrations below 0.6 mol/L, the regime discussed in the previous section, there is no turbidity in the solution, indicating that it is stable. We now present our study of interfacial adhesion in the previously unexplored regime where the solution is unstable. Beyond a concentration of 0.7 mol/L the solution becomes increasingly turbid with time, due to the precipitation of crystals which slowly grow (cf. inset of Fig. 9), and which increasingly scatter light. Our experiments in this concentration range are performed by heating initially the solution in the syringe containing the SDS/salt solution to a temperature of 35 °C where it is stable. We slowly cool it down and after 30 min the temperature of  $22.3 \pm 0.5$  °C is reached. From this moment onward, turbidity and contact angle are measured. Depending on salt concentration, the precipitation and turbidity progressively set in, as shown on figure 9. For salt concentration below 1 mol/L, the contact angle remains constant on our experimental timescale (see Fig.10) and its increase with salt concentration is weak. Beyond a salt concentration close to 1 mol/L, we observe the same qualitative behavior for a few minutes, but it is followed by a rapid increase of the contact angle by 10°, reaching final values close to 30° which have to our knowledge never been reported before for bubbles. Fig. 11 shows the shape of bubbles before and after this transition. In the state where the largest contact angle is reached, crystals adsorbed to the bubble surfaces become finally so large that they can clearly be distinguished; in this case

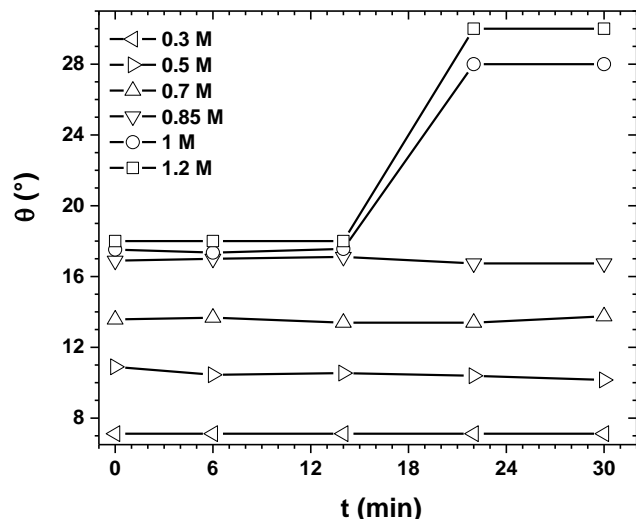


Figure 10: Evolution of the contact angle observed between two bubbles as a function of time for a given temperature of 22.3°C, in a 1.7mmol/L SDS solution containing NaCl with different concentrations, as indicated.

we see that the bubble shape is no longer spherical. Such irregular bubble shapes are often observed in Pickering emulsions or foams where interfaces are stabilized by adsorbed particles [7, 37]. The irregular shape makes it difficult to extract a contact angle, the method optimized for spherical bubbles described in the experimental section is not applicable here. We therefore measure the ratio of the contact area diameter and the average bubble diameters. The sinus of the contact angle is the ratio of these two quantities and can thus be estimated.

To probe the reversibility of the contact angle variation, we have carried out additional experiments where we increased and decreased temperature at controlled rates for a fixed composition of the solution. To stabilize the bubbles against coalescence under these conditions we chose an SDS concentration of 16 mmol/L, close to the critical micelle concentration in the absence of SDS and much larger than for the first set of experiments presented on Fig.8. We thus filled our analysis cell with a 16 mmol/L SDS and 1.2 mol/L NaCl solution at a temperature of 35°C where it is stable and we introduced the bubbles. Then we decreased the temperature, at a rate of 0.5 °C per minute, down to 7°C. Contact angle and turbidity were monitored simultaneously *in situ*. Fig 12 shows an onset of precipitation close to 20 °C while the contact angle remained stable down to 15°C, a temperature where the solution is already highly turbid. Upon a further temperature decrease, we observed a rapid rise of the contact angle which reached a maximum value close to 18°. Thus, when precipitation is induced by lowering temperature, there is a mismatch between the onset of turbidity and the rise of the contact angle. We have investigated the reversibility of this process by heating the sample up again, at a rate of 1 °C per minute. Fig. 13 shows that the normalized transmitted intensity  $\beta$  begins to increase at 21 °C, close to the temperature of its first decrease upon cooling. However, the contact angle persists upon heating at its highest level, close to 18°, up to a temperature of 30 °C, several degrees above the value where we

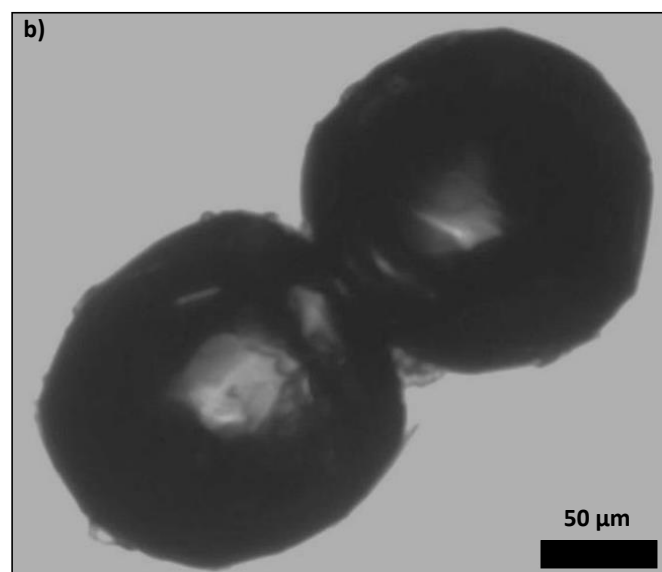
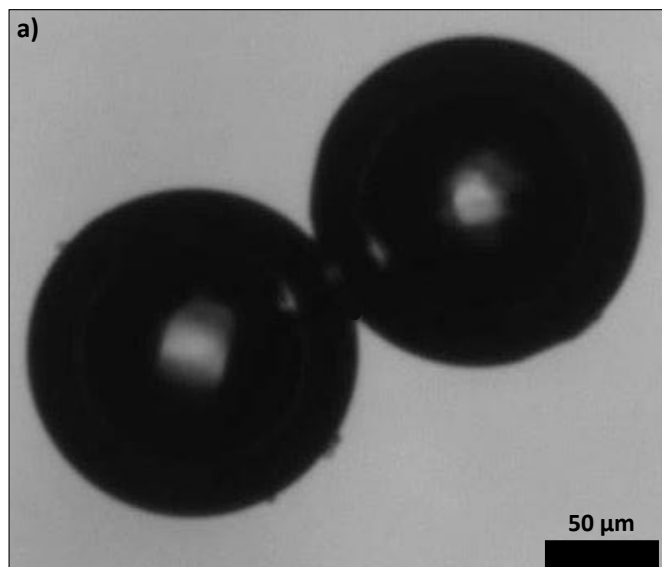


Figure 11: a) Two bubbles immersed in a solution containing 1.7 mmol/L SDS and 1.2 mol/L NaCl, at a temperature of 22.3 °C, 6 minutes after this temperature was reached upon cooling. The contact angle is close to 18°. b) The same bubbles as in a), 18 minutes later. Large precipitated crystals are adsorbed at the interfaces can be seen, their shape is non-spherical, and the contact angle has increased to 30° (cf. Fig. 10).

no longer measure any turbidity. Remarkably, when the initial temperature 35°C is reached again, the contact angle does not fully recover its value at the beginning of the experiment, the remaining difference close to 2° is well above the limit of our experimental resolution. To check to what extent the observed evolution of the contact angle depends only on temperature or also of time, we have performed additional experiments where we fixed the temperature at different points of the heating or cooling process. The results shown on Fig. 14 indicate that the contact angle does not evolve significantly over a time of 50 minutes when the heating is interrupted at 12 °C, 35 °C and 45 °C. Manifestly, the contact is in a state of metastable equilibrium under these conditions. Constant contact angles at fixed temperatures of 25°C and 35°C are also observed upon cooling.

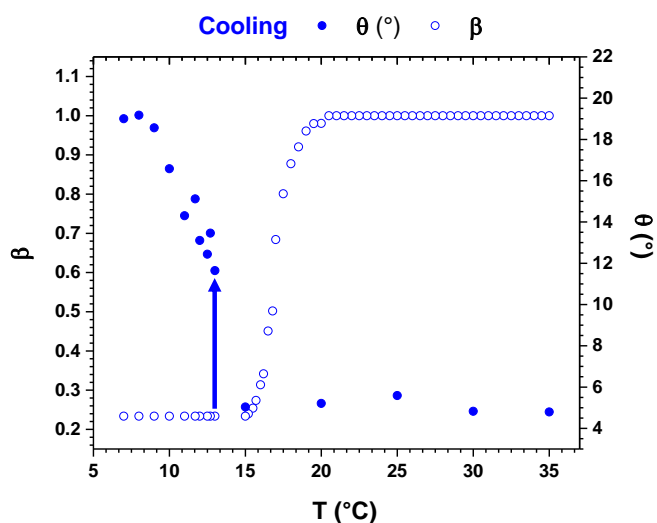


Figure 12: Contact angle and normalized transmitted light intensity versus temperature in a solution containing 1.2 mol/L NaCl and 16 mmol/L SDS. In the range between 15 and 13°C, the contact angle presents an abrupt increase on a time scale of the order of seconds.

Similar adhesive behavior was observed in previous experiments with droplets dispersed in a liquid, where the interfaces were stabilized by salt and a ionic surfactant[9, 10, 11]. The adhesion was found to set in progressively close to the limit of solubility of the surfactant and salt, motivating the suggestion that the adhesion of surfactant monolayers is favored as the surfactant loses affinity for the solvent[38]. Our data for bubble contacts on Fig. 9 and 8 show an onset of precipitation reached with increasing salt concentration or with decreasing temperature. In both cases, we observe a significant increase of the contact angle in the regime where the solution is unstable. However, this increase is *abrupt*, and there is a marked difference between the concentrations and temperatures where precipitation sets in and the ones where the contact angle sharply rises. These features as well as the lack of reversibility of the contact angle evolution upon a temperature cycle, distinguish our results for bubbles from those previously reported for droplets.

To identify a possible mechanism that may explain the sharp increase of the contact angle in the unstable regime we come back to Fig. 11 which shows bubbles immersed in an 1.7 mmol/L



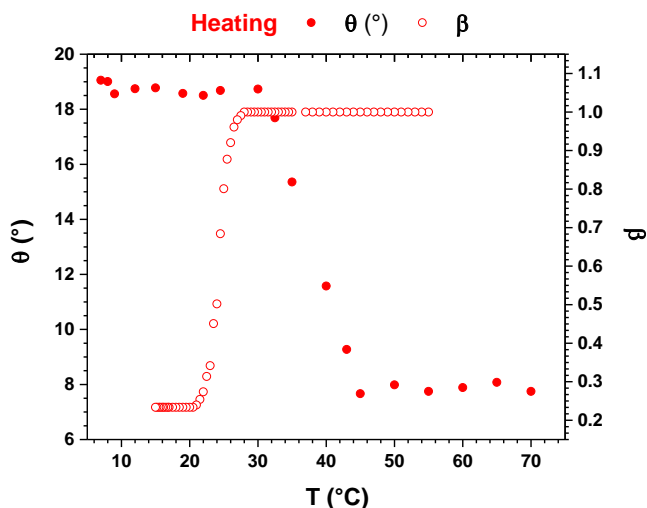


Figure 13: Contact angle and normalized transmitted light intensity (turbidity parameter) versus temperature. The solution contains 1.2 mol/L NaCl and 16 mmol/L SDS.

SDS and 1.2 mol/L NaCl solution at a temperature of 22.3 °C, during one of the experiments used to obtain Fig. 8. In part a) we see the two bubbles at the beginning of the experiment, before the abrupt increase of the contact angle, part b) shows them after the increase, at the end of the experiment. Clearly, this evolution is accompanied by the adsorption and growth of precipitated crystals. The particles are manifestly not fully wetted by the solution, their energy is lower if part of them is in contact with the air inside the bubble. If such a particle, adsorbed to an interface in the meniscus around a contact, grows, it will finally reach a size sufficient to touch the interface of the other bubble. The particle can then reduce its energy by "diving" deeper into the other bubble, forming an attractive bridge. Such bridging has previously been reported in emulsions where the continuous phase was a stable solution where colloidal particles of controlled properties were dispersed [12, 13], in contrast to the particles that are formed and that grow *in situ* in our case. The bridging creates a force that pulls the particle towards the contact line bounding the meniscus, where the distance between interfaces is smaller and the particle's energy is minimal, depending on their morphology and contact angle. The particles will thus pile up near the contact, and they will exert a force pulling the opposite interfaces together. The formation of a bridge will thus help neighboring particles so far attached only to one interface attach to both interfaces and thus form additional bridges. Such an "avalanche" effect could be the origin of the abrupt rise of the contact angle we observe. As more and more particles form bridges and pull the opposite interfaces in the meniscus together, the diameter of the contact facet grows, and the bubbles become more and more non-spherical. The process must stop when the cost of interfacial energy outside the contact exceeds the energy gain of further bridge formation and a new equilibrium is reached.

This scenario is hard to model quantitatively, since it depends on the particle morphology, wettability and nucleation

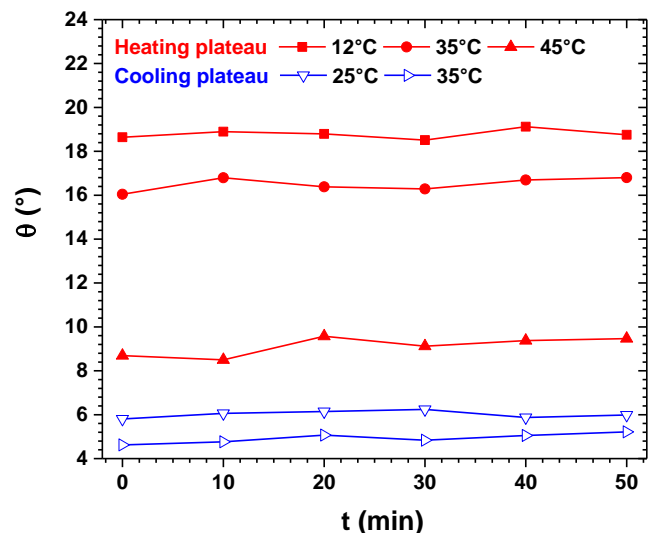


Figure 14: Contact angle versus time observed when during upon cooling of heating at a constant rate the temperature is abruptly fixed for 50 minutes, as discussed in the text. During these temperature plateaus, the contact angle remains stable to a good approximation. The solution contains 1.2 mol/L NaCl and 16 mmol/L SDS.

dynamics near an interface which are not known. However, it is in qualitative agreement with several features of our experimental observations.

The first one is the lack of reversibility of the contact angle changes upon a temperature cycle for a fixed composition of the solution. In a contact film, held together by the adhesive particle bridges, there is very little liquid. If the crystals start dissolving due to a temperature increase, this will raise the concentration of SDS and NaCl around them strongly, slowing the dissolution down. Diffusive transport of dissolved SDS and NaCl along the film towards the bulk liquid can be expected to be very slow, in view of the confined geometry. This may explain the apparent irreversibility. Moreover, the rate of bridge formation in a meniscus is expected to be an increasing function of the particle size: Particles with a size of the order of 100 nm can already contribute to turbidity via Rayleigh scattering, but they can only form a bridge if they are very close to the contact line, making the rate of film growth very slow. With increasing particle size, the region where bridges can form becomes wider. This is consistent with the fact that we see the increase of the contact angle only when the turbidity has become strong. More insight will require new experiments, as discussed in the final section of this paper.

#### 4. Conclusion and outlook

We have investigated the adhesion between bubbles in contact, immersed in a ionic surfactant solution containing salt. Adding salt has previously been shown to induce the formation of a Newton black film, corresponding a deep energy minimum of the interfacial interaction energy which explains the observed adhesion at low concentrations at least qualitatively.

We have extended the range of salt concentrations beyond the previously explored range, into a regime where the solution is unstable and crystals start precipitating, as monitored by *in situ* turbidity measurements. Previous investigations with emulsions stabilized by ionic surfactant solutions containing salt have provided evidence for an additional attraction mechanism where the continuous phase is expelled from the film upon temperature or composition changes, making it behave like a "bad solvent" of the surfactant/salt solute[38]. In our experiments with bubbles, we do not detect a significantly enhanced adhesion directly above the concentration threshold or below the temperature threshold where precipitation sets in. Only at much larger salt concentrations or lower temperatures, an *abrupt* transition occurs where the contact angle rises to values larger than any previously reported for bubbles, to our knowledge. Moreover, temperature cycles applied to samples of fixed composition show that the increase of the contact angle is not reversible on our experimental time scale.

In the absence of interfacial adhesion models predicting these features, we propose a mechanism based on the adsorption of growing crystals that form bridges between the bubbles in the meniscus region, pulling them together. To validate and investigate the relevance of this, direct observation of adsorbed crystals in the meniscus region would be useful, but this is not possible with our current experimental device, calling for further experimental developments.

The effect that we report provides the opportunity to make foams where the contact angle and related properties can be tuned over a wide range by changing temperature or salt concentration. The contact angle has an impact on foam structure, in particular on the cross-section of Plateau borders, which control foam permeability. Applications where tuned attractive interactions are used to steer the self-assembly of bubbles into new packing structures are another possible perspective.

## 5. Acknowledgement

We acknowledge financial support from Ecole Doctorale PIF, contract number 3593/2019.

## References

- [1] B. P. Radoev, A. D. Scheludko, E. D. Manev, Critical thickness of thin liquid films: theory and experiment, *Journal of Colloid and Interface Science* 95 (1) (1983) 254–265.
- [2] J. N. Israelachvili, *Intermolecular and surface forces*, Academic press, 2011.
- [3] I. Cantat, S. Cohen-Addad, F. Elias, F. Graner, R. Höhler, O. Pitois, F. Rouyer, A. Saint-Jalmes, *Foams: structure and dynamics*, Oxford University Press, Oxford, 2013.
- [4] D. Morse, T. Witten, Droplet elasticity in weakly compressed emulsions, *Europhysics Letters* 22 (1993) 549. doi:10.1209/0295-5075/22/7/012.
- [5] R. Höhler, D. Weaire, Can liquid foams and emulsions be modeled as packings of soft elastic particles?, *Advances in Colloid and Interface Science* 263 (2019) 19–37.
- [6] R. R. Netz, Electrostatics of counter-ions at and between planar charged walls: From poisson-boltzmann to the strong-coupling theory, *The European Physical Journal E* 5 (1) (2001) 557–574.
- [7] P. Amani, R. Miller, A. Javadi, M. Firouzi, Pickering foams and parameters influencing their characteristics, *Advances in Colloid and Interface Science* 301 (2022) 102606. doi:https://doi.org/10.1016/j.cis.2022.102606.
- [8] C. P. Whitby, H. Khairul Anwar, J. Hughes, Destabilising pickering emulsions by drop flocculation and adhesion, *Journal of Colloid and Interface Science* 465 (2016) 158–164. doi:https://doi.org/10.1016/j.jcis.2015.11.063.
- [9] P. Poulin, J. Bibette, Adhesion of water droplets in organic solvent, *Langmuir* 14 (22) (1998) 6341–6343.
- [10] P. Poulin, F. Nallet, B. Cabane, J. Bibette, Evidence for newton black films between adhesive emulsion droplets, *Physical Review Letters* 77 (15) (1996) 3248.
- [11] P. Poulin, W. Essafi, J. Bibette, Influence of the alkyl surfactant tail on the adhesion between emulsion drops, *The Journal of Physical Chemistry B* 103 (25) (1999) 5157–5159.
- [12] T. Horozov, B. Binks, Particle-stabilized emulsions: A bilayer or a bridging monolayer?, *Angewandte Chemie-International Edition* 45 (5) (2006) 773–776. doi:10.1002/anie.200503131.
- [13] D. Frost, J. Schoepf, E. M. Nofen, L. Dai, Understanding droplet bridging in ionic liquid-based pickering emulsions, *Journal of Colloid and Interface Science* 383 (2012) 103–109. doi:10.1016/j.jcis.2012.06.010.
- [14] E. Dickinson, Strategies to control and inhibit the flocculation of protein-stabilized oil-in-water emulsions, *Food hydrocolloids* 96 (2019) 209–223. doi:10.1016/j.foodhyd.2019.05.021.
- [15] J. Guo, Y. Wang, D. Li, H. Tang, Counterflow co-flocculation flotation for water purification, *Journal of Environmental Science and Health part a* 38 (5) (2003) 923–934. doi:10.1081/ESE-120018601.
- [16] Y. W. Wang, X. Y. Zheng, E. Ducrot, J. Yodh, M. Weck, D. Pine, Crystallization of dna-coated colloids, *Nature Communications* 6 (2015) 7253. doi:10.1038/ncomms8253.
- [17] T. Kolarov, A. Scheludko, D. Exerowa, Contact angle between black film and bulk liquid, *Transactions of the Faraday Society* 64 (1968) 2864–2873.
- [18] M. Aronson, H. Princen, Contact angles associated with thin liquid films in emulsions, *Nature* 286 (5771) (1980) 370–372.
- [19] F. Huisman, K. Mysels, Contact angle and the depth of the free-energy minimum in thin liquid films. their measurement and interpretation, *The Journal of Physical Chemistry* 73 (3) (1969) 489–497.
- [20] N. Denkov, D. Petsev, K. Danov, Flocculation of deformable emulsion droplets .1. droplet shape and line tension effects, *Journal of Colloid and Interface Science* 176 (1) (1995) 189–200. doi:10.1006/jcis.1995.0022.
- [21] D. Petsev, N. Denkov, P. Kralchevsky, flocculation of deformable emulsion droplets .2. interaction energy, *Journal of Colloid and Interface Science* 176 (1) (1995) 201–213. doi:10.1006/jcis.1995.0023.
- [22] H. Princen, Contact angles and transition regions in soap films, *The Journal of Physical Chemistry* 72 (9) (1968) 3342–3345.
- [23] H. Princen, S. Mason, Permeability of soap films to gases, *Journal of Colloid Science* 20 (4) (1965) 353. doi:10.1016/0095-8522(65)90082-6.
- [24] I. Ivanov, A. Dimitrov, A. Nikolov, N. Denkov, P. Kralchevsky, Contact angle, film, and line tension of foam films. i. stationary and dynamic contact angle measurements, *Journal of Colloid and Interface Science* 151 (2) (1992) 446–461.
- [25] L. Zhang, A. Mikhailovskaya, P. Yazhgur, F. Muller, F. Cousin, D. Langevin, N. Wang, A. Salonen, Precipitating sodium dodecyl sulfate to create ultrastable and stimuable foams, *Angewandte Chemie* 127 (33) (2015) 9669–9672.
- [26] L. Zhang, L. Tian, H. Du, S. Rouziere, N. Wang, A. Salonen, Foams stabilized by surfactant precipitates: Criteria for ultrastability, *Langmuir* 33 (29) (2017) 7305–7311. doi:10.1021/acs.langmuir.7b01962.
- [27] B. P. Binks, H. Shi, Aqueous foams in the presence of surfactant crystals, *Langmuir* 36 (4) (2020) 991–1002.
- [28] H. Bey, F. Wintzenrieth, O. Ronsin, R. Höhler, S. Cohen-Addad, Stabilization of foams by the combined effects of an insoluble gas species and gelation, *Soft Matter* 13 (38) (2017) 6816–6830.
- [29] E. Lorenceau, Y. Y. C. Sang, R. Höhler, S. Cohen-Addad, A high rate flow-focusing foam generator, *Physics of Fluids* 18 (9) (2006) 097103.
- [30] A. Van der Net, L. Blondel, A. Saugey, W. Drenckhan, Simulating and interpreting images of foams with computational ray-tracing techniques, *Colloids and Surfaces A-Physicochemical and Engineering aspects* 309 (1-3) (2007) 159–176, 6th Eurofoam Conference, Potsdam,

- Germany, Jul 02-06, 2006. doi:10.1016/j.colsurfa.2006.11.057.
- [31] P. Mukhopadhyay, B. B. Chaudhuri, A survey of hough transform, *Pattern Recognition* 48 (3) (2015) 993–1010.
- [32] N. Mishra, R. Muruganathan, H.-J. Müller, R. Krustev, The dependence of the interactions in foam films on surfactant concentration, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 256 (1) (2005) 77–83.
- [33] H. Iyota, R. Krustev, Miscibility of sodium chloride and sodium dodecyl sulfate in the adsorbed film and aggregate, *Colloid and Polymer Science* 287 (4) (2009) 425–433.
- [34] A. J. Webster, M. E. Cates, Stabilization of emulsions by trapped species, *Langmuir* 14 (8) (1998) 2068–2079. doi:10.1021/la9712597.
- [35] K. Steck, M. Hamann, S. Andrieux, P. Muller, P. Kekicheff, C. Stubenrauch, W. Drenckhan, Fluorocarbon vapors slow down coalescence in foams, *Advanced Materials Interfaces* 8 (20) (OCT 2021). doi:10.1002/admi.202100723.
- [36] M. N. Jones, K. J. Mysels, P. Scholten, Stability and some properties of the second black film, *Transactions of the Faraday Society* 62 (1966) 1336–1348.
- [37] N. Denkov, S. Tcholakova, N. Politova-Brinkova, Physicochemical control of foam properties, *Current Opinion in Colloid and Interface Science* 50 (DEC 2020). doi:10.1016/j.cocis.2020.08.001.
- [38] F. Leal-Calderon, V. Schmitt, J. Bibette, *Emulsion Science. Basic Principles*, Springer, 2007.



### 3.3 Dispositif expérimental

Dans ce chapitre, nous complétons la présentation des expériences et analyses données dans la publication 3.2 par une discussion plus détaillée de plusieurs aspects expérimentaux. Nous présentons aussi une discussion approfondie des mécanismes d'interaction au sein des films qui pourraient expliquer la forte adhésion observée expérimentalement.

Le dispositif expérimental est montré sur la figure 3.2. La figure 1 de la publication montre une représentation schématique qui permet de comprendre son fonctionnement. On utilise un générateur de bulles monodisperses microfluidique avec "flow focussing" à l'extrémité d'un capillaire fin avec constriction, présenté sur les figures 3.3 et 3.4, qui permet d'obtenir des tailles de bulles de l'ordre de 100  $\mu\text{m}$ . Les bulles sont ensuite injectées dans une cellule d'observation et d'analyse. Le système est entièrement thermostaté et toutes ses composantes sont maintenues à la même température (seringue d'injection SDS-NaCl et échantillons de mousses avec solution SDS). Initialement, la cellule d'analyse est remplie d'une solution de SDS. Puis, les bulles sont injectées. Ensuite, par une perfusion, nous faisons varier in situ la composition du liquide dans la cellule. Cette démarche est nécessaire car l'adhésion des bulles induite par le NaCl est incompatible avec le fonctionnement du générateur microfluidique. Nous injectons des solutions contenant du SDS et du NaCl par une seringue dans la cellule. Ainsi, nous induisons des attractions entre les bulles en contact. L'injection remplace la solution SDS sans NaCl présente initialement dans la cellule dont le volume est de 5 mL par une solution SDS-NaCl. On injecte ainsi un volume 5 fois supérieur au volume de la cellule, pour obtenir une concentration finale bien déterminée autour des bulles observées. De plus, un agitateur magnétique est présent dans la solution, au fond de la cellule, pour homogénéiser totalement le liquide.

Un support à deux axes tient la cellule pour pouvoir incliner l'échantillon de bulles précisément, et pour pouvoir provoquer le contact entre les bulles. La cellule a des fenêtres en verre pour permettre une observation par une microscopie Leica de grande distance de travail.

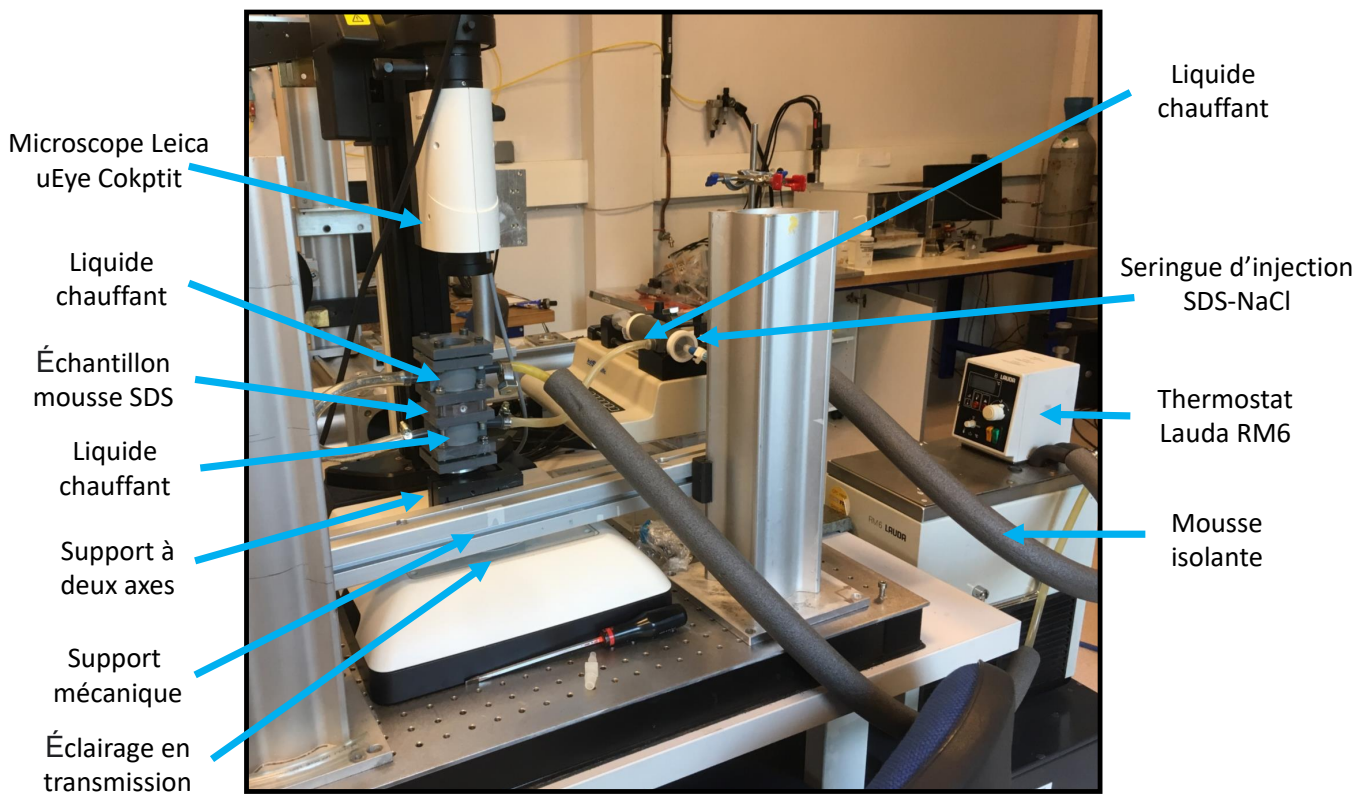


FIGURE 3.2 – Dispositif expérimental pour analyser l'angle de contact entre deux bulles en présence d'interactions attractives.

### 3.3.1 Générateurs microfluidique de bulles monodisperses

Nos mesures d'angle de contact nécessitent des bulles strictement monodisperses, de taille contrôlée. Pour créer des bulles de gaz, nous utilisons, selon nos expériences et nos tailles de bulles souhaitées, deux types de générateurs.

Le premier permet de produire des bulles très petites, de l'ordre de  $100\ \mu\text{m}$  et moins, (cf. Fig. 3.3). Un capillaire fin cylindrique en verre est inséré dans une conduite de section carrée. Le liquide et le gaz introduits dans leurs orifices respectifs circulent jusqu'à une constriction qui impose une rupture de la continuité du fluide et de l'air. L'écoulement des deux phases à travers cette constriction mène à une instabilité hydrodynamique, nommée, instabilité de Rayleigh–Plateau (flow-focusing) [16]. Les phases passent en alternance à une cadence de l'ordre du kilohertz [81]. Le capillaire central a un diamètre initialement homogène de  $1\ \text{mm}$  et a la forme d'un tube cylindrique. Pour les premières versions de ce générateur, la constriction à l'extrémité était réalisée en plaçant l'extrémité d'un capillaire cylindrique un bref instant dans une flamme. Ce procédé ne nous a pas permis d'atteindre un résultat suffisamment prévisible et reproductible, en effet la taille des bulles dépend fortement de la forme de la constriction. Un montage présenté dans la sous-section 3.3.2 a permis de résoudre ce problème expérimental et d'obtenir des constriction reproductibles.

Le second générateur comporte trois orifices, en jonction T [54, 17]. L'instabilité est ici créée par la rencontre entre le gaz et le liquide d'entrée. Il n'y a pas de capillaire fin. Les canaux du générateur sont fraisés directement dans une plaque en polycarbonate qui est par la suite couverte d'une lame de microscope en verre, rendant le dispositif étanche. Les dimensions de la section du canal déterminent la taille des bulles, qui sera de l'ordre d'un diamètre de  $500 \mu\text{m}$  pour nos expériences. Ce deuxième générateur ne produit pas des bulles aussi petites que le premier, mais il présente l'avantage que l'on peut le démonter et l'ouvrir entièrement pour nettoyer la jonction T. C'est un avantage si on utilise une solution moussante instable, parfois chargée de microcristaux.

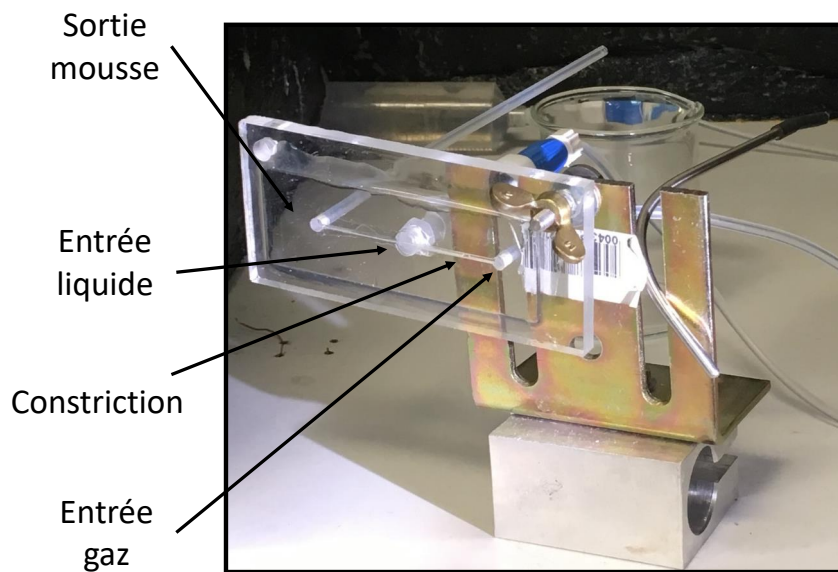


FIGURE 3.3 – Générateur micro-fluidique de bulles, basé sur la méthode du flow-focusing. Une vue détaillée de la constriction est montrée sur la figure 3.4

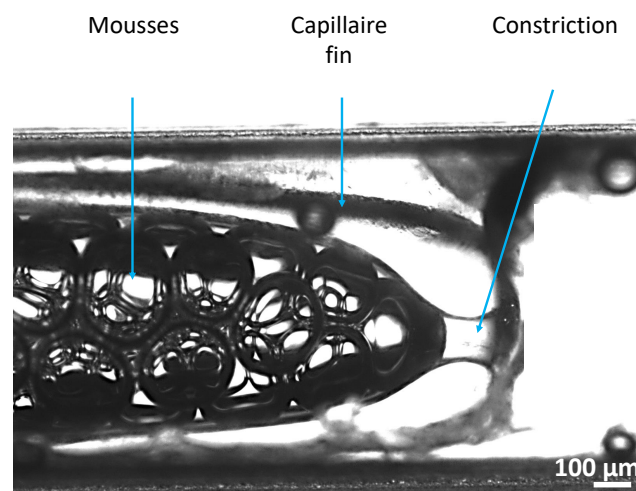


FIGURE 3.4 – Vue détaillée de l'extrémité du capillaire en verre, avec un diamètre de constriction  $b = 110 \mu\text{m}$ , inséré dans l'orifice de section carrée dans le dispositif en plexiglas montré dans son ensemble sur la figure 3.3.

### 3.3.2 Élaboration d'un capillaire fin avec constriction contrôlée

Nous avons conçu et réalisé un dispositif permettant de réaliser des capillaires en verre avec constriction contrôlée. Nous détaillons ici, comment fabriquer expérimentalement et avec reproductibilité cette constriction. La figure 3.5 décrit schématiquement le procédé. L'extrémité est « brûlée » à l'aide d'une micro-torche à gaz butane transportée par moteur pas à pas. Le capillaire maintenu horizontalement effectue une rotation avec pulsation  $\Omega$  à une vitesse  $V_r$  que l'on peut programmer. Lors du passage devant la flamme, l'extrémité du capillaire fond et se rétracte sous l'effet de la tension de surface. Ainsi, le diamètre à l'extrémité passe de sa valeur initiale 1 mm à  $b$ . C'est la vitesse de rotation selon l'axe du centre du capillaire qui détermine la constriction obtenue. Comme on peut l'observer sur la figure 3.6, le rétrécissement moyen sur plusieurs échantillons  $\langle b \rangle$  est d'autant plus petit que la vitesse est grande et le temps passé dans la flamme est petit. Si la vitesse est trop petite, la constriction de l'extrémité du capillaire est totalement bouchée. un passage trop rapide devant la flamme impose un diamètre de constriction proche du diamètre initiale, donc un passage trop large pour créer l'instabilité requise. Plus  $b$  est petit, plus nous avons des bulles petites. La reproductibilité des échantillons a été testée et vérifiée par une valeur moyenne sur  $b$ . Chaque point du graphique correspond à une moyenne du diamètre  $b$  sur plusieurs échantillons indépendant. Un cliché expérimental pendant la production de bulles, en temps réel, avec un capillaire fin de diamètre de constriction 110  $\mu\text{m}$ , est présenté sur la figure 3.4.

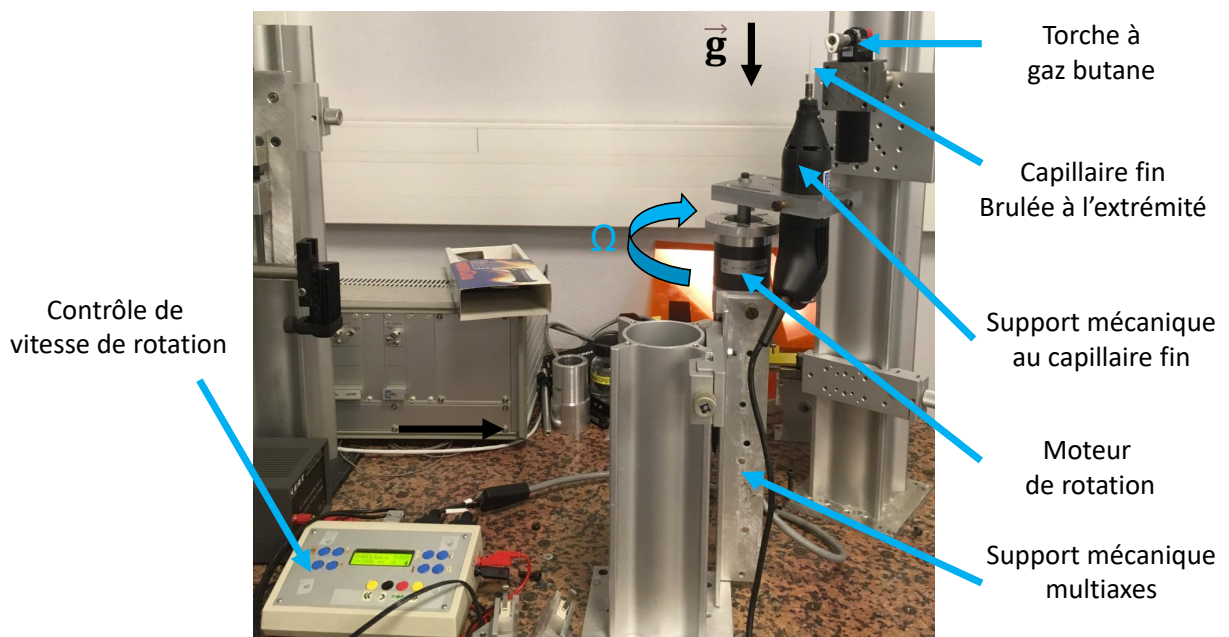


FIGURE 3.5 – Procédé de fabrication d'une constriction, par le passage dans une flamme générée par une micro torche à gaz butane, d'un capillaire en verre fin, inséré dans le générateur microfluidique de bulles.

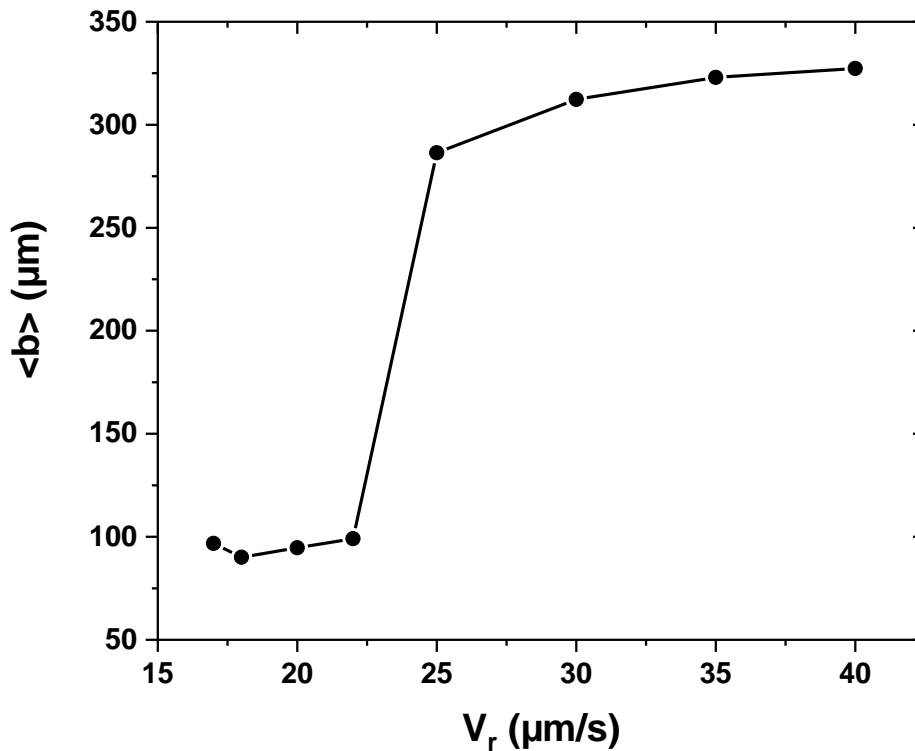


FIGURE 3.6 – Évolution du diamètre de constriction moyen en fonction de la vitesse de rotation du capillaire fin devant la flamme. Chaque point est associé à une moyenne sur 10 expériences indépendantes.

### 3.3.3 Protocole de nettoyage

La verrerie que nous utilisons a été soigneusement lavée à l'eau ultra-pure (Milli-Q EQ 7000) après chaque expérience. Ce matériel a été ensuite immergé dans un bain d'ultrasons (ELMASONIC P 60 H) à une température de 35 °C. Ce procédé de nettoyage est répété après chaque expérience et manipulation, ce qui permet d'éliminer les micro-précipités, impuretés et toutes interactions permettant d'alimenter les sources d'erreurs sur nos mesures.

Le générateur microfluidique de bulles en polycarbonate est rincé, en plus de ce protocole, à l'eau savonneuse et au méthanol. En effet, celui-ci est connu pour être beaucoup moins agressif que l'acétone qui abîme de manière irréversible la transparence des surfaces du polycarbonate et autres matériaux sensibles. Par ailleurs, notre dispositif expérimental est inoxydable, pour éviter toutes d'altérations chimiques.



## 3.4 Résultats expérimentaux complémentaires, obtenus avec les systèmes *SDS – KCl, NaCl, CaCl<sub>2</sub>*

Ici, nous présentons des résultats expérimentaux, plus en détail, qui sont complémentaires à ceux de notre publication 3.2.

### 3.4.1 *SDS-CaCl<sub>2</sub>*

Le mélange *SDS-CaCl<sub>2</sub>* a été très difficile. En effet, quel que soit la température du thermostat, compris entre 10 °C et 70 °C, et la concentration des deux espèces *SDS* et *CaCl<sub>2</sub>*, celles-ci précipitent fortement, comme le montre la figure 3.8. Cette instabilité rend l'étude de l'angle de contact impossible.

Des simulations de dynamique moléculaire montrent l'effet du *CaCl<sub>2</sub>* sur la formation d'agrégats, Fig 3.7 [75].

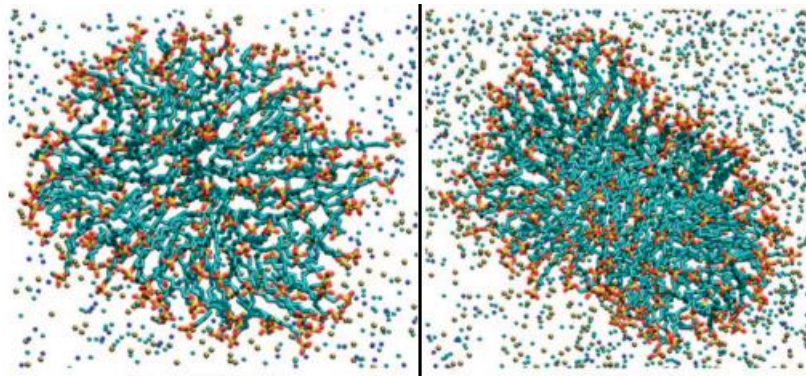


FIGURE 3.7 – Structures d'agrégats pour deux concentrations de *CaCl<sub>2</sub>*, 0,7 M/L et 2,1 M/L respectivement, obtenues par des simulations. Les sphères représentent les ions. En bleu le sodium, en cyan le chlore et en marron le calcium. Le tout est entouré par des micelles et des molécules d'eau. La figure est extraite de [75]

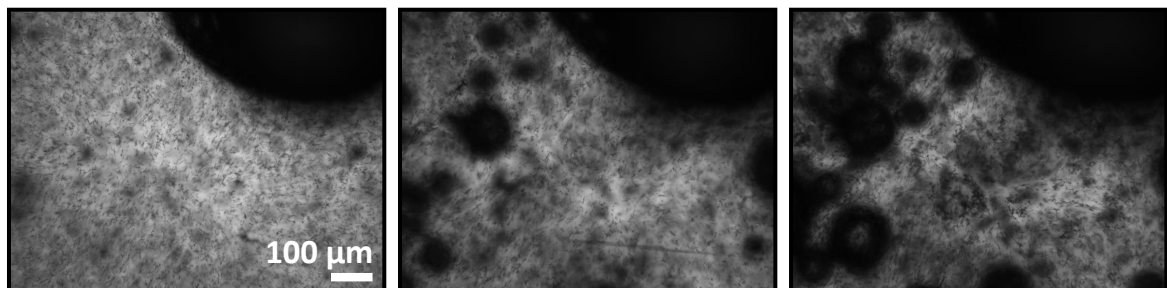


FIGURE 3.8 – Cliché expérimental d'une solution de *SDS-CaCl<sub>2</sub>* pour trois températures 50 °C, 60 °C et 70 °C. La concentration de *CaCl<sub>2</sub>* est 0,4 M/L et celle du *SDS* est de 1,7 mM/L. La turbidité observée est remarquablement marquée.

### 3.4.2 SDS-NaCl

Aux plus fortes concentrations de sel que nous avons étudiées, 1.8 M/L - 3 M/L les solutions SDS-NaCl sont stables et limpides à des températures supérieures à 35 °C, pour une concentration en SDS fixe de 8 mM/L. En les refroidissant, nous constatons à partir d'une température dépendante de la concentration de sel une précipitation qui se manifeste par une turbidité et un aspect laiteux de la solution, illustré sur la figure 3.9 b). On constate l'adsorption des précipités sur les bulles qui finissent par prendre une forme irrégulière (figure 3.9 a). Pendant l'augmentation de la turbidité, l'angle de contact entre les bulles tend à être instable et à évoluer rapidement. Pour explorer ces phénomènes, nous avons construit un dispositif expérimental qui permet de mesurer l'angle de contact avec un contrôle précis de la température dans une gamme comprise entre 10 °C et 70 °C.

Nos expériences commencent à une température de 35 °C où toutes les solutions sont stables et limpides. L'angle de contact mesuré sous ces conditions initiales varie entre 4 et 6 degrés, selon les concentrations, comme le montre la figure 3.10. Puis, nous refroidissons les échantillons de bulles dispersées dans les solutions SDS-NaCl, à des taux de refroidissement contrôlés, jusqu'à une température proche de 10 °C. Comme le montre la figure, cela induit une montée abrupte de l'angle de contact qui intervient à des températures d'autant plus élevées que la concentration en sel est forte.

La Figure 3.9 b) montre l'exemple d'un échantillon ainsi obtenu, avec des bulles seules ou par paires, dans une solution SDS à une concentration de NaCl de 1,8 M/L, après refroidissement. Ici, l'angle de contact est totalement stable même en présence de précipitation, à une température de 15 °C. Les bulles visibles sur la Figure 3.9 b) sont sphériques, et ne sont pas déformées pas une adsorption de cristaux, contrairement à celles obtenues à température ambiante constatne, où la descente contrôlée de la température en présence des bulles n'est pas faite Fig. 3.9 a).

Ces mesures de l'angle de contact au cours d'un refroidissement soulèvent la question dans quelle mesure l'échantillon est en équilibre pendant l'expérience. Pour y répondre, nous avons mis en œuvre un refroidissement où il y a une alternance entre des descentes en températures et des paliers, illustrée sur la figure 3.11. Les mesures d'angles de contact réalisés sous ces conditions sont montrées sur la Fig. 3.10 dans le cas d'une concentration de 3 M/L de NaCl. On voit que pendant le palier à 17 °C, lors du refroidissement, il n'y a pas eu d'évolution de l'angle de contact pendant 40 minutes. Une fois que l'angle de contact élevé est atteint suite à un refroidissement, il est stable.

Nous avons poursuivi notre expérience en réchauffant les échantillons. On observe une redescende abrupte de l'angle de contact, mais à une température plus élevée que celle de

la montée abrupte. D'une manière remarquable, l'angle de contact ne retombe pas à sa valeur initiale, mais il se stabilise aux environs de 10°. On pourrait penser qu'après un temps d'attente important, l'angle de contact finit par relaxer à sa valeur initiale, mais comme le montre la figure 3.11, un temps d'une heure ne suffit pas, on n'observe aucune évolution. Comme au refroidissement, nous avons utilisé des paliers dans le protocole de réchauffement pour mettre en évidence une relaxation à température fixe. Nous n'en observons aucune.

L'évolution de l'angle de contact que nous avons observé en faisant varier la température peut être liée à l'adsorption de particules précipitées aux interfaces. En effet, en formant des ponts adhésifs entre les bulles, elles peuvent augmenter l'angle de contact. La formation de ces ponts qui tirent sur les interfaces facilite la formation d'autres ponts, ceci pourrait être l'origine de la croissance très rapide de l'angle de contact à basse température.

L'évolution de l'angle de contact lors du réchauffement est plus difficile à expliquer. Les cristaux qui forment des ponts entre les deux faces d'un film de contact sont confinés à l'échelle nanométrique. Ceci pourrait retarder ou même empêcher leur dissolution lors d'un réchauffement.

Par exemple, si on fige la température, lors de l'échauffement de la solution, à environ 38 °C, à  $t = 110$  min, Fig. 3.11, on se trouve dans le palier haut Fig. 3.10, avec un angle de contact entre deux bulles proche  $\theta = 20^\circ$ . Cet angle est alors stable et très grand pendant 20 minutes (temps souhaité par l'expérimentateur). Nous avons effectué ces paliers en température trois fois Fig.3.11 pour étudier la stabilité de l'angle de contact  $\theta$  sur plusieurs domaines du protocole de refroidissement et d'échauffement de la solution. Nous constatons donc que le phénomène d'attraction entre les bulles induit en ajoutant du NaCl à une solution de SDS est modulable par la température et la concentration de NaCl.



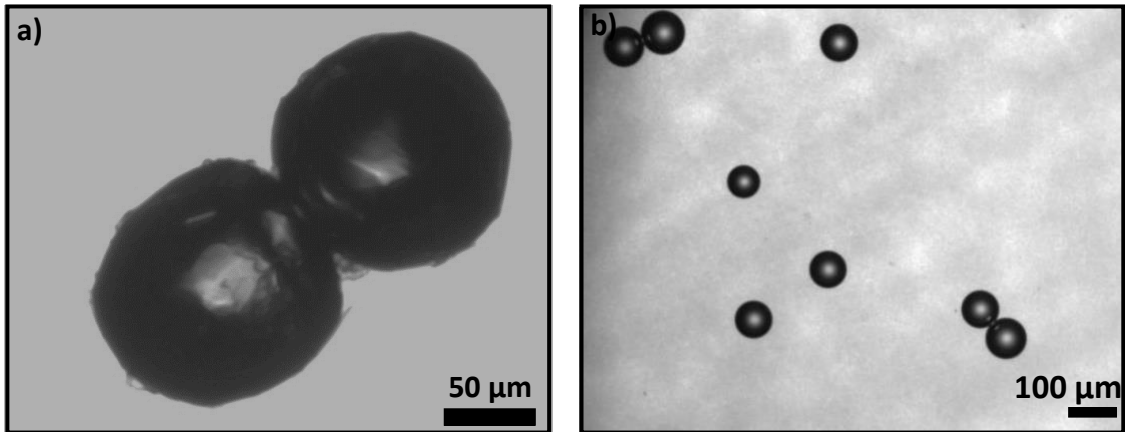


FIGURE 3.9 – a) Paire de bulles contenue dans une solution aqueuse de NaCl à 1,8 M/L et 8 mM/L de SDS à  $T = 22,3$  °C. b) Bulles contenues dans une solution aqueuse de NaCl à 1,8 M/L et 8 mM/L de SDS à  $T = 15$  °C avec une texture laiteuse.

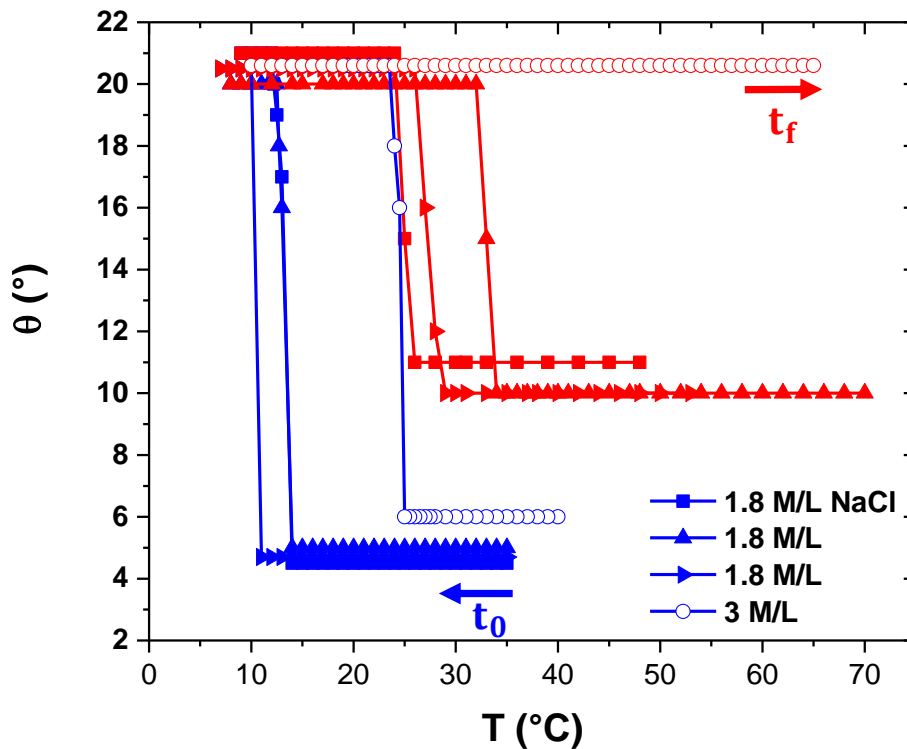


FIGURE 3.10 – Cycles d'hystérésis de plusieurs échantillons de paires de bulles indépendantes dans une solution de SDS à 8 mM/L et de NaCl à concentration fixée. En bleu, on représente les mesures pendant le refroidissement et en rouge celles pendant le réchauffement de la solution (cf. Fig 3.11). Les différents symboles pleins sont utilisés pour distinguer des expériences à la même concentration en NaCl de 1.8 M/L. Ils montrent la reproductibilité et la fiabilité des résultats. Les symboles ouverts correspondent à des mesures à une concentration plus élevée de NaCl qui est de 3 M/L.

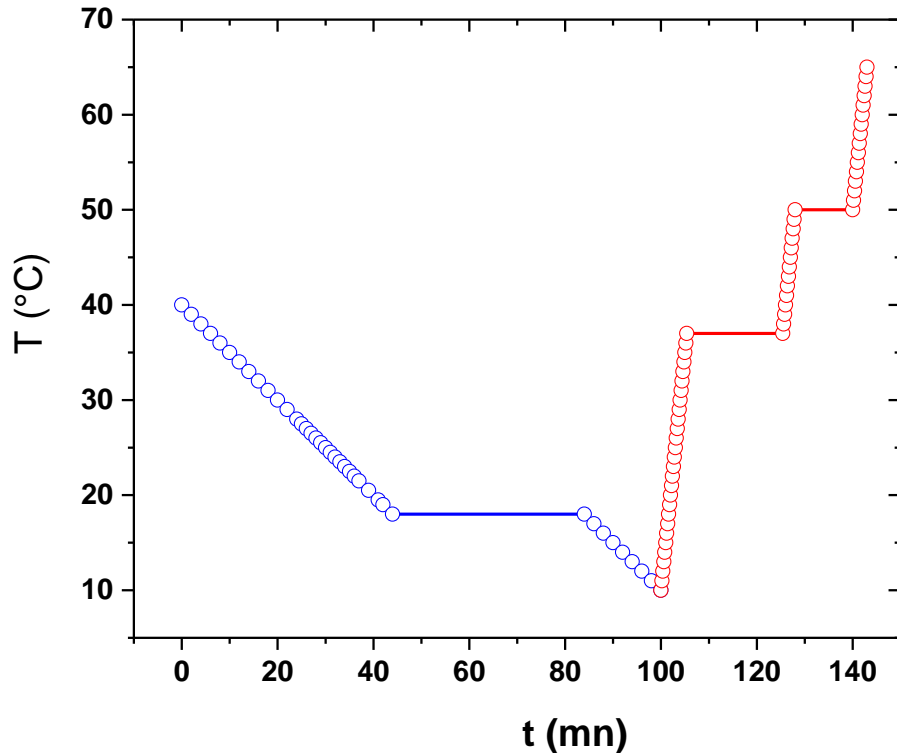


FIGURE 3.11 – *Protocole de température, pour la courbe avec la concentration de NaCl de 3 M/L, de la figure précédente 3.10. Il y a des plateaux de température, où nous avons stabilisé le système, dans le but d’observer la mise en équilibres de l’angle de contact, cf. Fig. 3.10.*

### 3.4.3 SDS-KCl

Nous avons réalisé des expériences où le sel NaCl a été remplacé par du KCl. Comme le montrent les photos de la figure 3.12 un angle de contact proche de 40° a été obtenu pour une température de 22,3 °C. Dans cette expérience, la solution a été initialement chauffée à 35 °C ce qui a permis d’obtenir un aspect limpide, sans précipitation. Puis la solution a été refroidie à une température de 22,3 °C. Elle était alors toujours limpide, mais dans un état métastable. La photo 3.12 a été prise suite à l’introduction de cette solution dans la cellule d’observation. L’angle de contact entre les deux bulles observé sous ces conditions est la valeur la plus grande atteinte dans mes expériences avec des bulles sphériques, en l’absence de déformations induites par l’adsorption de gros cristaux précipités. L’expérience a été difficile à cause de la forte instabilité de la solution. On observe sur les photos la présence de filaments épineux qui se sont formés. Les bulles sont très instables sous ces conditions, j’ai observé des phénomènes de coalescence en seulement quelques secondes. Ils viennent perturber l’équilibre de l’angle de contact bien plus rapidement que dans une solution de NaCl - SDS à température ambiante (cf. Fig 3.9 a)). De plus, on obtient avec du SDS-KCl très rapidement un système de type Pickering où les bulles sont fortement déformées, comme montré dans la section 1, Figure 1.18.

Ces caractéristiques m’ont empêché de réaliser des études de la perméabilité avec des

mousses dans des solutions SDS-KCl.

Nous avons aussi réalisé des mesures d'angle de contact pour le système SDS-KCl avec le protocole décrit dans la section 3.4, où la solution est injectée à une température de  $35^\circ$  dans la cellule d'observation contenant des bulles, et où la température est abaissée progressivement. Dans ces conditions, les bulles étaient beaucoup plus stables. Les résultats, illustrés sur Fig.3.12 b) et Fig. 3.13 sont qualitativement similaires à ceux obtenus avec le système SDS-NaCl. La différence est que l'attraction, mise en évidence par la croissance spontanée de l'angle de contact, apparaît à une température bien plus élevée, c'est-à-dire à  $T = 34^\circ\text{C}$ . Lorsque l'on applique le protocole de refroidissement comme expliqué précédemment pour le système SDS-NaCl, l'angle de contact entre les bulles est à la fin totalement stable. La forme des bulles sphériques l'est aussi, même en présence d'une structure filamenteuse de précipités autour. De plus, la coalescence et le murissement sont totalement absents dans ces échantillons après le refroidissement. L'angle de contact  $\theta$ , très stable dans le temps, reste proche de  $20^\circ$ .

La question se pose alors, pourquoi, pour plusieurs espèces d'ions mélangés à la solution de SDS, il semblerait exister une borne supérieure pour l'angle de contact stable proche de  $20^\circ$ ? Pourquoi les paires de bulles qui présentent initialement un angle de contact supérieur à  $20^\circ$  subissent-elles rapidement une coalescence ?

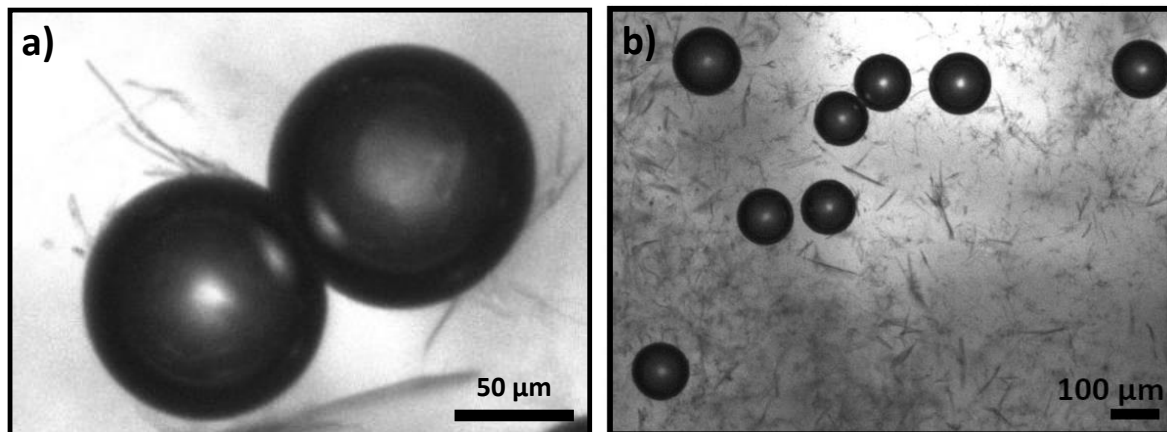


FIGURE 3.12 – a) Paire de bulles contenue dans une solution aqueuse de KCl à  $0,2\text{ M/L}$  et  $8\text{ mM/L}$  de SDS à  $T = 22,3^\circ\text{C}$ . b) Bulles contenues dans une solution aqueuse de SDS à  $8\text{ mM/L}$  et  $0,2\text{ M/L}$  de KCl à  $T = 15^\circ\text{C}$  en présence de précipités filamenteux.

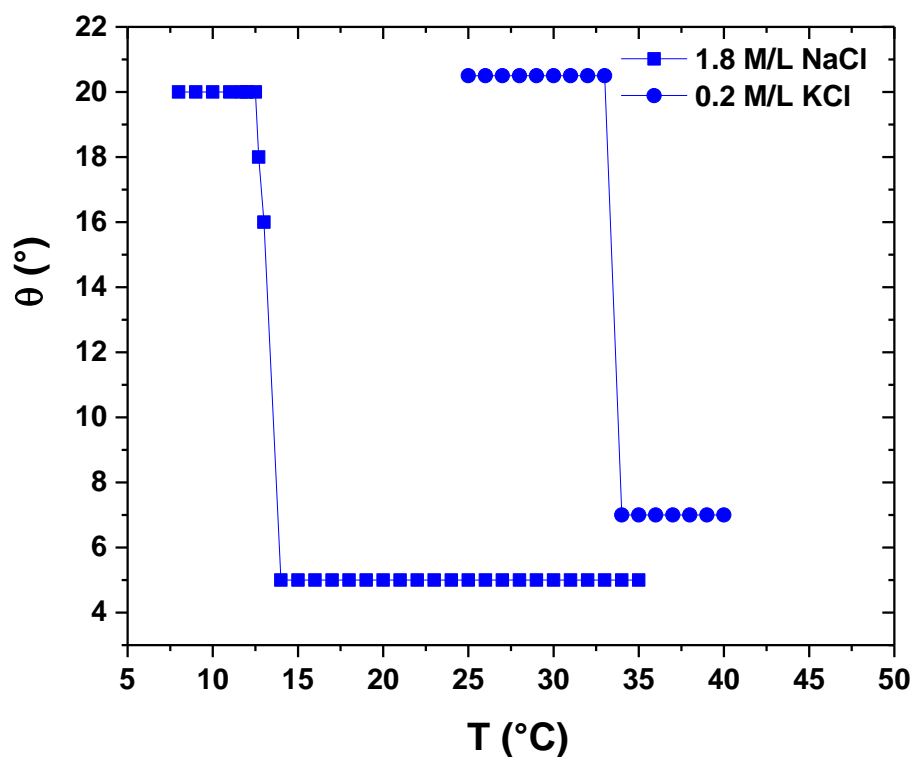


FIGURE 3.13 – Angles de contact mesurés au cours d'un refroidissement de la solution, pour deux paires de bulles indépendantes dans une solution de SDS à 8 mM/L auquel soit du NaCl ou du KCl a été ajouté. On compare l'effet du KCl par rapport à celui du NaCl. La courbe du KCl est extraite de la Figure 3.12 b), avec un zoom très puissant. La différence entre le système KCl et NaCl en présence de SDS montre que la précipitation du KCl intervient à une température plus élevée que pour du NaCl.

## 3.5 Analyse et incertitudes des mesures de l'angle de contact

Plusieurs approches permettent d'extraire l'angle de contact des photos de deux bulles immergées qui se touchent. Pendant mon stage de master 2 j'ai utilisé le logiciel ImageJ pour relever l'angle, en ajustant au mieux des tangentes aux interfaces des deux bulles, proche de leur contact. Puis, nous avons optimisé l'analyse en thèse en développant plusieurs approches complémentaires, dont une méthode basée sur une détection des contours des bulles et un algorithme de reconnaissance de forme.

Pour analyser l'angle de contact à partir de photos de deux bulles en contact immergées, confinées sous une vitre transparente, la méthode la plus simple, illustrée sur la figure 3.14, consiste à dessiner deux tangentes aux contours des bulles, à l'endroit où elles se rencontrent (traits pleins oranges), perpendiculairement aux rayons respectifs (traits pointillés oranges). Ceci peut être réalisé d'une manière efficace et direct à l'aide du logiciel ImageJ. Ce dernier permet d'analyser rapidement une très grande quantité d'information, afin d'observer les variations des angles de contact  $\theta$  avec la concentration et la température. La plupart des résultats de nos mesures sur l'angle de contact ont été réalisées dans un premier temps, pendant mon stage de master 2, avec ce logiciel. Néanmoins, on peut comprendre qu'il y a des erreurs liées aux placements "à main levée" des tangentes qui s'ajoutent sur l'angle de contact, car lorsque l'on zoome sur la zone de contact Fig.3.18, il y a de la "pixellisation", qui détériore l'image. On ne connaît donc pas exactement les points où les interfaces des deux bulles se rencontrent. Il est difficile de placer les tangentes sur le contour courbé à proximité de ces points. En effet, pour éviter les artefacts de pixellisation, il faut analyser une zone suffisamment grande de l'image du contour, mais dans la mesure où la zone est grande, la direction du contour varie de plus en plus, puisqu'il est courbé. En plus de la pixellisation, il y a la présence d'un léger flou expliqué par le phénomène de diffraction aux bords (Fig. 3.18). Nous utilisons un éclairage monochromatique pour éliminer l'aberration chromatique de l'objectif de notre caméra. Cependant, ce choix présente l'inconvénient de rendre les effets de la diffraction sur l'image plus marqué.

On peut ainsi distinguer des erreurs statistiques, liées à la pixellisation et au placement "à main levée" des tangentes, et des erreurs systématiques, liées à la résolution optique limitée due aux effets de diffraction (cf. Fig. 3, de notre publication, section 3.2).

Nous avons étudié les erreurs statistiques introduites par la méthode qui s'appuie sur le logiciel ImageJ. Pour cela, sur la figure 3.14, j'ai réalisé 10 mesures indépendantes de placement des tangentes aux cercles, avec ImageJ. Ainsi, on obtient une valeur moyenne

$\langle \theta \rangle = \sum_i \theta_i / N = 11,4^\circ$ , avec un écart type de  $\pm 1^\circ$ . C'est en accord avec le résultat  $\theta_p = 10,4^\circ$  pour le même système, publié dans la littérature [63], obtenu par la méthode de Princen. L'écart par rapport à la valeur relevée par Princen, qui se calcule comme  $(\langle \theta \rangle - \langle \theta_p \rangle) / \theta_p$ , est 9,6 %. Ceci suggère que le relevé à l'aide de ImageJ donne une bonne première approximation, mais il est souhaitable de ne pas se baser sur un placement de tangentes subjectif dont la reproductibilité au cours d'une campagne de mesures avec différents échantillons n'est pas assurée.

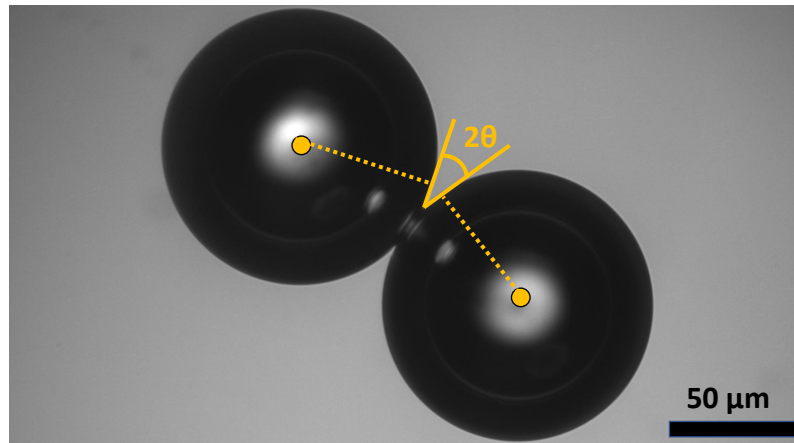


FIGURE 3.14 – Illustration de deux bulles en contact obtenues expérimentalement, avec la procédure d'illustration de ce que l'on fait avec le logiciel Image J, en ajustant les tangentes en orange traits pleins et les rayons en pointillés. Les bulles sont contenues dans une solution de SDS à 1,7 mM/L et 0,5 M/L de NaCl.

Pour distinguer les sources d'erreur dans la méthode qui s'appuie sur ImageJ, nous avons utilisé des simulations Surface Evolver pour synthétiser des images d'un système de deux bulles adhésives à l'équilibre parfaitement résolues et sans artefacts liés à la diffraction. De ces images, telles que Fig 3.15 a), nous avons extrait l'angle de contact moyen  $\langle \theta \rangle$  à l'aide d'ImageJ, et nous avons aussi validé une autre méthode, décrite dans la littérature, basée sur une mesure du diamètre du contact  $d_c$  [60]. Un calcul géométrique pour deux bulles dont les formes en dehors du contact sont sphériques et de même diamètre  $D$  montre que :

$$\theta = \arcsin \left( \frac{d_c}{D} \right). \quad (3.1)$$

Sur la Figure 3.15 on relève le diamètre de contact  $d_c$  et le diamètre des bulles  $D$ . La mesure de  $d_c$  par ImageJ est soumise aux mêmes problèmes de résolution optique que la mesure basée sur des tangentes à proximité du contact. En simulant à l'aide de Surface Evolver l'image de deux bulles en contact, avec l'angle de contact  $10,4^\circ$  de l'expérience de la littérature mentionnée qui nous sert ici d'exemple, je trouve à l'aide d'un relevé ImageJ de  $d_c$  un angle  $\langle \theta \rangle = 9,6^\circ$ . Soit un écart de 7 % par rapport à la valeur utilisée dans ma simulation.

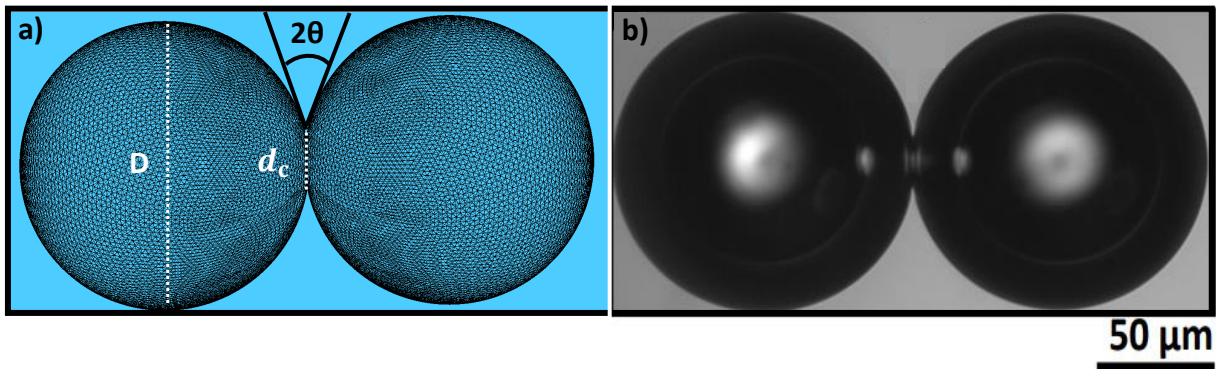


FIGURE 3.15 – *Comparaison entre simulation Surface Evolver de deux bulles en contact a) avec l'expérience b). on observe sur les bulles en a) le maillage composé d'éléments finis qui convergent au maximum (cf. sous-section 1.2.1 et figure 3.14).*

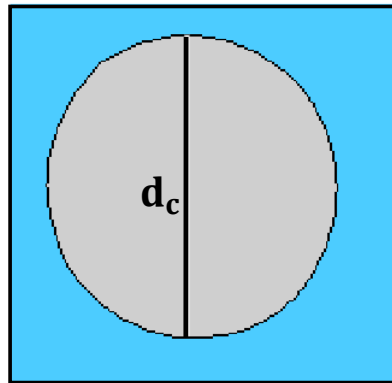


FIGURE 3.16 – *Visualisation de la facette de contact, à l'interface des deux bulles de la figure 3.15 a), extraite de Surface Evolver.*

Pour éliminer les erreurs des relevés par ImageJ, nous avons développé dans ma thèse un algorithme de reconnaissance de forme, qui est détaillé dans notre article, section 3.2. Cette méthode consiste à ajuster des cercles aux contours des deux bulles. Elle utilise l'information contenue non seulement dans les pixels au voisinage des points de contact, mais dans tous les pixels proches des contours, ce qui permet une analyse plus fiable. Ceci étant, l'analyse qui s'appuie sur ImageJ est beaucoup plus rapide à mettre en œuvre, ce qui est important, vu le très grand nombre d'images à traiter, et dans le cas des grands angles, elle peut être suffisante, après validation par la méthode plus précise.

La technique de détection des contours et de reconnaissance de forme est la plus précise pour analyser l'angle de contact. Par un algorithme de transformation et de détection, les images extraites des expériences réelles figure 3.14 sont transformées en une image binaire où le contour de la bulle devient une ligne blanche, comme le montre la figure 3.17. La variable la plus importante qui pose les incertitudes dans ce problème est le choix du seuil de niveau de gris, car il affecte le contour des bulles. Pour déterminer le seuil le plus pertinent, comme le décrit la publication, figure 7, on trace l'angle de contact et

la corrélation maximale avec une forme circulaire en fonction du paramètre seuil appliqué. On utilise le fait que le contour réel est - en dehors du contact - un cercle parfait. Cette information sert de critère pour identifier parmi les seuils possibles le plus pertinent.

On observe sur la figure 3.17 c), que pour un seuil de 0,48, les contours sont dégradés par la présence d'artefacts et que celle avec un seuil de 0,42, Fig. 3.17 a), les bords des contacts sont arrondis et non pointus, comme pour des cercles parfaits qui se chevauchent 3.17 b). Les valeurs des seuils sont ici normés par l'intensité la plus grande rencontrée sur l'image. À partir des contours, on déduit à l'aide de l'algorithme de Hough les centres et rayons de deux cercles qui s'ajustent le mieux possible aux interfaces des bulles en dehors des contacts. Un calcul géométrique permet de déduire de ces informations l'angle de contact. Avec cette méthode de détection, on obtient une estimation de l'angle de contact de  $10,38^\circ$  dans l'exemple illustré sur la figure 3.14. Il y a donc moins de 1% d'erreur par rapport à la valeur obtenue par Princen pour le même système [63].

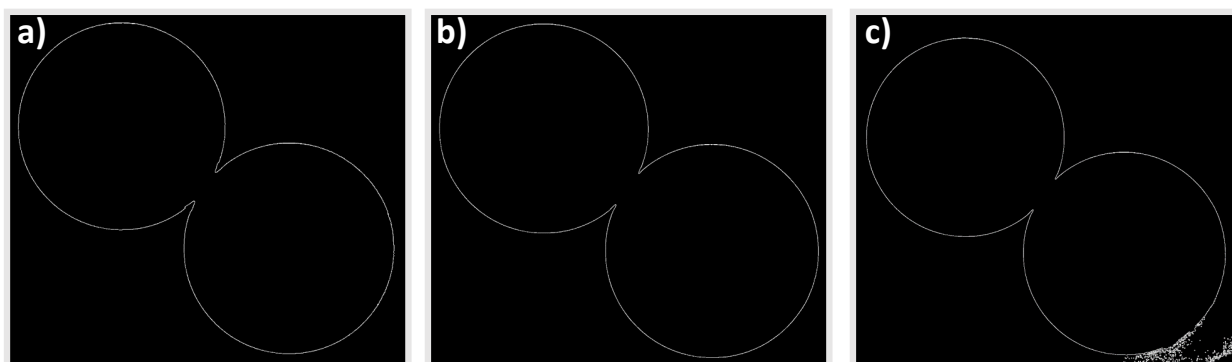


FIGURE 3.17 – Détection des contours de la figure 3.14, par un algorithme programmé en *Mathematica*, expliqué dans notre publication. a) Seuil 0,42. b) Seuil 0,47. C) Seuil 0,48.

Pour un système de deux bulles déformées par l'adsorption de cristaux en surface, le concept d'un angle de contact peut devenir ambigu. À une échelle largement supérieure à celle des cristaux, on peut définir une énergie de surface effective qui tient compte de l'énergie d'adsorption des cristaux. Cependant, si la taille des cristaux devient comparable à celle des bulles, une telle homogénéisation n'est plus possible. De plus, la surface décorée par des particules a un aspect irrégulier qui ne permet pas de tracer une tangente ou de mesurer  $d_c$  précisément.



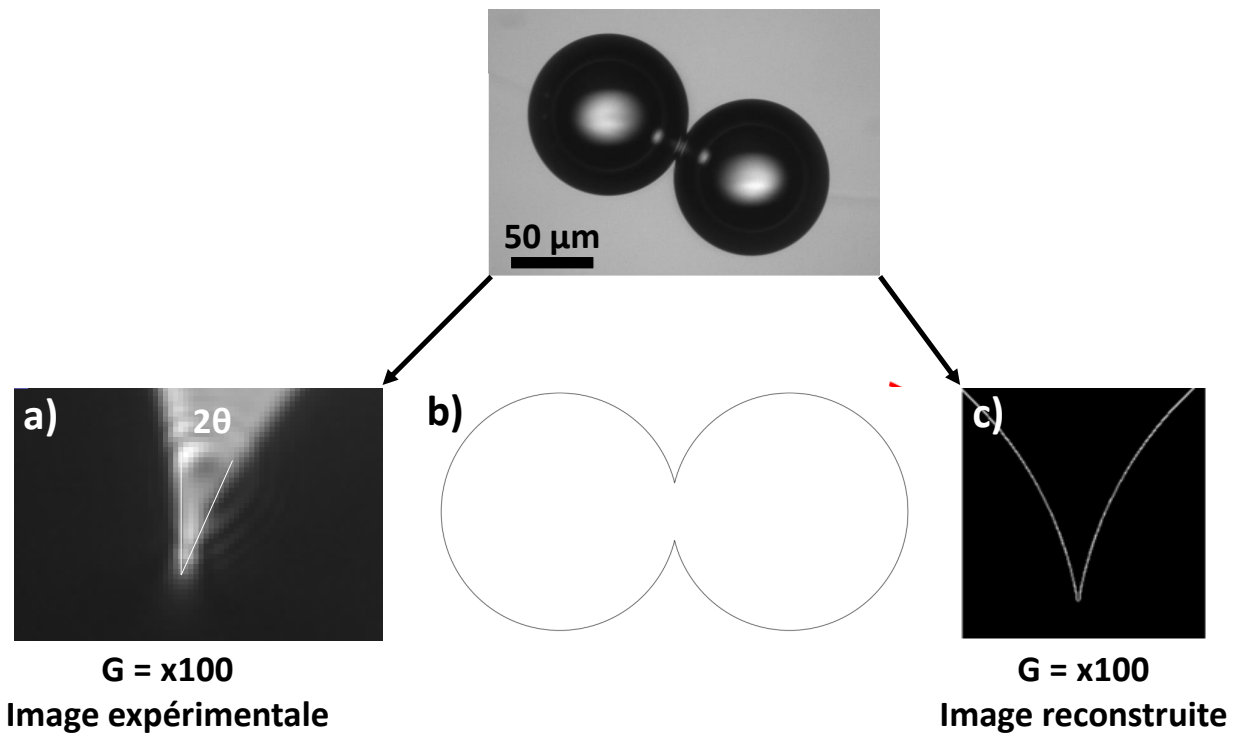


FIGURE 3.18 – Comparaison des méthodes de mesure de l'angle de contact sur deux bulles issue de l'expérience illustrée sur la figure 3.14.  $G$  est le grossissement de l'image considérée. a) Zoom sur la zone de contact, avec une pixellisation et un flou dû aux limites de la résolution optique. On obtient donc un angle de contact approximatif si on trace les tangentes à main levée avec ImageJ. b) Détection des contours des deux bulles issue de l'image obtenue expérimentalement 3.14. c) Zoom sur la zone de contact de b), avec un contour bien défini. Il s'agit donc d'une meilleure base pour analyser l'angle de contact.

## 3.6 Analyse et discussion

### 3.6.1 Modèle d'interaction entre interfaces chargées

Dans les mousses stabilisées par un tensioactif ionique, les faces opposées d'un film de contact entre bulles portent des charges d'une même polarité, ce qui induit une interaction électrostatique répulsive. En ajoutant du sel, on s'attend à ce que celle-ci soit écrantée sur une distance de l'ordre de la longueur de Debye, comme nous l'avons rappelé (Eq. 1.30). Cette répulsion coexiste avec l'interaction Van der Waals Eq. 1.27, également d'origine électrostatique, où les dipôles électriques moléculaires aux interfaces induisent dans leur voisinage une polarisation qui oriente d'autres dipôles d'une manière qui induit une interaction attractive. Lorsque nous ajoutons du sel NaCl à notre solution de tensioactif SDS, la portée de la répulsion électrostatique diminue et on forme plus facilement un film noir de Newton, où le film est extrêmement mince. Il a été montré que la forte attraction entre les interfaces dans un film noir fait apparaître un angle de contact positif dans le ménisque [21]. Le mécanisme basé sur une interaction de type Van der Waals est qualitativement compatible avec nos observations d'angles de contacts positifs, dans un

régime où la solution moussante est stable, sans précipitation. Cependant, Sonnevile et al [10] ont analysé ce phénomène et montré que l'attraction Van der Waals classique est insuffisant pour expliquer quantitativement l'attraction constatée expérimentalement.

Il s'avère donc qu'une modélisation de champ moyen Poisson-Boltzmann (Eq. 1.29) n'est pas suffisante, étant donné que, l'épaisseur des films liquides est de seulement quelques nanomètres. Il faut prendre en compte la microstructure moléculaire des films. Netz a proposé un mécanisme d'attraction supplémentaire, d'origine électrostatique, qui pourrait être en jeu [51]. Il est illustré sur la figure 3.19. On admet que la distance entre les deux interfaces est nanométrique, si bien que les contre-ions présents dans le film forment un système de charges quasi bidimensionnel et que la distance typique entre contre-ions devient comparable où même plus grande que l'épaisseur du film. Le modèle Poisson-Boltzmann qui considère une distribution continue des charges des contre-ions de sodium n'est alors en effet plus pertinent, il faut analyser l'énergie des ions individuels. Nous rappelons ici un argument simplifié proposé par Netz [51] qui met en évidence le mécanisme d'un effet d'attraction électrostatique inattendu.

On caractérise le système par une aire  $A$ , définie comme l'inverse de la concentration surfacique des ions. On peut donc considérer une "brique élémentaire" d'aire  $A$  dans laquelle se trouve un seul ion, écarté de ses voisins d'une distance typiquement supérieure à  $\sqrt{A}$ . Un tel ion a une énergie électrostatique potentielle en lien avec chacune des interfaces, modélisées comme des plans uniformément chargés avec une densité de charge surfacique  $\sigma$ . Ils sont placés aux coordonnées  $0$  et  $d$  d'un axe  $X$ , comme le montre la figure 3.19 [51].

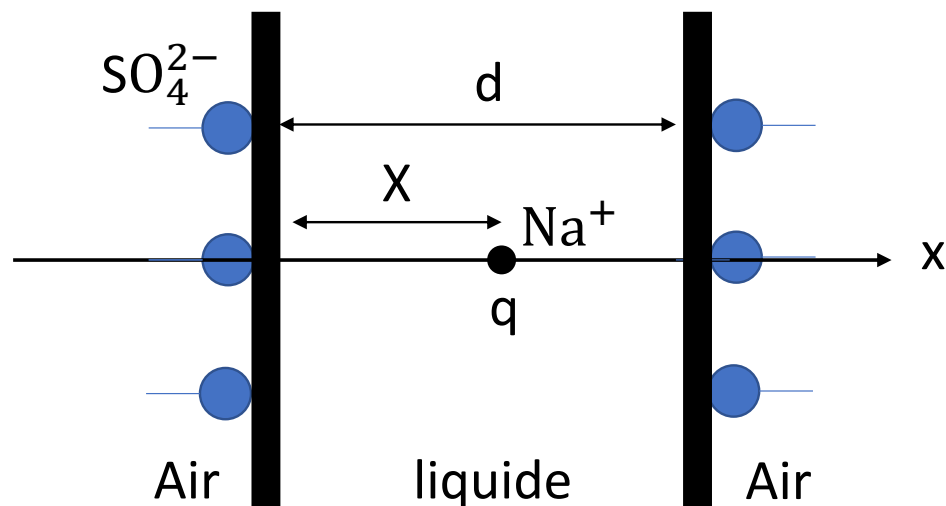


FIGURE 3.19 – Interaction entre un contre-ion sodium entre deux interfaces chargées.

Les énergies électrostatiques de l'ion, de charge  $q$ , placé en une position  $0 < X < d$  par rapport aux deux plans, s'écrivent respectivement  $W_1 = q\sigma X/2\epsilon\epsilon_0$  et  $W_2 = q\sigma(d - X)/2\epsilon\epsilon_0$ . On constate que la somme de ces énergies est indépendante de  $X$ , l'ion n'est pas soumis à des forces électrostatiques. L'énergie totale électrostatique du système contient aussi l'interaction entre les deux plans chargés, dans une partie d'aire  $A$ . La charge d'un des plans dans ce domaine s'écrit  $\sigma A$ , son potentiel dû à l'interaction Coulombienne avec l'autre plan s'écrit  $W_{12} = -\sigma^2 Ad/2\epsilon\epsilon_0$ . La neutralité de charge du système impose une relation entre  $q$ ,  $\sigma$  et  $A$  qui s'écrit  $2A\sigma = q$ . L'énergie électrostatique totale des deux interfaces chargées et de l'ion est :

$$W = W_1 + W_2 + W_{12} = \frac{q\sigma X}{2\epsilon\epsilon_0} + \frac{q\sigma(d - X)}{2\epsilon\epsilon_0} - \frac{\sigma^2 Ad}{2\epsilon\epsilon_0} = \frac{A\sigma^2 d}{2} \quad (3.2)$$

L'énergie d'interaction est donc plus forte lorsque les interfaces s'écartent. Cette énergie d'interaction s'exprime aussi par une contribution à la pression de disjonction ; d'une manière remarquable elle est négative.

$$P_{el} = -\frac{\partial(W/A)}{\partial d} = -\frac{A\sigma^2}{2} \quad (3.3)$$

Il existe donc en effet une attraction entre des surfaces de même polarité de charge, et qui n'est pas prise en compte dans la théorie DLVO [23]. Le modèle de Netz peut donc expliquer au moins qualitativement le constat de Sonnevile que l'attraction mis en évidence expérimentalement est supérieure à l'effet des forces de Van der Waals attendu. Il reste cependant la question pourquoi l'ajout de sel renforcerait le mécanisme proposé par Netz. À notre connaissance, aucune réponse n'est proposée dans la littérature.

Pour proposer une réponse, rappelons que les molécules d'eau s'orientent librement dans l'eau, la constante diélectrique statique de l'eau pure résulte de leur alignement en présence d'un champ électrique. Cet alignement crée une polarisation électrique. En présence de cations, les atomes d'oxygène, de polarité négative, vont alors s'orienter vers ces ions, alors que les atomes d'hydrogène de polarité positive vont, quant à eux, tendance à s'écartier. C'est alors qu'une structure par hydratation de l'eau se forme. La couche d'hydratation étant restreinte de se mouvoir, elle est donc dans l'impossibilité de contribuer à la polarisation et à la permittivité diélectrique relative du milieu. D'une manière analogue, des anions ont le même type d'effet sur cette constante. L'énergie d'interaction Coulombienne est inversement proportionnelle à cette permittivité, par conséquent, l'ajout d'ions supplémentaires peut augmenter la contribution à la pression de disjonction proposée par Netz. Ceci pourrait expliquer pourquoi l'ajout de sel renforce l'adhésion.

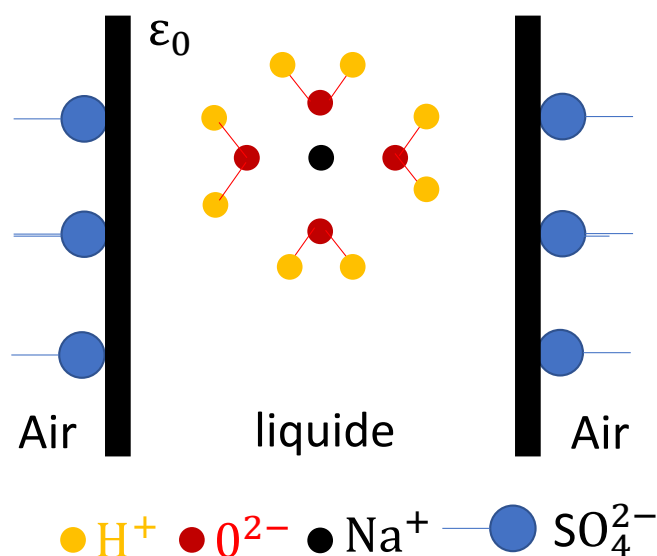


FIGURE 3.20 – Organisation par hydratation des molécules d'eau autour d'un contre-ion de sodium.

### 3.6.2 Modèle d'interaction lié à la limite de solubilité du SDS

Poulin et Bibette ont étudié le phénomène d'attraction entre gouttes d'une émulsion monodisperse stabilisé par le SDS, voisin à celui que nous avons étudié [60, 36]. Ils constatent que cette attraction apparaît dans des conditions où la solubilité du SDS diminue. L'eau dans les films est alors expulsée pour réduire ses interactions avec les interfaces couvertes d'SDS, et cela induit un effet adhésif. Comme les tensioactifs sont ancrés dans les interfaces, l'eau est éjectée, ce qui rapproche les interfaces. La solubilité du SDS est contrôlée par la température et la concentration, ce qui pourrait expliquer une variation de l'angle de contact avec la température.

Qualitativement, nos mesures sont compatibles avec ce mécanisme d'attraction lié à une mauvaise solubilité du SDS. En effet, l'attraction augmente lorsque la précipitation apparaît. Néanmoins, le décalage en température de 10°C entre l'apparition de la turbidité et celle de la forte attraction lors d'un refroidissement, illustré sur les figures 12 et 13 de notre publication (section 3.2), suggère que le véritable mécanisme est plus complexe. Il est possible que le confinement dans le film de contact modifie la température critique de précipitation. De plus, les paliers hauts et bas, de l'angle de contact en fonction de la température, montrés sur la figure 3.10 et les données présentés dans notre publication 3.2 Figure 12 et 13 sont difficiles à expliquer dans ce cadre. Un modèle thermodynamique quantitatif du phénomène d'attraction basé sur la solubilité serait nécessaire pour clarifier ces points.

### 3.6.3 Modèle d'interaction par adsorption de nanoparticules

Les mécanismes évoqués jusqu'ici concernent des interactions dans des solutions stables. Nos expériences ont mis en évidence une forte augmentation de l'angle de contact qui apparaît lorsque des nanocristaux dans la solution, instable et turbide, s'adsorbent aux interfaces. Cet effet pourrait être dû à une adsorption des mêmes cristaux aux deux bulles voisines, au niveau de la ligne de contact ou les interfaces se rapprochent. Si une particule précipitée adsorbée à l'une des bulles croît et atteint la taille nécessaire pour toucher la surface de l'autre bulle, elle est tirée vers celle bulle, dû à ses propriétés de mouillage partiellement hydrophobes. Cela induit un rapprochement des interfaces qui peut mettre en contact avec la deuxième bulle d'autres particules adsorbées sur la première. L'attraction s'auto-amplifie ainsi rapidement, et cela pourrait être l'origine de l'augmentation rapide de l'angle de contact que nous observons expérimentalement.

L'énergie d'une particule sur une interface gaz liquide est généralement largement supérieure à l'énergie thermique  $k_B T$ , et pour cette raison, il s'agit d'une absorption irréversible. Ceci, et la difficulté de dissoudre des cristaux adsorbés dans un environnement confiné à l'échelle nanométrique, pourraient expliquer les phénomènes d'hystérésis de l'angle de contact que nous avons observé lors d'un cycle de température.

# Structure des mousses et perméabilité

---

## 4.1 Introduction et motivation

La structure d'une mousse est généralement caractérisée en termes de sa fraction volumique liquide  $\phi_l$ , de la distribution des rayons de bulles et de l'ordre ou du désordre de l'empilement [7]. Dans ce chapitre, nous démontrons expérimentalement et par des simulations qu'en plus de cela, l'angle  $\theta$  entre les deux interfaces gaz-liquide se rencontrant aux contacts entre deux bulles peut avoir un impact significatif sur les propriétés physiques d'une mousse. Dans le cas le plus courant d'interactions de bulles purement répulsives, cet angle de contact est nul, et les publications sur les mousses liquides se concentrent généralement sur ce cas. En présence d'une interaction attractive entre les bulles (chapitre 2) et 3, l'angle de contact est supérieur à zéro. Nous avons étudié par des simulations numériques comment ceci modifie la géométrie des bordures de Plateau (cf. figures ci-dessous) et la forme des nœuds dans une mousse tridimensionnelle. À l'aide d'une modélisation des écoulements dans une telle structure, nous avons prédit l'impact sur la perméabilité des mousses. Expérimentalement, nous avons produit des mousses monodisperses avec une structure ordonnée de bulles, et nous avons mesuré la perméabilité en fonction de l'angle de contact. Ceci nous a permis de comparer simulations, expériences et théories et de discuter l'origine physique des phénomènes observés.

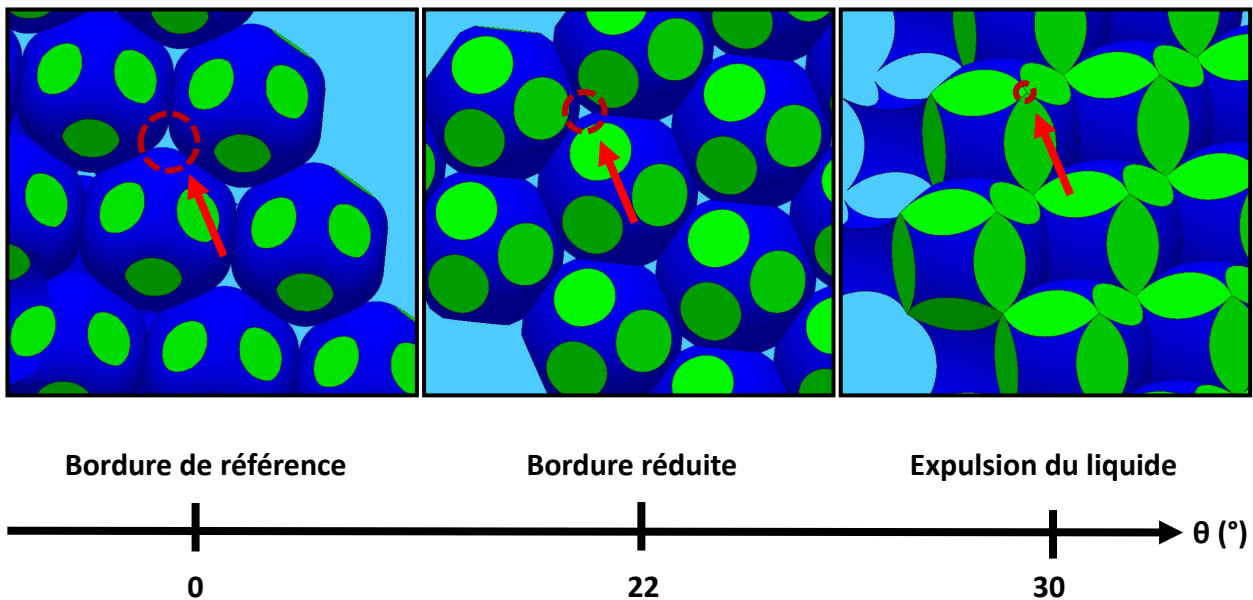


FIGURE 4.1 – Simulation *Surface Evolver* d'un empilement cfc avec conditions aux limites périodiques, en fonction de l'angle de contact pour la même fraction volumique liquide 0,16. Les films de contact sont représentés en vert, les autres interfaces gaz-liquide en bleu.

## **4.2 Publication The impact of adhesive bubble interactions on foam structure and permeability**



Cite this: DOI: 00.0000/xxxxxxxxxx

# The impact of adhesive bubble interactions on foam structure and permeability

Jordan Seknagi <sup>a</sup> and Reinhard Höhler <sup>b</sup>

Received Date

Accepted Date

DOI: 00.0000/xxxxxxxxxx

We report an experimental and numerical study of the impact of interfacial adhesion on the permeability of ordered monodisperse liquid foams stabilized by a foaming solution containing an ionic surfactant combined with a co-surfactant inducing rigid interfacial behavior. We introduce a controlled attractive interfacial interaction by adding salt to this solution. Our experiments show that for a given liquid fraction and bubble size, attractive interactions strongly reduce the permeability. To explain this behavior, we have simulated the microstructure of such foams using the Surface Evolver and analyzed the flow resistance of the Plateau Borders. Our model predicts the foam permeability reduction in quantitative agreement with our experiments. It reveals that interfacial adhesion induces a transfer of liquid from Plateau borders to vertices. The resulting reduction of the Plateau border cross section explains the observed reduced permeability.

## 1 Introduction

Liquid foams are concentrated dispersions of gas bubbles in a surfactant solution. In the most common case where bubble interactions are purely repulsive, their structure is characterized by their liquid volume fraction  $\phi$ , the distribution of bubble sizes and the order or disorder of the bubble packing<sup>1,2</sup>. In mechanical equilibrium, the *contact angle*  $\theta$  at which gas-liquid interfaces of two neighboring bubbles meet is zero for purely repulsive bubble interactions. However, in the presence of an attractive interaction between the bubbles,  $\theta$  is positive and constitutes an additional parameter that governs the foam structure. Depletion interactions due to micelles in the foaming solution can induce positive contact angles, but they are typically only of the order of a few degrees<sup>3</sup>. Huisman and Mysels<sup>4</sup>, Kolarov *et al*<sup>5</sup> and Princen<sup>6</sup> were the first to point out that adding salt to a solution of ionic surfactants yields much more significant attractive bubble interactions, with contact angles up to the order of 10°. Recently, we have shown that the angle can be extended up to values close to 20°<sup>7</sup> at higher salt concentrations, where the solutions are unstable. Even larger contact angles induced by salt have been reported in the case of emulsions<sup>8</sup>. Such strong attractions modify significantly the foam or emulsion microstructure. This raises the question of how their macroscopic physical properties are affected.

In this paper, we focus on drainage and permeability of foams

which play an important role in many applications<sup>1,9</sup>. We report experiments demonstrating an unexpected large impact of adhesive interactions, and we identify the origin of this effect using numeric simulations.

Before discussing this in more detail, we recall how the microstructure of foams is organized. In foams with liquid volume fractions of the order of 1% and below, most of the liquid is contained in the junctions between three neighboring bubbles illustrated in figure 1, called Plateau borders. They form a network that can be compared to the voids in a porous material. In such "dry foams" the Plateau borders are slender, with an approximately constant cross-section. They are interconnected by four at vertices, following Plateau's rules<sup>1</sup>. For larger liquid volume fractions, the Plateau border cross-sections vary significantly along their axis. This is observed experimentally at the surface of foam samples, and it can be simulated using the Surface Evolver, a software which determines foam equilibrium structures, using the criterion that their interfacial energy must be minimal<sup>10</sup>. Monodisperse ordered foams with a liquid fraction  $\phi \lesssim 6\%$  have a body centered cubic equilibrium packing structure ("Kelvin structure"), where only four-fold vertices are present. At  $\phi \gtrsim 6\%$  the equilibrium structure is face centered cubic and in this case, vertices connect either 4 or 8 Plateau borders, as illustrated in figure 1. We use foams with these structures as well-defined experimental and numerical model systems which share many features with the polydisperse disordered foams encountered in nature and in applications.

Foams are a special case of porous materials where a liquid is present in the pores. Any difference between the total liquid pressure gradient  $\nabla p$  and the hydrostatic contribution due to gravity

<sup>a</sup> Sorbonne Université, UPMC Univ Paris 06, CNRS-UMR 7588, Institut des NanoSciences de Paris, 4 place Jussieu, 75005 Paris, France; E-mail: jordan.seknagi@insp.upmc.fr

<sup>b</sup> Université Gustave Eiffel, 5 Bd Descartes, Champs-sur-Marne, F-77454 Marne-la-Vallée cedex 2, France. E-mail: reinhard.hohler@insp.upmc.fr

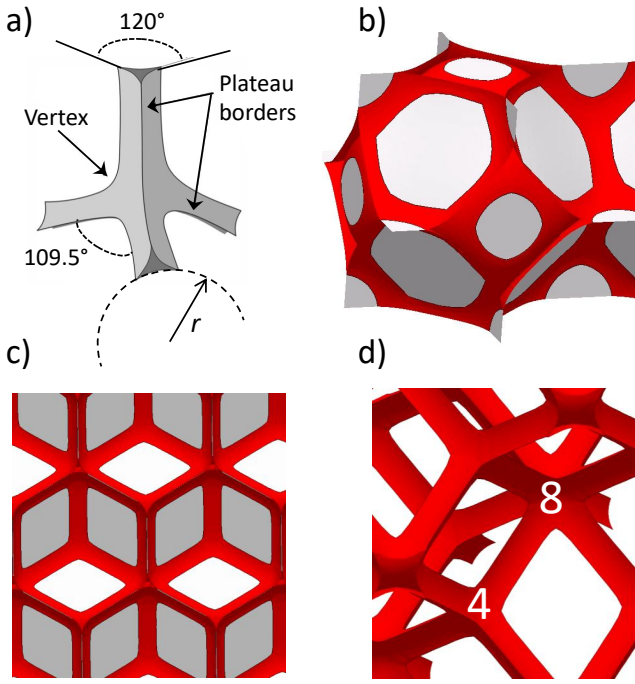


Fig. 1 a) Plateau borders in a dry foam, connected by 4 at a vertex. The dashed line illustrates the radius of curvature  $r$  of the Plateau border interfaces. The indicated angles are imposed by Plateau's laws<sup>1</sup>. b) Plateau borders and vertices, both highlighted in red, in the context of a monodisperse ordered foam with a body centered cubic (bcc) structure, simulated using the Surface Evolver software. c) A face centered cubic (fcc) structure where vertices connect either 4 or 8 Plateau borders. This is shown more clearly in d) where the soap films separating bubbles are not represented. For all the illustrations b) - d), we chose the same liquid fraction of 3%. In such dry foams, only bcc are stable. stable fcc foams exist at liquid fractions larger than 6% where they look similar to d), but with thicker Plateau borders whose cross-section varies along their axis.

$\rho \vec{g}$  will drive a liquid flux  $\vec{q}$  in such a system. This phenomenon is characterized by the macroscopic permeability  $k$ , defined as the ratio between the flux and the driving pressure gradient. At low Reynolds numbers these quantities follow Darcy's law<sup>11,12</sup>:

$$\vec{q} = \frac{k}{\mu} (\rho \vec{g} - \vec{\nabla} p) \quad (1)$$

$\mu$  is the liquid viscosity. As expected from dimensional arguments, the permeability varies as the square of a characteristic length scale of the structure, usually chosen as the diameter  $D$  of a sphere having the same volume as the bubbles. Dividing  $k$  by  $D^2$  yields a dimensionless permeability which enables a comparison of data obtained for different foams independently of the bubble size<sup>13</sup>.

Liquid foam permeability governs the drainage of foams under the effect of gravity. It has been investigated in previous experimental and theoretical studies that we briefly summarize in section 2. Analytical models taking into account the foam microstructure have first been established for dry foams where Plateau border are slender, with a uniform cross-section, as reviewed in<sup>14,15</sup>. Models of foam permeability for large liquid frac-

tions rely on empirical laws aiming to capture the variation with liquid fraction of the foam geometry<sup>16</sup>, determined in finite element simulations of the microstructure using the Surface Evolver software<sup>10</sup>.

Besides the foam geometry, the hydrodynamic boundary condition at the gas liquid interfaces has a major impact on permeability<sup>15,17</sup>. It depends on the ratio of surface and bulk viscous forces, measured by the Boussinesq number

$$Bo = \frac{\mu_s}{\mu R_b} \quad (2)$$

where  $\mu_s$  and  $\mu$  are the surface and bulk viscosities and  $R_b$  a characteristic length scale, usually chosen as the radius of curvature  $r$  of the Plateau borders, illustrated in Fig. 1a. Depending on chemical composition, the surfactant solutions covered gas liquid interfaces may behave approximately like a solid-like skin where zero velocity hydrodynamic boundary condition holds. This asymptotic limit corresponds to  $Bo \rightarrow \infty$  and such interfaces are called "rigid". The Plateau borders form in this case a "bottleneck" and dominate the flow resistance, at least in dry foams. Other surfactant solutions, give rise to approximately "mobile" interfaces which do not impose any constraint on the liquid velocity at the interface. In this case  $Bo \rightarrow 0$  assuming Plateau borders of constant cross-section encountered in dry foams, one expects a plug flow without dissipation. Here, the flow resistance of the foam is dominated by viscous dissipation in the vertices. Only semi-quantitative scaling models are so far available for this effect. The impact of the Boussinesq number on the flow resistance of a Plateau border has been modeled by previous studies and simulations<sup>17-19</sup> where pioneering predictions of the impact of interfacial adhesion on the flow resistance of a Plateau border of constant cross-section have been derived.

In our study, we combine experiments and simulations to study how foam permeability is affected by interfacial adhesion. To favor a quantitative comparison between experiments and models, we use the steady state inverse fluidized bed configuration, a configuration used in previous investigations<sup>13</sup> where the liquid fraction is approximately homogeneous and well controlled, in contrast to transient free or forced drainage experiments<sup>14</sup>. To gain even better control of the foam structure, we use ordered monodisperse foams. By changing the salt concentration in the injected liquid, we are able to tune the contact angle *in situ*. This angle was measured versus salt concentration using the same surfactants as in our present work in independent experiments that we have recently reported<sup>7</sup>. We simulate the same structures using the Surface Evolver Software, and we calculate the hydrodynamic resistance of Plateau border in the rigid interface case analytically, based on these realistic structures. This combination of well controlled experiments and simulations enables us to determine quantitatively the origin of the observed impact of adhesion on foam permeability.

## 2 Previous experiments and models

### 2.1 Osmotic and capillary pressures

In a column of foam floating on a liquid bath buoyancy forces push the bubbles upwards. The network of mechanical con-

tacts between neighboring bubbles gives rise to an osmotic pressure  $\Pi$ ,<sup>20</sup> whose gradient balances the effect of buoyancy under static equilibrium conditions. An empirical expression for the osmotic pressure has been derived from experimental data, Surface Evolver simulations and theoretical constraints:<sup>21</sup>

$$\Pi(\phi) = \frac{\kappa\gamma(\phi - \phi_c)^2}{R\sqrt{\phi}}. \quad (3)$$

$\gamma$  is the surface tension and  $R$  is the radius of a sphere having the same volume as the bubble.  $\phi_c$  is the largest liquid fractions a foam can contain without losing its solid-like mechanical response, for ordered monodisperse foams it is  $\phi_c = 0.26$ . The constant  $\kappa$  depends on the packing structure. In the case of face centered cubic ordered foams  $\kappa = 7.3$ .

The difference between the pressures in the gas and in the liquid is called capillary pressure  $\Pi_c$ . The following relation links it to the osmotic pressure<sup>22</sup>.

$$\Pi_c = \frac{\Pi}{1 - \phi} + 2\frac{\gamma}{R}. \quad (4)$$

## 2.2 Drainage

Transient foam drainage induced by gravity has been explored by many authors, as reviewed in<sup>14</sup>. Since permeability is a function of pore size and thus of foam liquid fraction, these phenomena are governed by non-linear differential equations. Inverted fluidized bed experiments probing the steady state flow resistance of a vertical foam column provide a more direct way to study the dependence of the permeability  $k$  on  $\phi$ , bubble size and interfacial physicochemistry.<sup>13</sup> Liquid is injected at a constant rate at the top of a vertical foam column floating on the same liquid, and the resulting foam liquid volume fraction is measured under stationary conditions. From this, the foam permeability can be deduced. In the following, we focus on the case of rigid interfaces since these are the ones that we have studied experimentally. From experimental studies of such monodisperse foams with liquid fractions in the range  $0.004 < \phi < 0.4$  an empirical expression of permeability versus liquid fraction has been deduced.

$$k(\phi) = \frac{\phi^2}{5000(1 - 2.15\phi + 1.37\phi^2)^2} R^2 \quad (5)$$

In the more restricted range of liquid fractions  $0.02 < \phi < 0.26$  that we have investigated experimentally, an optimal fit to the same previous experimental data yields an expression with a slightly different coefficient that we will use in the following.

$$k(\phi) = \frac{1.3\phi^2}{5000(1 - 2.15\phi + 1.37\phi^2)^2} R^2 \quad (6)$$

In the limit of small liquid fractions the variation of  $k$  with  $\phi$  predicted by Eq.5 converges to a power law. It can be explained by modeling the foam microstructure as an assembly of hydraulic resistances, representing the Plateau borders and vertices, respectively denoted  $R_p$  and  $R_v$ .  $R_p$  has been determined by solving Stoke's equation numerically<sup>18,19</sup> for flow in the geometry of a Plateau border (cf. Fig.1). Compared to  $R_p$ ,  $R_v$  is expected to be negligible in foams with rigid interfaces<sup>14</sup>.

In wet foams, the Plateau borders do not have a constant cross-section, the distinction between the part of the interfaces belonging to Plateau borders or vertices becomes ambiguous. To deal with this complexity in the case of rigid interfaces, an alternative approach has been proposed, based on an empirical model by Carman and Kozeny<sup>23</sup>, initially developed for solid porous materials. It assumes that the permeability is governed by the specific pore surface  $A_s$ , defined as the pore surface area in contact with the liquid per unit volume of the material. The permeability is predicted by this model as

$$k = \frac{\phi^3}{C_K A_s} \quad (7)$$

where the Kozeny constant  $C_K$  depends on pore geometry; for solid sphere packings it is equal to 5, similar values have been reported for other pore structures.<sup>24</sup> The variation of the specific foam surface  $A_s$  with liquid fraction has been determined using Surface Evolver simulations for foams with a bcc structure, and predictions of the permeability consistent with Eq 5 were obtained, in good agreement with experimental data for foams with repulsive bubble interactions (zero contact angle) and rigid interfaces<sup>25</sup>.

In recent years an alternative to the Carman Kozeny model has been developed to model the flow resistance of pores with arbitrary cross-sections that vary slowly along their length<sup>26</sup>. This latter work has to our knowledge not been used previously to model foam permeability. To present this approach, let us consider the intersection between a pore, aligned with the  $z$  axis of a Cartesian coordinate system, and a plane where  $z$  is constant. The two ends of the pore are located at  $z = 0$  and  $z = L_p$ . The  $z$  axis goes through the center of gravity of the cross-section. Its shape is characterized by the specific polar momentum  $I_p$  defined as follows

$$I_p = \iint_{A_p} (y^2 + z^2) dy dz. \quad (8)$$

For variations of the cross-section and flow rates slow enough for inertial forces in the liquid to be negligible, the model predicts the following flow resistance of a pore.<sup>26</sup>

$$R_p = \mu \int_0^{L_p} 16\pi^2 \frac{I_p}{A_p^4} dz \quad (9)$$

The integrand of this expression represents a local flow resistance per unit length, normalized by the liquid viscosity  $\mu$ . In the following we will consider a dimensionless total hydraulic flow resistance  $\tilde{R}_p$ .

$$\tilde{R}_p = R_p R^4 / \mu \quad (10)$$

The multiplication by  $R$  makes it independent of the bubble size. For a packing structure of given symmetry, such as fcc, this quantity is a function of the contact angle  $\theta$  and the liquid fraction  $\phi$ .

## 3 Methods and materials

### 3.1 Materials

For each experiment two surfactant solutions are prepared. The first one contains sodium dodecyl sulfate (SDS, purity > 98%,

Sigma Aldrich) dissolved in ultrapure water (Millipore). The concentration is 5.6g/L, which is twice the critical micellar concentration (CMC), the surface tension under these conditions is 36 mN/m. 0.2g/L dodecanol (purity > 97%, Fluka Chemika) is added, yielding a slightly decreased surface tension and a surface shear viscosity  $\mu_s$  in the range  $2 \cdot 10^{-7} < \mu_s < 2 \cdot 10^{-6} \text{ kg/s}^{27}$ . In the following, we will refer to this as the "salt free surfactant solution".

The second solution is obtained by adding to the first one NaCl salt (purity > 99%, Sigma Aldrich, used as received). Concentrations are varied as specified in section 4. At the largest concentrations, the salted solution is at the limit of stability at room temperature. It is stored in a syringe held in a container in which water circulates, at a temperature that can be stabilized in a range up to 40°C, using a thermostat (Lauda RM6).

We also prepare a mixture of nitrogen gas and perfluorohexane vapor (mol fraction: 0.04), using a device that we have described in a previous publication<sup>28</sup>. The addition of perfluorohexane inhibits foam coarsening<sup>29</sup>.

### 3.2 Experimental set-up

Fig. 2 shows our sample cell, it is a vertical transparent tube of square cross-section (7,5 mm x 7,5 mm), made of plexiglass. This cell is contained in a second vertical transparent tube, of a larger square cross-section. Between the two tubes, water whose temperature is controlled by a thermostat circulates (Lauda RM6, precision  $\pm 0.1$  °C.). All the experiments reported in this paper were performed at 22°C. Accurate temperature control is important because our solution containing salt precipitates at lower temperatures.

Initially, we fill the sample cell totally with the salt free solution. Then, a syringe pump (KD scientific 200 P) and a mass flow controller (Bronkhorst EL FLOW Select) respectively inject the same solution and the gas mixture specified in section 3.1 into a previously described microfluidic device<sup>30</sup>, via two valves labelled V3 and V4 on Fig. 2. We thus produce monodisperse bubbles with a diameter close to 600  $\mu\text{m}$  and inject them into the bottom of the sample cell, where they rise due to buoyancy and pile up beneath a horizontal polymer grid near the top of the cell. It opposes only a small resistance to liquid flow, but its mesh size is so small that bubbles cannot go through it. The bubbles that accumulate below the grid spontaneously form an ordered crystal-like packing, as previously reported<sup>21,31</sup>. It is face centered cubic or body centered cubic, depending on the liquid fraction<sup>1,21,32</sup>. Upon the injection of the salt free solution and gas into the sample cell via the microfluidic device, liquid must leave this cell, due to volume conservation. The excess liquid is transferred into a reservoir, via valve V2 and a tube attached to the cell near its bottom, shown on Fig. 2.

To measure accurately the amount of gas contained in the sample cell, we record the amount of liquid injected by the syringe pump via valve V3 into the microfluidic generator. At the same time, we weigh the reservoir to determine the amount of ejected liquid. Since the cell is initially totally filled with liquid, subtracting the injected and ejected liquid volumes yields the gas vol-

ume contained in the injected foam. The pressure to which the gas is subjected in our device is two orders of magnitude smaller than the atmospheric pressure; therefore, volume variations due to gas compressibility are insignificant for our purposes. To determine how accurately we are able to measure the gas volume, we have performed a control experiment where the salt free solution was replaced by pure water. In this case, the bubbles formed in the microfluidic generator coalesce immediately and instead of a foam column, a gas column appears in the sample cell. Its volume can be deduced from its height, precisely measured using camera CCD-2, and the cell cross-section. A comparison with the volume we deduce during the same experiment from the liquid volume conservation balance described above showed that this latter measurement procedure is accurate within  $\pm 0.05 \text{ mL}$ .

When the desired quantity of gas has been injected in the form of bubbles, we close the two valves V3 and V4 of the microfluidic device, and we open the valve V5 at the top of the sample cell through which the salted solution can be injected at a controlled flow rate. The temperature in the syringe containing this solution is stabilized at the same value as in the sample cell. We pump the salted solution into the sample cell until the injected volume reaches 10 times its total volume. We then stop the injection, close valve V5 and we let the foam equilibrate. At this point, the liquid in the sample cell is replaced by the salted solution, while all the bubbles that were injected remain in the cell. Their ordered packing structure is conserved.

We have tested a simplified procedure where only the salted solution is used right from the beginning, but in this case where the bubbles interactions are adhesive, the microfluidic generator no longer produces monodisperse bubbles.

To study the foam structure on the bubble scale, we illuminate the sample cell and observe the foam surface with a camera (labeled CCD3 on Fig.2) whose vertical position can be adjusted freely. An additional camera (CCD2) provides an overview of the foam column.

At this point, the sample is ready for structural observations and permeability measurements. We record images of the Kelvin (bcc) foam structure near the top of the sample where it is dry. The polyhedral bubble structure at the contact between such a monodisperse foam and a flat boundary has been studied in detail in the literature<sup>2</sup>. There is a hexagonal pattern of Plateau borders in contact with the wall, and from their edge length, we are able to deduce the bubble volume.

If no  $C_6F_{14}$  vapor were added to the gas injected in the microfluidic device, diffusive gas exchange among the bubbles in the sample cell would make the initially highly monodisperse bubbles more and more polydisperse on a timescale of minutes. This would strongly restrict the duration of our measurements, where the steady state conditions that we aim for are reached after a time which can last much longer. The addition of  $C_6F_{14}$  vapor to the gas inhibits this coarsening, due to a well known osmotic effect<sup>29</sup> so that a highly monodisperse bubble size distribution persists over a timescale of several hours. We check this using camera CCD3.

Before starting a permeability measurement, we open the valve labeled V1 on the side of the sample cell, shown in Fig. 2. It

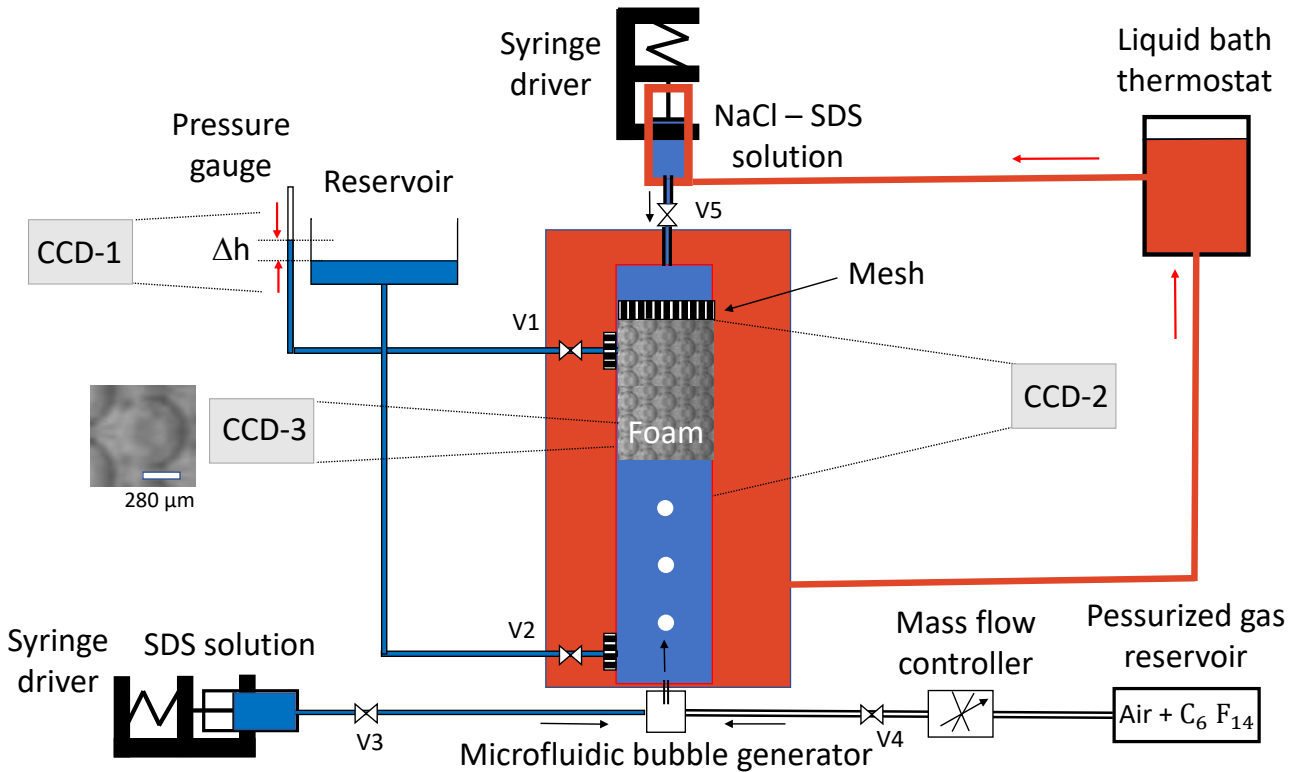


Fig. 2 Set-up used in our experiments. A controlled mixture of air and  $C_6F_{14}$  vapor is prepared in a pressurized gas reservoir. Together with a salt free surfactant solution specified in section 3.1, it is injected into a microfluidic bubble generator, located near the bottom of the set-up. The foam it produces is injected into a transparent sample cell of square cross-section previously filled with the salt free solution. This cell is inserted into a second, transparent cell of a larger cross-section. Water (shown in red) circulates between the two, its temperature is controlled by a liquid bath thermostat. A second syringe pump can be used to inject a solution containing salt into the top of the sample cell and thus modify the composition of the liquid it contains by perfusion. The foam column is observed as a whole using the camera labelled CCD-2. The foam's microstructure is observed by camera CCD-3. The liquid injection at the column's top induces a pressure difference  $\Delta P$  revealed by the liquid levels in the transparent tube used as a pressure gauge and in the reservoir. These two levels are observed by camera CCD-1. 5 valves, labelled V1 - V5, are operated as described in the text.

connects the fluid in the foam via a rigid tube to a vertical glass capillary that we use as a pressure gauge (cf. Fig 2). The entrance of this valve is covered by a polymer mesh so that bubbles cannot enter the tube. Yet another camera (CCD-1) monitors simultaneously the liquid level in the pressure gauge and in the reservoir. Under static equilibrium conditions, there is a slight difference between these levels, denoted  $\Delta h$ , due to the capillary rise in the gauge. This offset is recorded and subtracted from all subsequent measurements of  $\Delta h$ .

We then start injecting the salted solution at the top of the sample cell at a constant, controlled rate. The solution flows through the sample and raises its liquid fraction, depending on flow rate, as demonstrated in previous experiments using foams without adhesive forces<sup>13</sup>. The viscous friction upon this flow induces a pressure difference along the foam, which exists in addition to the hydrostatic pressure. This flow induced pressure can be deduced from the liquid level difference between the pressure gauge and the reservoir  $\Delta P = \rho g \Delta h$ .

We also measure the intensity of light horizontally transmitted through the foam column using a light source of homogeneous

intensity and camera CCD-2, illustrated on figure 3. This transmission is correlated to the local liquid fraction.

### 3.3 Light transmission measurements

We study the liquid fraction in our foam samples as a function of the distance  $z$  from the bottom of the foam sample by measuring the intensity of light horizontally transmitted through the foam as a function of  $z$ . This intensity, expressed as a gray level on the images taken by camera CCD-2 (cf. Fig. 2), is normalized by the intensity recorded in the absence of foam, to eliminate the effect of residual illumination heterogeneity. The resulting transmission coefficient is called  $\beta$ . The thicker the Plateau borders and vertices, the more this light is scattered by gas liquid interfaces, reducing the transmitted intensity. This effect is the basis of diffuse transmission spectroscopy, a technique often used to characterize foam samples, but the geometry of our sample cell and the relatively weak scattering for dry foam make it difficult to develop a theory of diffuse light transmission in our case. Instead, we use an experimental approach. For a fully drained foam column in static equilibrium, previous theories and experiments have estab-

lished the dependence of liquid fraction on height, depending on bubble radius and surface tension<sup>33</sup>. Relating these results to our transmission measurements for fully drained foams provides an empiric calibration curve, relating  $\beta$  to the local liquid fraction.

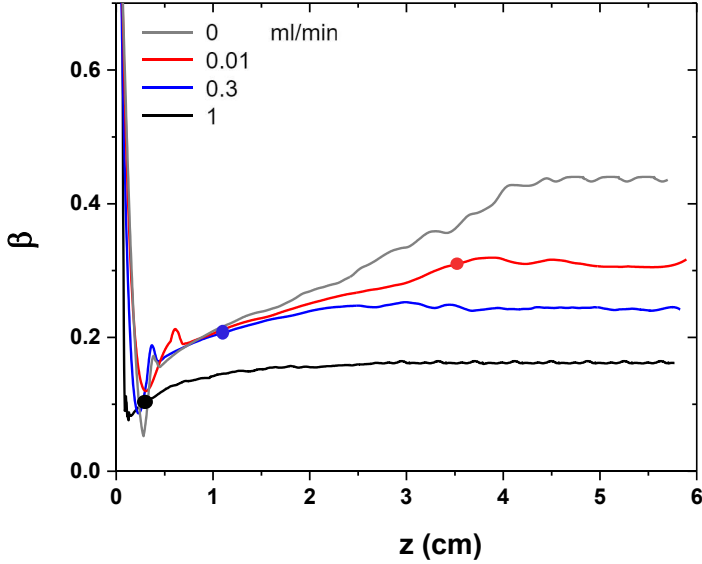


Fig. 3 Normalized light intensity transmitted horizontally through foams versus the height  $z$  above the bottom of the foam. The data were measured under steady state conditions for different liquid injection rates, as indicated. The foaming liquid did not contain any salt. For each flow rate  $\beta$  increases and finally reaches a plateau. The filled circles on each curve indicate the height where, according to the theory illustrated in Fig 6, the plateau should begin, in approximate agreement with the experimental data.

In view of this, Fig.3 indicates that under stationary injection conditions, the liquid fraction distribution along the foam is independent of height, except for a transition region close to its bottom.

### 3.4 Permeability and liquid volume fraction measurements

To determine how permeability depends on liquid fraction, the head loss in a foam column with a well defined constant liquid fraction must be detected. Measurements of the total head loss along a single foam sample do not fulfill this requirement, due to the variation of the liquid fraction near the bottom of the foam evidenced in section 3.3. To resolve this difficulty we perform for each salt concentration and injection flow rate two independent experiments with foam samples of different lengths,  $L_1$  and  $L_2$ , with  $L_2 \gg L_1$ .  $L_1$  is chosen large enough so that in the longer sample, the liquid fraction remains constant for  $z > L_1$ . In the part of the longer sample where  $0 < z < L_1$  the viscous, buoyancy and capillary forces and liquid fraction profile are identical to those in the shorter foam, for the same height  $z$  above the frontier where the foam meets the liquid below. Therefore, the head losses in the region  $0 < z < L_1$  are also the same in the two cases. We determine the head loss contribution  $\Delta P_{\Delta L}$  in the longer sample, due to the flow in the region  $L_1 < z < L_2$ , by subtracting from the total head loss  $\Delta P_2$  measured for the longer sample the one for

the shorter one  $\Delta P_1$ . For both samples, the total gas volumes are determined using the procedure presented in section 3.2. Dividing the differences of these volumes by  $\Delta L$  times the sample cross-section yields the gas volume fraction in the region  $L_1 < z < L_2$  of the longer sample. From this we deduce the liquid volume fraction  $\phi$ .

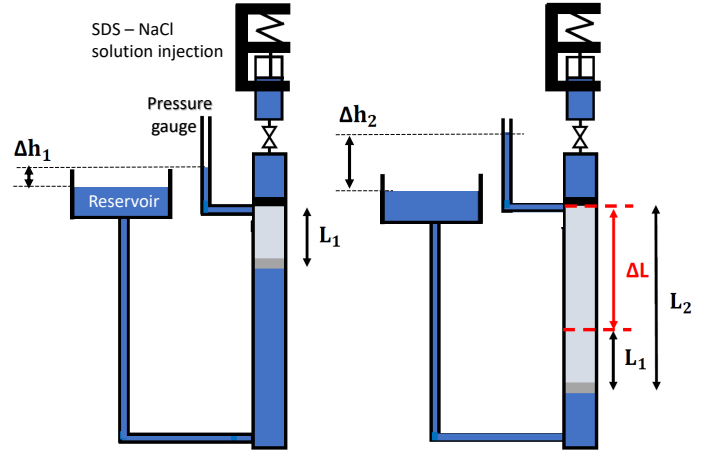


Fig. 4 Schematic representation of two foam columns of different lengths,  $L_1$  and  $L_2$ , studied successively in the experimental setup shown in Fig. 1. Liquid is injected at the at the same rate in both cases. At a given height  $z$  above the bottom of the foam sample, the foam structures, liquid fractions and flow resistances in both foams are the same for  $0 < z < L_1$ . Therefore, the contribution to the head loss in the longer foam, due to its part where  $L_1 < L_2$  is obtained by subtracting from the total head loss of the longer foam sample  $\Delta P_2 = \rho g \Delta h_2$  the head loss of the shorter one  $\Delta P_1 = \rho g \Delta h_1$ .

Finally, the foam permeability is deduced from the driving pressure gradient  $\Delta P_{\Delta L} / \Delta L$ , the liquid flux  $q$  and the liquid viscosity  $\mu$ :

$$k = \frac{q \mu \Delta L}{\Delta P_{\Delta L}} \quad (11)$$

### 3.5 Simulation of the foam structure using the Surface Evolver

We model the equilibrium microstructure of ordered foams using the Surface Evolver Software<sup>10</sup>. Such simulations are based on the crystallographic unit cell of a foam structure with periodic boundary conditions. For face centered cubic (fcc) or body centered cubic (bcc) foam we construct the unit cells starting respectively from a rhombic dodecahedron or a pentagonal dodecahedron. The edges of these polyhedra are decorated with Plateau borders whose cross-section is chosen depending on the desired liquid volume fraction. They are represented as an assembly of triangular flat finite elements, called facets. The surface tension is set to 1 on facets that represent contact films separating the bubble from its neighbor, and to 1/2 for all the other interfaces. We do not use realistic values because the results of our simulations are finally scaled and presented in dimensionless form. Using a conjugate gradient algorithm built into the Surface Evolver software, the finite elements are then iteratively modified and refined to achieve convergence to a structure of minimal surface area, but with the given liquid volume fraction and boundary conditions. In



the case of a contact angle zero, we finally optimize the obtained structure by switching to quadratic finite elements. This allows a better representation near the contact lines where two curved bubble interfaces meet tangentially. There is no benefit of using quadratic elements in the case of non-zero contact angles where the slope of the interfaces changes abruptly at the contact line. We check the convergence of the simulation by monitoring not only the energy of the structure, but also the contact area, which is much more sensitive to deviations of the mesh from the ideally converged structure.

To take an adhesive energy giving rise to a contact angle  $\theta$  into account in these simulations, we consider a force balance near the contact line where two liquid interfaces, belonging to neighboring bubbles, meet, at an angle  $2\theta$ . The factor two in this expression is due to a convention used in the literature. Let us call the total tension in the film  $\gamma_f$ . In equilibrium we obtain

$$\gamma_f = 2\gamma\cos\theta. \quad (12)$$

This relation provides the tension of the facets in the contact film that will yield the desired contact angle. A similar procedure was previously used to model adhesive 2D foams<sup>34,35</sup>.

### 3.6 Model of the flow resistance in Plateau borders based a realistic microstructure

We have simulated the foam microstructure, as described in section 3.5, depending on liquid fraction and contact angle and we identify the centers of vertices. Every Plateau border in an fcc foam connects an 8-fold vertex to a 4-fold vertex (cf. Fig 1. In a bcc structure, it connects two 4-fold vertices. For a given foam structure and liquid fraction, we focus on a single Plateau border chosen at random. By symmetry, all Plateau borders have the same length and shape in fcc and bcc foams. We call the two vertex centers at the opposite ends  $C_1$  and  $C_2$ . To characterize the size of the vertices, we determine numerically the radii of the largest spheres that can be constructed around  $C_1$  and  $C_2$  without touching any of the neighboring bubble interfaces. The respective radii are called  $R_4$  in the case of four-fold vertices where 4 Plateau borders and 3 bubbles meet and  $R_8$  for 8-fold vertices where 8 Plateau borders and 4 bubbles meet. To assess the distribution of the liquid among the vertices and the Plateau borders depending on contact angles, we note that per fcc unit cell, there are 6 eightfold vertices and 8 4-fold ones, shared respectively among 4 and 3 neighboring unit cells. An fcc unit cell has 24 edges (Plateau borders) which are each shared among 3 neighboring unit cells. We determine the volumes of the spheres of radii  $R_4$  and  $R_8$ . In view of their numbers and their sharing, we obtain the liquid volume per unit cell located in 4-fold and 8-fold vertices, respectively as  $(6/4)4\pi R_8^3/3$  and  $(8/3)4\pi R_4^3/3$ . To determine the liquid volume in the unit cell located in Plateau borders, we multiply the unit cell volume by the liquid fraction and subtract from this  $(6/4)4\pi R_8^3/3 + (8/3)4\pi R_4^3/3$ .

To analyze the Plateau border shape, we introduce a Cartesian frame of reference with coordinates  $x_1, x_2, x_3$  whose origin coincides with  $C_1$  and whose  $x_3$  axis is aligned with a line linking  $C_1$  to  $C_2$ . We collect the finite element mesh points up to a distance

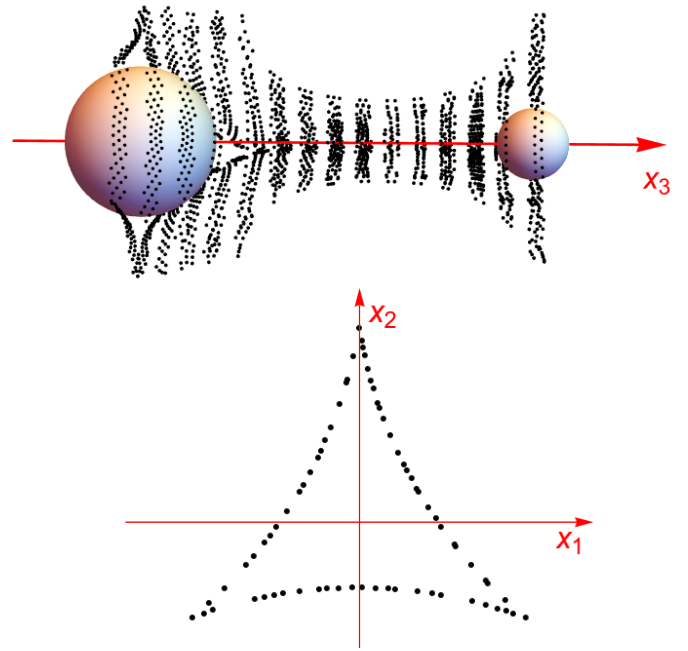


Fig. 5 The illustration on the top shows points of the finite element mesh of a Surface Evolver simulation. They cover the interfaces of a Plateau border in a typical adhesive fcc foam with a liquid volume fraction of 0.05 and a contact angle of  $10^\circ$ . Only a selection of the points is shown, located in regularly spaced "slices" which are perpendicular to the Plateau border axis of symmetry  $x_3$ . This axis links the centers of neighboring foam vertices, of order 8 on the left and of order 4 on the right. These centers are referred to in the text respectively as  $C_4$  and  $C_8$ . The two spheres are centered on  $C_4$  and  $C_8$ , their radius the largest possible ones, respecting the criterion that the spheres must not touch the simulated finite element mesh points on the gas liquid interfaces. The lower illustration is an enlarged view along the  $x_3$  axis of a slice at the middle of the Plateau border. The displayed points are all located in the same plane; they are determined by an interpolation procedure explained in the text.

from the  $x_3$  axis slightly larger than the radius of the biggest of the two vertices around the  $x_3$  axis. Then we choose a set of regularly spaced planes  $P_i$  which are orthogonal to the  $x_3$  axis. We label them by an index  $i$ . For each of them, we select among the vertices those whose distance from the planes is smaller than 3 times the average distance between neighboring vertices. A typical set of such "slices" of the Plateau border is shown in figure 5. We introduce cylindrical coordinates and identify the angle with respect to the  $x_1$  axis for every vertex near a given plane  $P_i$ . We identify vertices with neighboring angles, connect them by a line and record its point of intersection with the plane  $P_i$ . On each plane  $P_i$ , we obtain a set of intersection points that we connect to construct an optimized estimate of the Plateau border intersection with the plane. A typical result is illustrated in Fig. 5. Using these simulation results and Eq. 8, we determine for every plane an optimized contour of the Plateau border cross section. From this we deduce the polar moment  $I_p$  and the local contribution to the flow resistance. Finally, the total flow resistance of the Plateau border is obtained using a numerical integration along the  $x_3$  axis using Eq. 9.

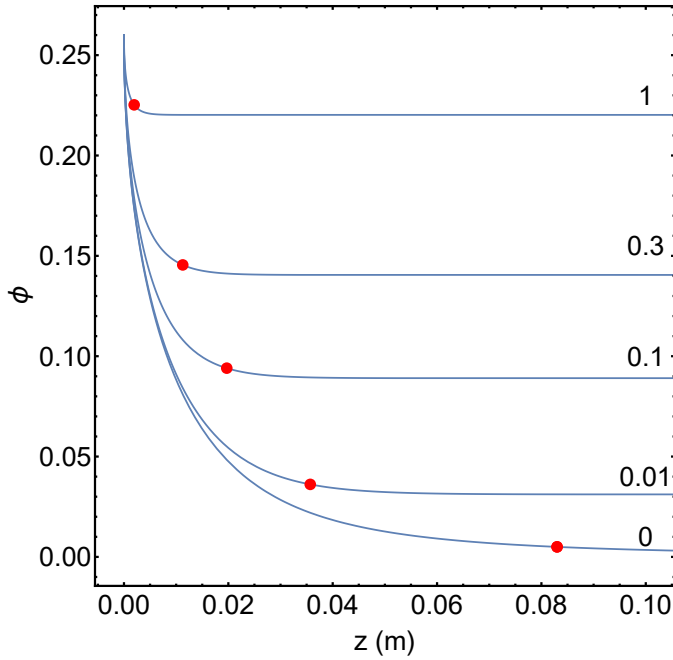


Fig. 6 Liquid fraction versus height above the bottom of the foam, for liquid injection rates specified above each curve in ml/min. The curves are predicted by Eq.14, assuming repulsive bubble interactions, and using the surface tension and viscosity values of the salt free surfactant solution presented in section 3.1. The bubble radius is  $R = 600\mu\text{m}$ . For each injection rate,  $\phi$  decreases monotonously towards an asymptotic value. The red points indicate for each injection rate the minimum height above which the difference between  $\phi$  and its asymptotic value falls below 0.005.

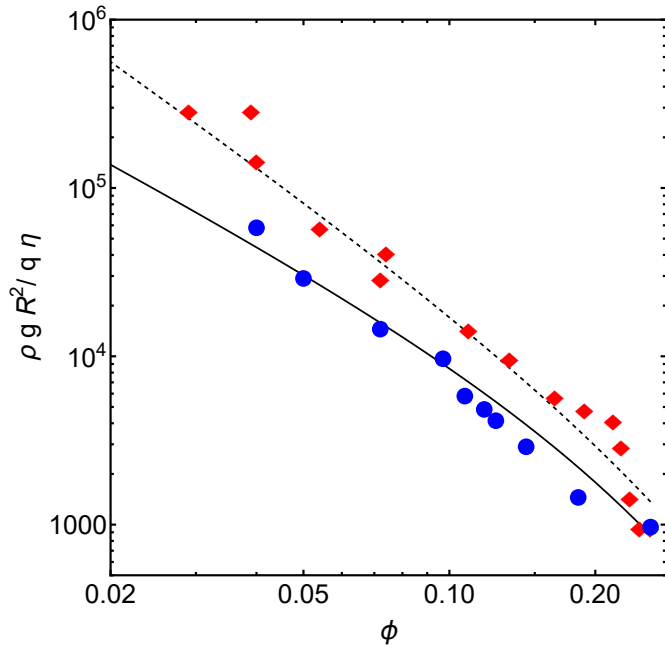


Fig. 7 Relation between the Plateau liquid fraction defined in the text and the physical characteristics of the foam, as predicted by Eq. 15. The dashed and full lines respectively correspond to mobile and rigid interfaces, the red diamonds and blue disks represent our experimental data.

## 4 Experimental results and discussion

### 4.1 Vertical liquid fraction profile depending on injected flux

The foams that we investigate are all monodisperse and ordered, with the same bubble size, the only parameter that distinguishes the local structures is the liquid fraction and the contact angle. In the case of repulsive interactions (contact angle zero) without liquid injection, the decrease of the liquid fraction with height in static equilibrium is well known from previous experiments and theory. Fig. 3 shows that this decrease of liquid fraction corresponds to a monotonous increase of the normalized light transmission coefficient  $\beta$ . Thus, in the presence of liquid injection, regions of constant  $\beta$  correspond to regions of constant liquid fraction, and this enables us to determine their extent. The data on Fig. 3 show that it expands with increasing flow rate.

To model the liquid fraction profile as a function of flow rate, we consider a balance of the forces acting on the bubbles in a horizontal slice of foam of thickness  $\Delta z$ .

$$\frac{d\Pi(\phi)}{dz} - \rho g(1 - \phi) - \frac{q\mu}{k(\phi)} = 0 \quad (13)$$

The first term describes capillary forces, represented in terms of the osmotic pressure, the second term buoyancy, the third term viscous friction induced by a liquid flux  $q$ , via Darcy's law Eq.1. We separate the variables  $\phi$  and  $z$  in 13 and obtain

$$z(\phi) - z(\phi_c) = \int_{\phi_c}^{\phi} \frac{\frac{d\Pi}{d\phi} d\phi}{\rho g(1 - \phi) - \frac{q\mu}{R^2 k(\phi)}}. \quad (14)$$

We predict the variation of liquid fraction  $\phi$  with height by integrating Eq. 13 numerically using the expression of  $k(\phi)$  Eq.6. In previous work, a more complex numeric scheme was used to predict the liquid fraction profile from a dynamic pressure balance<sup>36</sup>. An analytic integration of 14 in the special case  $q = 0$  has been reported by Maestro *et al.*<sup>33</sup>, in full agreement with our results shown in Fig.6. This figure shows that with increasing altitude  $z$ ,  $\phi$  converges to a constant value, depending on the imposed flux  $q$ . The point of each curve where the asymptotic liquid fraction is reached within 0.05 is marked by red filled circles, this indicates the predicted beginning of the plateau. This may be compared to the measured light transmission profiles for the same flow rates, shown on figure 3 where the predicted onset of the plateau is also indicated by filled circles, in approximate agreement with the data. For the flow rate zero, we see that the light transmission saturates at a height much smaller than the prediction on figure 6. This is because below liquid fractions of the order of 0.01, the Plateau borders become so thin that any further decrease no longer affects the transmission significantly. The light transmission in this regime is limited by the reflectivity of the soap films which depends on liquid fraction only very weakly. In other words, the liquid fraction where, for  $q = 0$ , the asymptotic liquid fraction of zero is reached is so small that its impact on light transmission is too small to be resolved in our experiment.

The plateau of the liquid fraction versus height curves in Fig. 6 at non-zero flow rates is reached when the denominator of the integrand in Eq.14 goes to zero, which means physically that buoy-



ancy and viscous friction reach a balance. This condition may be written as

$$\frac{q\mu}{\rho g} = (1 - \phi)k(\phi). \quad (15)$$

figure 7 shows that this relation is indeed in good agreement with our experimental data. Eq. 15 has been used previously to deduce the permeability from liquid fraction measurements in an inverted fluidized bed, without measuring the head loss in the foam directly<sup>13</sup> as we do. This reduces the complexity of the experiment, but Eq. 14 shows that Eq.15 is strictly valid only if the osmotic pressure gradient in the probed region of the sample is indeed negligible. This can be checked by comparing permeabilities deduced using either 15 or a direct head loss measurement for a given flow rate.

## 5 Impact of interfacial adhesion on permeability

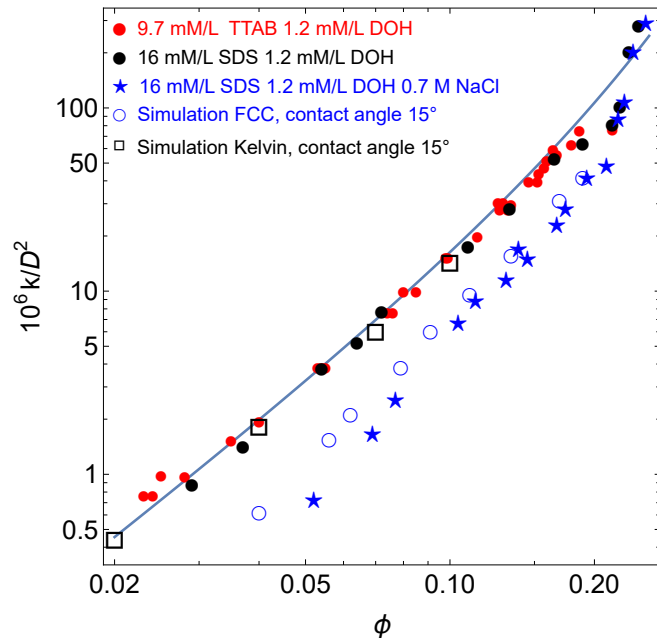


Fig. 8 Permeability of monodisperse foam scaled by the square of the bubble diameter  $D$  versus liquid volume fraction. The disk symbols represent data for foams with rigid interfaces: the red ones were obtained by Lorenceau *et al*<sup>17</sup> for foams with a bubble diameter  $D = 200\mu$  and the ionic surfactant TTAB. The black disks represent our data where the bubble diameter is  $D = 600\mu$  with the ionic surfactant SDS. In both cases, the co surfactant dodecanol (DOH) was added. Green stars represent our results where NaCl was added to induce attractive interactions, with a contact angle of  $15^\circ$ . Open symbols are predictions for the permeability in the presence of attraction, derived from Surface Evolver simulations assuming a contact angle of  $15^\circ$ , for either a face centered cubic or a Kelvin (body centered cubic) bubble packing structure, as described in the text.

Fig. 8 gives an overview of the permeability we have measured for foams containing the salt free solution SDS-DOH surfactant solution, presenting rigid interfacial behavior (cf.section 3.1. With increasing liquid fraction, the Plateau border cross-section increases. This reduces the viscous resistance so that the permeability increases, as indeed observed. Our data are in good agreement with previous results obtained by Lorenceau *et al*<sup>17</sup>

for similar monodisperse foams with repulsive interactions and rigid interfaces, as well as with the empirical law Eq.6. Fig. 8 also shows our measurements obtained for foaming solutions to which 0.7 M/L of NaCl was added, for the same bubble size and packing structure as in the salt-free case. For these solutions, we have shown previously that there is strong adhesion, resulting in a contact angle of  $15^\circ$ <sup>7</sup>. Fig. 8 shows that at liquid fractions up to 0.2, this adhesion reduces the permeability by more than a factor of two. Only at higher liquid fractions this effect disappears.

To our knowledge, the only previous investigations of the impact of the contact angle on foam permeability are simulations of flow in individual Plateau borders of uniform cross-section<sup>18,19</sup>. Dry foams are often modelled as networks of such building blocks<sup>1</sup>. The macroscopic flow resistance of a network of identical elementary resistances (in our case: Plateau borders) scales as the value of this elementary resistance. One would therefore expect that in our experiment, an increase of the contact angle for a fixed bubble size and liquid fraction yields a variation of the permeability proportional to that of individual Plateau borders of uniform cross-section of fixed cross section area. Their hydraulic resistance has been investigated in previous numerical simulations; results are shown on Fig. 9 depending on contact angle and Boussinesq number  $Bo$ .

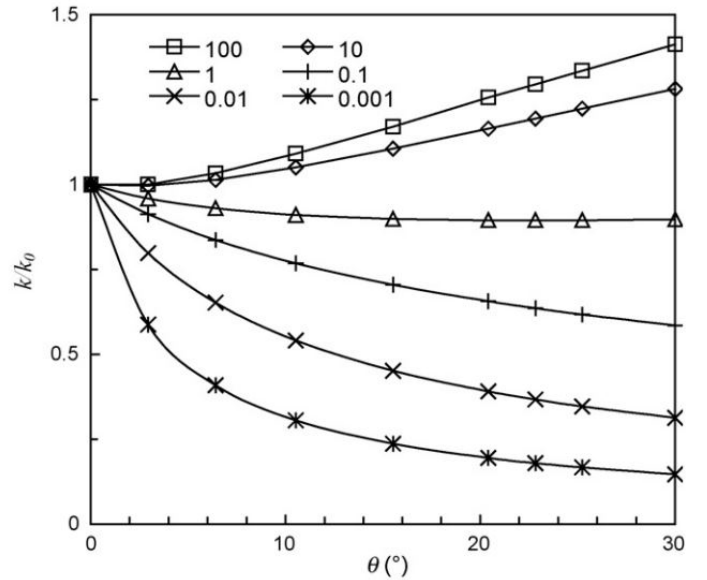


Fig. 9 Permeability of a single Plateau border of uniform cross-section, versus contact angle, obtained in COMSOL simulations<sup>18</sup>. The curves decorated by symbols correspond to different values of the Boussinesq number  $Bo$ , as indicated. The data are normalized by the permeability  $k_0$ , obtained for a contact angle zero.

Following this argument and in view of Fig. 9, a reduction of the permeability by a factor of two induced by raising the contact angle from  $0^\circ$  to  $15^\circ$  would be expected if the Boussinesq number were of the order of 0.01. In this estimate, we do not take into account the variation of the Plateau border cross section area with contact angle which remains small for a contact angle  $\theta = 15^\circ$ . The radius  $R = 300\mu\text{m}$  of the sphere having the same volume

as the bubbles is an upper bound for the curvatures of Plateau borders up to the largest investigated liquid fractions. In view of the surface and bulk viscosities specified in section 3.1 and Eq 2, this implies  $Bo \gtrsim 1$ . We conclude that a foam with adhesive interactions does not behave as an assembly of Plateau borders whose cross-section is invariant along their length, at liquid fractions  $0.06 < \phi < 0.20$ .

To find out why the permeability decreases with decreasing liquid fraction, we have simulated the microstructure of face centered cubic and body centered cubic foams, using the Surface Evolver software, for repulsive as well as attraction bubble interactions with a contact angle of  $15^\circ$  (cf. section 3.5). As a first

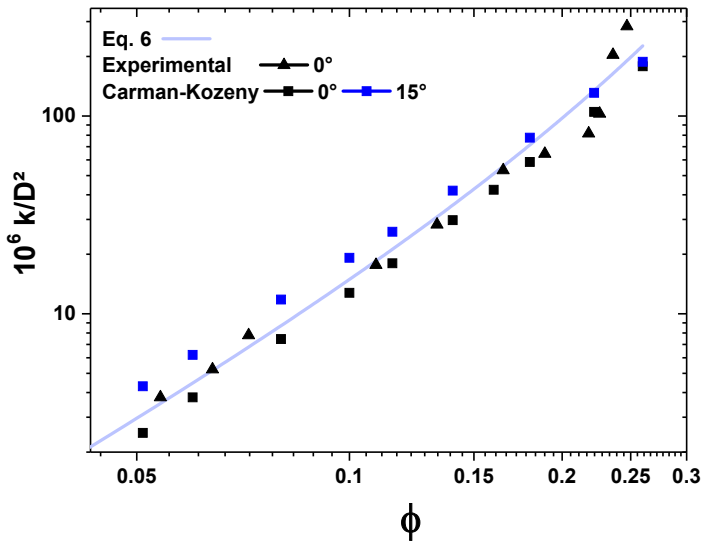


Fig. 10 Dimensionless permeability as a function of liquid volume fraction for face centered cubic foams. We compare our experimental results, the empirical relation Eq 6 to a prediction based on the Carman Kozeny relation Eq.7 for two different contact angles, as indicated.

step, we have used our Surface Evolver simulations, to determine the dependence of the specific interfacial surface  $A_s$  of face centered cubic foams (cf. section 2.2) on contact angle  $\theta$  and liquid fraction  $\phi$ . The Carman Kozeny Equation 7 predicts a direct link between the permeability and  $A_s$ , and Fig. 13 shows that for a contact angle of  $0^\circ$ , this prediction using our simulation results is in good agreement with our experimental measurements. The same good agreement has been reported previously<sup>25</sup>.

For a contact angle of  $15^\circ$ , the simulated specific interfacial surface is slightly smaller than for  $0^\circ$ . Since according to the Carman Kozeny equation  $k \propto 1/A_s$ , the predicted permeability is larger than for  $\theta = 0^\circ$ , as illustrated on Fig. 13. This is incompatible with our experimental data. Therefore, the Koseny constant  $C_K$  does not have a robust value, it varies strongly as a function of the contact angle. Since no theory is available for this, the Carman Koseny model cannot explain the origin of the impact of adhesion on foam permeability.

To gain more insight, we revisit the representation of a foam with rigid interfaces as a network of hydraulic resistances, representing the Plateau borders. In the case of an ordered foam of fcc

structure, all the Plateau borders are by symmetry instances of the same "building block". Our simulations of its shape, illustrated on figure 5, show that in the range of liquid fractions we have investigated in the simulations, the cross-section of a Plateau border varies considerably along its axis. Even small variations are expected to have a major effect on permeability, since according to Eq.9 the flow resistance scales as the fourth power of a typical lateral extent. To model the flow resistance accurately, we extract from the Surface Evolver simulations the shape of a Plateau border along an axis, called  $x_3$ , linking two neighboring vertex centers whose distance is denoted  $L_p$ . For a succession of "slices" across the structure, we calculate the polar moment of the cross-section, and determine the local flow resistance, depending on the coordinate  $x_3$  along the Plateau border (cf. section 2.2). To make this quantity dimensionless, we multiply it by  $R^4$ .

The calculated local flow resistance data are shown on Fig 11 for contact angles of  $0^\circ$  and  $15^\circ$  and for several liquid fractions. The permeabilities increase strongly with liquid fraction for a given contact angle. To make it easier to compare their shapes, we first plot the data for a liquid fraction of 0.05, for the two contact angles  $0^\circ$  and  $15^\circ$ . We add to this plot the data obtained for other liquid fractions, between 0.05 and 0.15. In each case, we multiply the local flow resistance by a scale factor called  $p(\phi, \theta)$ , chosen such that the maximum of the flow resistance coincides with the one obtained for  $\phi = 0.05$ . Figure 11 shows that this construction leads to a good approximation for each contact angle to a collapse of the local flow resistance data on a master plot. This shows that in the range of investigated liquid fractions 0.04 - 0.17, the flow resistance varies similarly along the Plateau border; it is always strongly concentrated near its middle, which forms a "bottleneck". We note that the maximum of the flow resistance is not located exactly in the middle of the Plateau border, at  $x_3 = 0.5L_p$ , it is closer to the 4-fold vertex than it is to the 8-fold vertex. This asymmetry is indeed expected, since the 8-fold vertex is much larger than the four-fold one, as can be seen on figure 5.

On figure 12 we plot the scale factors that were used to obtain the master plot fig. 11 versus the inverse of the capillary pressure obtained in the simulations, made dimensionless by multiplying it by  $R/\gamma$ . In the limit of dry foams, this calculation yields the radius of curvature of the Plateau borders. A dimensional argument suggests that  $I_p R^4/A^4$  should scale as the fourth power of this characteristic length. Remarkably, figure 12 shows that this scaling holds indeed, and for a range of liquid fraction extending to wet foams. This means that the variation of flow resistance with liquid fraction can be predicted if the variation of capillary pressure with liquid fraction is known. A predictive model for this has recently been presented<sup>7</sup>.

Fig.11 shows that that maximum of the flow resistance is not exactly reached in the middle of the Plateau border in the case of fcc foams. This is explained by the different structures and sizes of vertices located at the opposite ends, illustrated on Fig . The 8-fold vertex at  $x_3 = 0$  is much larger than the 4-fold vertex at  $x_3 = L_p$ . At the connection with the vertex at  $x_3 = 0$ , the Plateau border is much wider than at  $x_3 = L_p$  and this asymmetry shifts the position of the maximum away from the midpoint. This effect

increases with liquid fraction.

From the dimensionless local flow resistance data shown on Fig. 11, the total dimensionless flow resistance of a Plateau border  $\bar{R}_p$  is obtained by integrating numerically over the entire length of the Plateau border, from  $x_3 = 0$  up to  $x_3 = L_p$ . In wet foams, it is hard to define rigorously the coordinate  $x_3$  where the vertex ends and where a Plateau border begins, in view of the complex shapes of these structures. However, in view of figure 11, this ambiguity does not have a significant impact on the total flow resistance, which is strongly dominated by the bottleneck near the middle of the Plateau border.

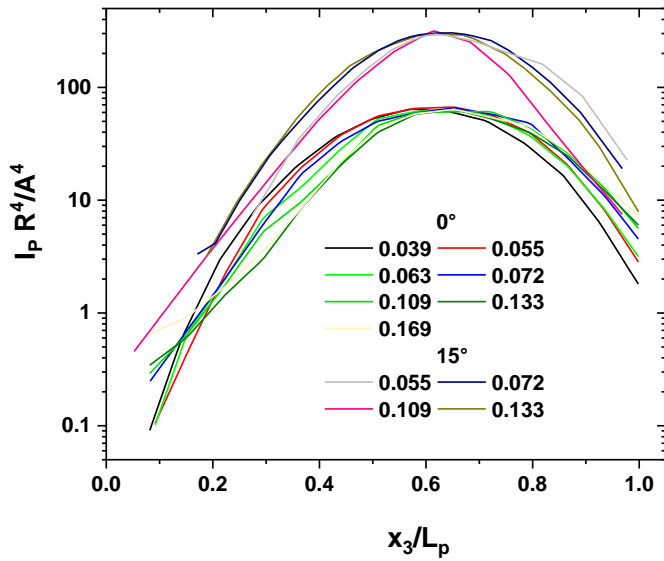


Fig. 11 The dimensionless flow resistance per unit length of a Plateau border, scaled by the constant  $16\pi^2\mu$ , is plotted as a function of the distance along the  $x_3$  axis, connecting an 8-fold vertex to a 4-fold vertex, illustrated in Fig 5. Data are shown for two contact angles,  $0^\circ$  and  $15^\circ$ , as indicated. For each contact angle, the data are scaled so that the maximal flow resistance coincides with the one obtained for a liquid fraction  $\phi = 0.055$ . The dependence of the scale factor  $p$  on capillary pressure is shown in Fig.12 for both contact angle values.

If foam with rigid interfaces can indeed be modeled as a network of hydraulic Plateau border resistances, its macroscopic permeability should vary with liquid fraction in proportion with  $1/\bar{R}_p$ . To test this prediction in the case of a contact angle  $0^\circ$  we choose the experimentally measured permeability at  $\phi = 0.09$ , denoted as  $k(0.09)$ , as a reference value and we predict  $k(\phi)$  for all other liquid fractions using the simple scaling

$$k(\phi) = k(0.09)\bar{R}_p(0.09)/\bar{R}_p(\phi) \quad (16)$$

Figure 13 compares this prediction to our experimental data for foams with a contact angle  $0^\circ$ . The agreement is very good, except for the largest investigated liquid fraction 0.2. Here, the Plateau borders become very wide, the flow resistance of the vertices may no longer be negligible even for rigid interfaces. For the driest investigated foams, the agreement between measured and predicted permeabilities is very good. This is remarkable since the simulations used for Fig. 13 assume an fcc packing structure.

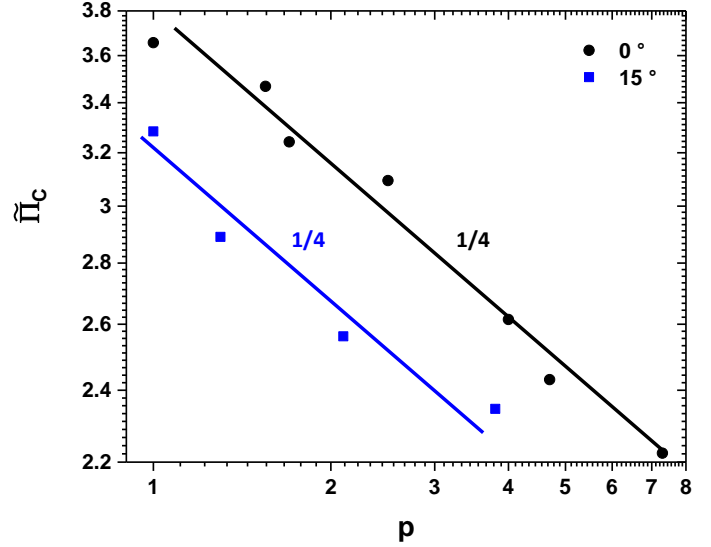


Fig. 12 Inverse of the capillary pressure as a function of the scale factor  $p$  used to construct the master plot in figure 11.

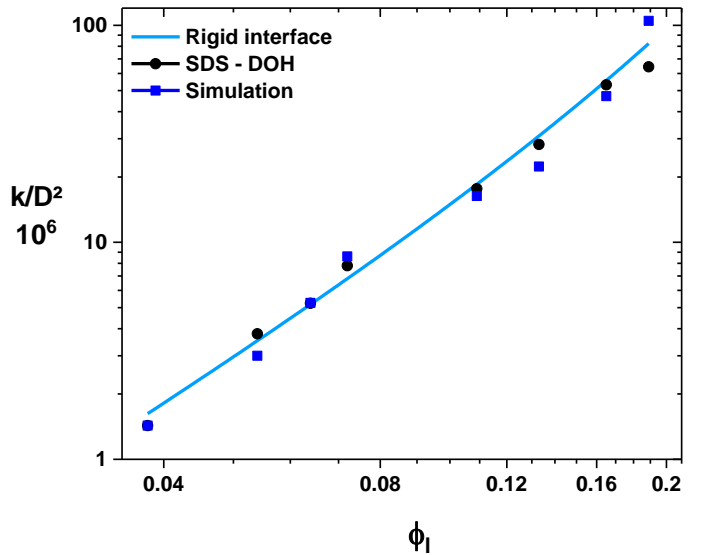


Fig. 13 Dimensionless permeability versus liquid volume fraction for ordered foams with rigid interfaces. The full line illustrates the empirical relation Eq. 6, in agreement with the experimental data points shown in black. Predictions of the evolution of the permeability with liquid fraction deduced from our Surface Evolver simulations using Eq.16 are in good agreement with this.

Experiments with foams under static equilibrium conditions have evidenced a transition from a fcc to a bcc packing fraction in the range  $0.05 < \phi < 0.08$ , close to the lowest liquid fractions we have investigated. However, we observe indeed that even at the lowest investigated injection flow rates, yielding a liquid fraction close to 0.04, the characteristic patterns of Kelvin foam cannot be seen at the sample surface.

Having validated our model based on a simulated realistic foam structure in the case of repulsive interactions, we now turn to the case of adhesive bubble interactions. By integrating the simu-

lation data on Fig. 11 along the Plateau border we obtain the total dimensionless flow resistances  $\bar{R}_p(\phi, \theta)$  for contact angles of  $\theta = 15^\circ$  and  $0^\circ$ , depending on liquid fraction  $\phi$ . Since  $k(\phi, \theta)$  scales as  $1/\bar{R}_p(\phi, \theta)$  we can predict the modification of  $k(\phi, \theta)$  due to the change in Plateau border geometry by multiplying  $k(\phi, 0)$ , deduced from the experiments or equivalently from the simulations, by the ratio  $\bar{R}_p(\phi, 0^\circ)/\bar{R}_p(\phi, 15^\circ)$ . We take into account the increase of the liquid viscosity  $\mu$  by 7% induced by adding 0.7 M/L of NaCl to water. The final prediction is represented on figure 8 by open circles. It is in good agreement with experimental permeability measurements for adhesive foams, without any adjustable parameters. The discrepancies at the lowest investigated liquid fractions could partly be due to the experimental uncertainty of the liquid fraction measurements, which becomes more significant with decreasing liquid fraction.

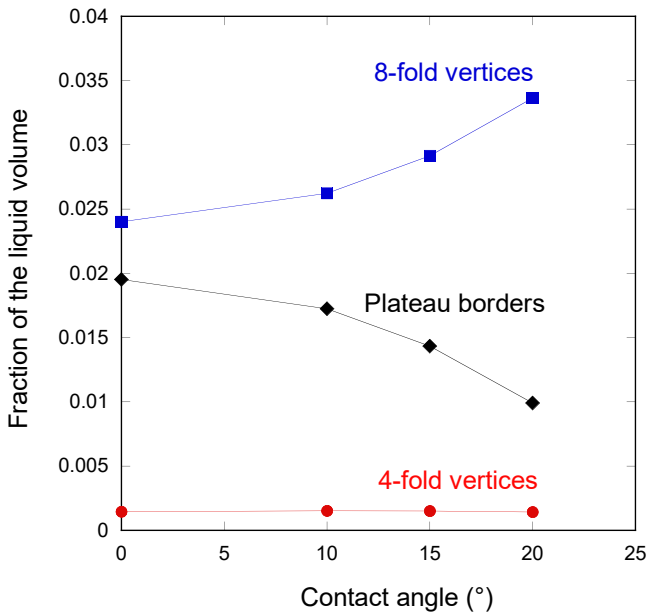


Fig. 14 Distribution of the liquid content in a foam with fcc structure among the Plateau borders, the 4-fold vertices and the 8-fold vertices as a function of contact angle. These data were obtained using Surface Evolver simulations at a fixed liquid fraction of 4.5%

The impact of interfacial adhesion on permeability, consistently evidenced in our experiments and simulations, is not predicted by any previous model. To identify the origin of this effect, we have studied the distribution of the foam liquid content among the Plateau borders, the 4-fold vertices or in 8-fold vertices, at fixed liquid volume fractions, depending on contact angle. Figure 14 shows such simulation results: with increasing contact angle, the 8-fold vertices grow at the expense of the Plateau borders, while only a very small part of the liquid is located in 4-fold vertices. This shrinkage of the Plateau borders induces an increase of the flow resistance with increasing contact angle, in agreement with our observations. The shrinkage is reminiscent of pioneering experiments by Princen who studied the geometry of immersed adhesive emulsion droplet clusters, as a function of contact angle. When a contact angle of  $30^\circ$  is approached, a Plateau border

cross-section should have the equilibrium shape of a perfect equilateral triangle, where the Laplace pressure difference across the interface is zero. For larger contact angles, the sign of the curvature and the Laplace pressure is inverted and such a Plateau border is expected to collapse and eject its liquid content, in agreement with his observations. The reduction of the Plateau border volume that we observe with increasing contact angle appears to be the precursor of this instability. Contrary to Princen's system, our foam not only contains Plateau borders but also vertices, the liquid is distributed among the two. At a given liquid fraction, in equilibrium 8 fold vertices are much bigger than 4 fold ones, they can receive additional liquid at a lower energetic cost. To study the impact of the vertex coordination, we have simulated and calculated the permeability of bcc (Kelvin) foams where all vertices have a 4 fold coordination. The results are shown on figure 8 by open squares. In this case the impact of contact angle on permeability is negligible in the investigated parameter range.

## 6 Conclusion and outlook

We have investigated the permeability of ordered monodisperse foams, subjected to a steady liquid flow, as a function of flow rate. For a foaming solution that induces repulsive bubbles interactions and rigid interfacial behavior we find an increase of permeability with liquid fraction in good quantitative agreement with the literature. We have also modeled the microstructure and the shape of the Plateau borders of these foams numerically, using the Surface Evolver software. Using an analytic expression predicting the hydraulic flow resistance of channels with an arbitrary cross-section, we calculate the permeability of the Plateau border network, in good agreement with the experimental data, up to liquid fractions close to 0.26 where bubbles loose contact with their neighbors.

We have applied the same experimental and numerical approach to foams where salt was added to the surfactant solution. In a previous study, we had shown that this induces a strong bubble adhesion and bubble contact angle of  $15^\circ$ . For identical bubble sizes and fcc packing structures and liquid fractions in the range 0.05 – 0.2, this adhesion induces a reduction of the permeability by of the order of a factor of two, compared to foams with repulsive interactions. This large effect has not been predicted by any previous theory or model. We were able to reproduce it by our Surface Evolver simulations and the fluid mechanics calculation predicting the permeability. This latter study revealed the origin of the effect: In wet ordered foams, an increase of the contact angle induces a transfer of liquid from the Plateau borders to the 8-fold vertices present in such a structure, leading to a strong increase of the Plateau border flow resistance.

Our experiments thus demonstrate that besides liquid fraction, bubble size distribution and Boussinesq number (interfacial rigidity), interfacial adhesion can have a strong impact on foam permeability, for a given bubble packing structure. This may be of interest for applications such as foam fractionation, where liquids flowing through a foam are purified or filtered. Our work also raises the question how a foam structure is modified if the contact angle is raised further, up to a critical angle of  $30^\circ$  identified by Princen, where Plateau borders are expected to collapse<sup>37</sup>. It would also be of interest to investigate how our results, obtained

for well controlled ordered foam structures, can be generalized to predict quantitatively the permeability in disordered adhesive foams, relevant in many applications. Extending our analysis to foams where the interfacial behavior is at least partially mobile would also be useful. It would be of great interest to extend previous studies of the permeability of individual Plateau borders of constant cross section on the Boussinesq number<sup>17</sup> to similar studies with the realistic Plateau border shapes evidenced in our simulation.

## Acknowledgements

We acknowledge financial support from Ecole Doctorale PIF, contract number 3593/2019 and helpful remarks by Olivier Pitois

## Notes and references

- 1 I. Cantat, S. Cohen-Addad, F. Elias, F. Graner, R. Höhler, O. Pitois, F. Rouyer and A. Saint-Jalmes, *Foams: structure and dynamics*, OUP Oxford, 2013.
- 2 D. L. Weaire and S. Hutzler, *The physics of foams*, Oxford University Press, 2001.
- 3 P. A. Kralchevsky, K. D. Danov and S. E. Anachkov, *Current Opinion in Colloid and Interface Science*, 2015, **20**, 11–18.
- 4 F. Huisman and K. Mysels, *The Journal of Physical Chemistry*, 1969, **73**, 489–497.
- 5 T. Kolarov, A. Scheludko and D. Exerowa, *Transactions of the Faraday Society*, 1968, **64**, 2864 – 2873.
- 6 H. Princen, *The Journal of Physical Chemistry*, 1968, **72**, 3342–3345.
- 7 J. Seknagi and R. Höhler, *Submitted to Journal of Colloid and Interface Science*, 2022.
- 8 M. P. Aronson and H. M. Princen, *Nature*, 1980, **286**, 370–372.
- 9 P. Stevenson, *Foam Fractionation: Principles and Process Design*, CRC Press, 2014.
- 10 K. A. Brakke, *Experimental Mathematics*, 1992, **1**, 141–165.
- 11 H. Darcy, *Les fontaines publiques de la ville de Dijon: exposition et application...*, Victor Dalmont, 1856.
- 12 S. Whitaker, *Transport in Porous Media*, 1986, **1**, 3–25.
- 13 F. Rouyer, O. Pitois, E. Lorenceau and N. Louvet, *Physics of Fluids*, 2010, **22**, 043302.
- 14 S. Cohen-Addad, R. Höhler and O. Pitois, *Annual Review of Fluid Mechanics*, 2013, **45**, 241 – 267.
- 15 A. Saint-Jalmes, *Soft Matter*, 2006, **2**, 836–849.
- 16 S. Hilgenfeldt, S. A. Koehler and H. A. Stone, *Physical Review Letters*, 2001, **86**, 4704–4707.
- 17 E. Lorenceau, N. Louvet, F. Rouyer and O. Pitois, *The European Physical Journal E*, 2009, **28**, 293–304.
- 18 F. Rouyer, E. Lorenceau and O. Pitois, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2008, **324**, 234–236.
- 19 A. V. Nguyen, *Journal of Colloid and Interface Science*, 2002, **249**, 194–199.
- 20 H. M. Princen and A. D. Kiss, *Langmuir*, 1987, **3**, 36–41.
- 21 R. Höhler, Y. Yip Cheung Sang, E. Lorenceau and S. Cohen-Addad, *Langmuir*, 2008, **24**, 418–425.
- 22 R. Höhler, J. Seknagi and A. Kraynik, *Soft Matter*, 2021, **17**, 6995–7003.
- 23 P. Carman, *Discussions of the Faraday Society*, 1948, **3**, 72–77.
- 24 D. F.A., *Porous Media. Transport and Pore Structure*, Academic Press, New York, 1992.
- 25 O. Pitois, E. Lorenceau, N. Louvet and F. Rouyer, *Langmuir*, 2009, **25**, 97–100.
- 26 M. Akbari, D. Sinton and M. Bahrami, *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 2011, **54**, 3970–3978.
- 27 W. Drenckhan, H. Ritacco, A. Saint-Jalmes, A. Saugey, P. McGuinness, A. van der Net, D. Langevin and D. Weaire, *Physics of Fluids*, 2007, **19**, 102101.
- 28 H. Bey, F. Wintzenrieth, O. Ronsin, R. Höhler and S. Cohen-Addad, *Soft Matter*, 2017, **13**, 6816–6830.
- 29 A. Kabalnov, J. A. Bradley, S. Flaim, D. Klein, T. Pelura, B. Peters, S. Otto, J. Reynolds, E. Schutt and J. Weers, *Ultrasound in Medicine and Biology*, 1998, **24**, 751–760.
- 30 E. Lorenceau, Y. Y. C. Sang, R. Höhler and S. Cohen-Addad, *Physics of fluids*, 2006, **18**, 097103.
- 31 S. Heitkam, W. Drenckhan and J. Fröhlich, *Physical review letters*, 2012, **108**, 148302.
- 32 A. van der Net, G. W. Delaney, W. Drenckhan, D. Weaire and S. Hutzler, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2007, **309**, 117–124.
- 33 A. Maestro, W. Drenckhan, E. Rio and R. Höhler, *Soft Matter*, 2013, **9**, 2531–2540.
- 34 Z. Jing, C. Feng, S. Cox and S. Hutzler, *Philosophical Magazine*, 2021, **101**, 1048–1060.
- 35 S. J. Cox, A. M. Kraynik, D. Weaire and S. Hutzler, *Soft Matter*, 2018, **14**, 5922–5929.
- 36 P. Yazhgur, E. Rio, F. Rouyer, F. Pigeonneau and A. Salonen, *Soft Matter*, 2016, **12**, 905–913.
- 37 H. M. Princen, *Colloids and Surfaces*, 1984, **9**, 47–66.

### 4.3 Modélisation de la perméabilité d'une mousse par l'approche de Carman-Kozeny

Dans cette section, nous discutons la pertinence du modèles empirique classique de Carman Kozeny, pour les mousses adhésives. Nous montrons qu'il ne rend pas compte de l'impact d'une attraction entre les bulles sur la perméabilité, pour un ordre d'empilement des mousses qui est toujours cubique à face centrées et pour une même fraction volumique liquide, et nous discutons l'origine de cet écart.

Le modèle de Carman Kozeny, introduit dans le chapitre 1.5.5, est basé sur l'aire superficielle des pores en contact avec le liquide, par unité de volume du milieu. Nous déduisons cette grandeur  $A_S$  de nos simulations de mousses ordonnées, de structure cubique face centrée, présentées dans le chapitre 2. Pour rendre les valeurs obtenues indépendantes de la taille des bulles, nous les adimensionnons en les multipliant par le rayon  $R$  d'une sphère qui contient le même volume que les bulles. Sur la figure 4.2 on trace l'aire spécifique adimensionnée  $\widetilde{A}_S$  en fonction de la fraction volumique liquide  $\phi_l$  pour différents angles de contacts  $\theta$  (Figure 4.2). Dans le cas d'un angle de contact nul, nos résultats sont en bon accord avec des résultats publiés dans la littérature [58].

Nos simulations montrent que l'aire spécifique adimensionnée  $\widetilde{A}_S$  diminue lorsqu'on augmente l'angle de contact, pour une fraction volumique liquide donnée. Par ailleurs,  $A_S$  augmente pour tous les angles de contact étudiés avec la fraction volumique liquide, car la part des interfaces dans les films de contact tombe à zéro à l'approche de la fraction volumique 0,26 où les bulles voisines cessent de se toucher. Dans le cas d'une condition aux limites hydrodynamique rigide aux interfaces, le modèle empirique de Carman-Kozeny Eq.1.47 prédit la perméabilité macroscopique de la mousse, comme nous l'avons rappelé dans le chapitre 1.1, Eq. 1.47.

La figure 4.3 montre que pour un angle de contact nul, nos mesures de la perméabilité sont en excellent accord avec celles de la littérature, et aussi avec la prédiction du modèle de Carman Kozeny, déduit de notre simulation de l'aire spécifique (figure 4.2). Pour un angle de contact de  $15^\circ$ , la surface spécifique diminue selon nos simulations, pour une fraction liquide donnée. Selon le modèle de Carman Kozeny, cela devrait conduire à une augmentation de la perméabilité, c'est illustré sur la figure 4.3.

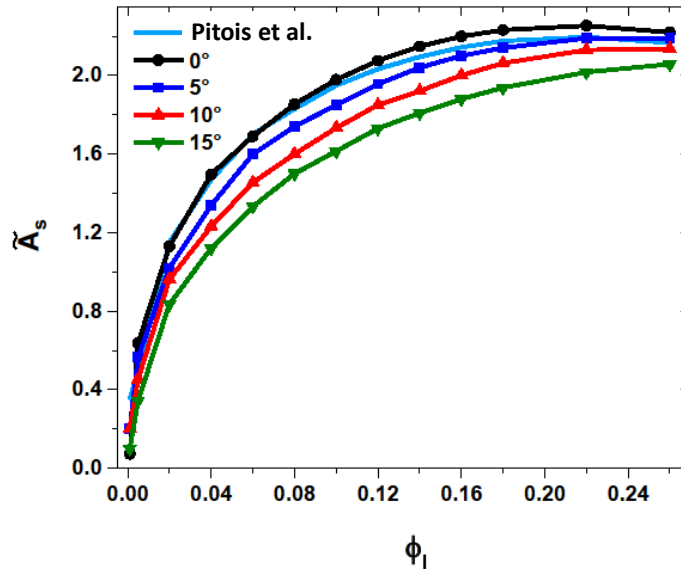


FIGURE 4.2 – Évolution de la surface spécifique adimensionnée par Simulation Evolver en fonction de la fraction volumique liquide d'une mousse pour différents angles Eq. 1.51. Le résultat pour un angle de  $0^\circ$  est en bon accord avec un résultat de simulation publié dans la littérature, par Pitois et al. [58]

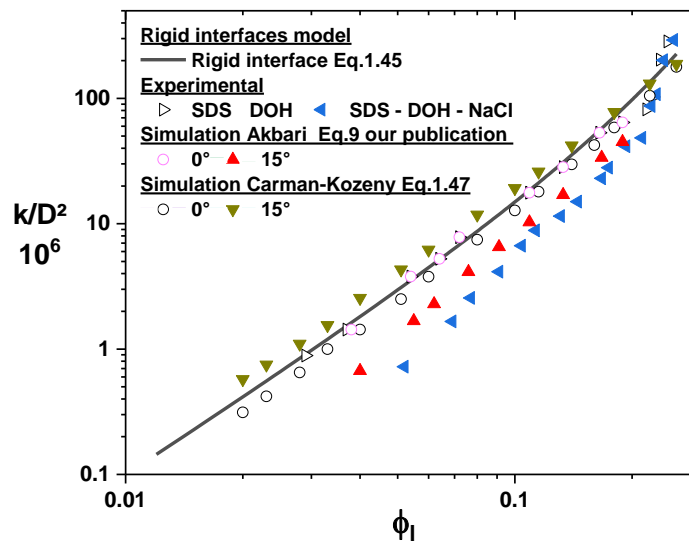


FIGURE 4.3 – Variation de la perméabilité adimensionnée en fonction de la fraction volumique de liquide, obtenue dans nos expériences avec interfaces rigides (mousses contenant 16 mM/L de SDS et 0.2 g/L de DOH) et selon une loi empirique (Eq.1.46 de notre publication, ligne continue[53, 52]). La figure montre également les prédictions du modèle Carman-Kozeny et celui de Akbari et al , basées sur nos simulations de la surface spécifique (figure 4.2) et de notre publication 4.2 Eq.9. Les données expérimentales pour un angle de contact de  $15^\circ$  montrent un comportement qualitativement différent de la prédiction ; elles sont présentées sur la figure 8 de notre publication 4.2.



Expérimentalement, nous observons l'effet inverse, la perméabilité diminue, comme le montre la figure 6 de la publication. Contrairement à nos résultats expérimentaux, l'ajout de NaCl qui induit une adhésion serait un facteur d'amélioration de la perméabilité, selon le modèle Carman-Kozeny.

On constate donc que selon les modèles empiriques de Carman Kozeny, l'ajout de sel avec une solution de tensioactif devrait améliorer la perméabilité. C'est en contradiction avec nos expériences et aussi avec nos modélisations réalistes de la microstructure à l'aide de Surface Evolver qui montrent que la section des bordures se rétracte sous l'action de sel. Les modèles empiriques ne prennent pas en compte l'évolution de la section le long des bordures. Au centre, l'écoulement est freiné, où la vitesse est maximale. Une analyse détaillée est développée dans notre publication présentée dans le chapitre 4.2



## 4.4 Structure et perméabilité des mousses adhésives

Nous présentons en détail, dans cette section, des résultats et des procédures expérimentales qui s'ajoutent à notre publication 4.2. C'était en effet l'objet d'un long travail, pour déterminer avec précision et reproductibilité la fraction volumique dans une mousse ainsi que la perméabilité associée. À la différence de l'étude présentée dans le chapitre 3 sur l'analyse de l'angle de contact entre deux bulles, il s'agit, ici d'un empilement de bulles de structures ordonnées et monodisperses. La maîtrise de la température, de la concentration et du débit de gaz injecté deviennent des paramètres à contrôler avec très grande précision, car il peut y avoir des phénomènes de coalescence ou de murissement dans la structure, qui mènent à un effondrement irréversible et total de la mousse.

### 4.4.1 Dispositif expérimental et procédure de production de mousse

Dans notre publication présentée dans la section 4.2, on illustre schématiquement le dispositif expérimental utilisé pour déterminer la perméabilité. Ici, on se propose de présenter finement les éléments et procédés de la machine que l'on a conçue et réalisée, Fig.4.4, permettant de réaliser les expériences.

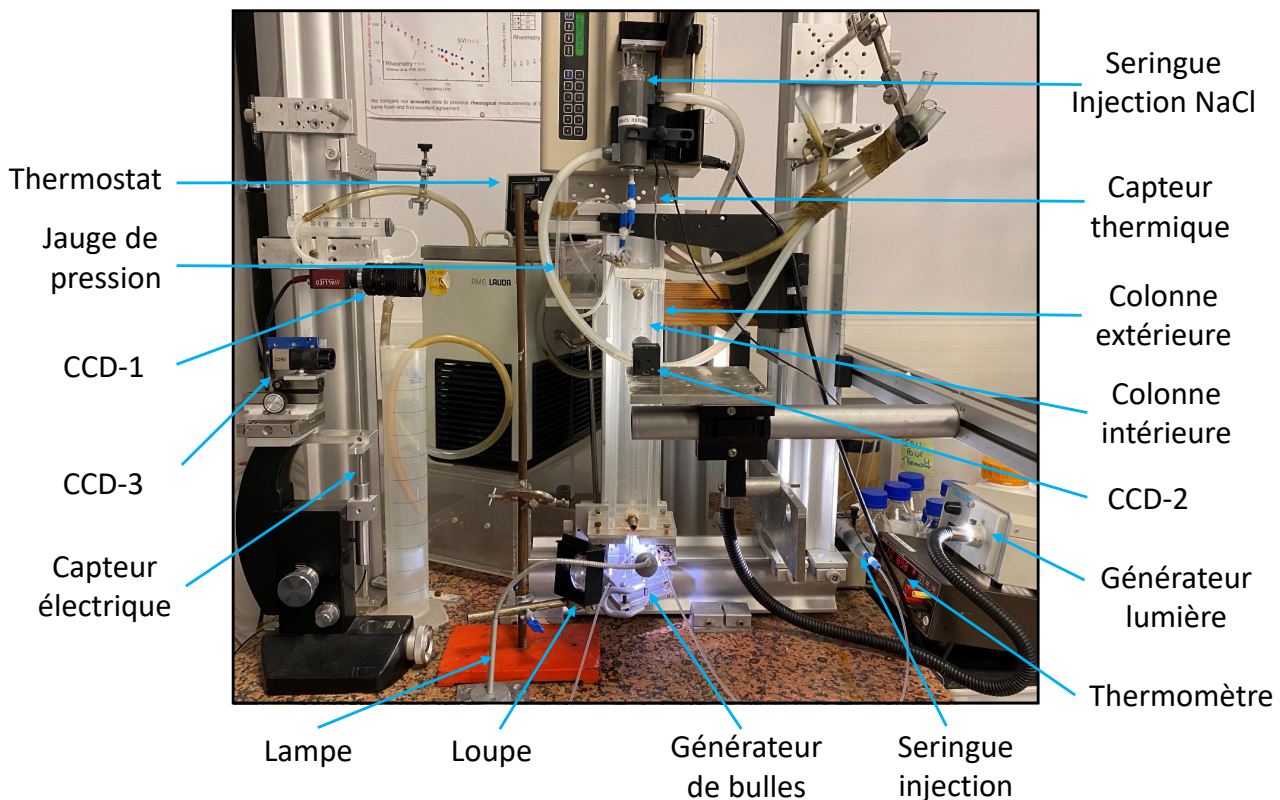


FIGURE 4.4 – Dispositif expérimental créé pour étudier la perméabilité d'une mousse.

Pour produire des bulles de gaz dans la colonne de mousse, on utilise un générateur de bulles à jonction T (Fig.4.4). Celui-ci est confiné entre deux plaques d'aluminium, pour assurer son étanchéité lors de la production. Dans ce générateur, il y a trois orifices fraisés pour accueillir, tout d'abord, l'entrée du liquide relié à une seringue d'injection de SDS pur à la concentration fixe de 16 mM/L, puis, l'entrée du gaz est relié à un panneau de contrôleur de débit de masse (Bronkhorst) dans lequel nous avons un mélange d'air et de  $C_6F_{14}$  et enfin un tuyau de sortie en verre où la mousse est produite directement dans la colonne intérieure de polycarbonate cf. Fig.4.4. Tous les tuyaux du dispositif (entrées et sorties) sont équipés de vannes d'arrêt.

Le  $C_6F_{14}$ , insoluble dans l'eau, initialement sous forme liquide, est connu pour ses propriétés remarquables pour diminuer fortement le mûrissement si une vapeur de ce liquide est ajoutée au gaz. L'air est, quant à lui, beaucoup plus soluble à travers les films de la mousse. Afin de contrôler la quantité de gaz perfluoré dans les bulles, nous utilisons un mélangeur  $C_6F_{14}$ /air, cf. publication section 4.2, Fig. 2. Avant de réaliser ce mélange, la colonne du mélangeur est vidée de l'air qu'elle contient au départ et ainsi mise sous vide. L'utilisation d'une pompe à vide permet de descendre à des pressions inférieures à 0.5 mbar. Puis, avec une seringue, un volume de 2 mL de  $C_6F_{14}$ , est ajouté dans la colonne à travers un septum, ce qui correspond à une pression  $P_{C_6F_{14}} = 190$  mbar. Le  $C_6F_{14}$  se vaporise ensuite instantanément. Pour finir, le gaz dans le mélangeur est complété avec de l'air jusqu'à ce que la pression totale atteigne  $P_{tot} = 2$  bar. Dans l'approximation des gaz parfaits, la pression partielle de perfluorohexane  $P_{C_6F_{14}}$  dans la colonne de pression totale  $P_{tot}$  est donnée par la loi de Dalton :  $P_{C_6F_{14}} = n_{C_6F_{14}} P_{tot}$ . Ainsi la fraction molaire de  $C_6F_{14}$  est de 0.11. La composition de ce mélange est telle que le mûrissement est stoppé sur un temps d'expérience suffisamment long, de l'ordre d'une heure, pour réaliser les mesures de perméabilité [54, 19].

Avant que la production de bulles soit faite, il y a une procédure nécessaire à réaliser pour éviter l'apparition d'artefacts de mesures liés à des poches de gaz dans le générateur (une lampe et une loupe permettent de vérifier avec finesse la jonction T), dans la colonne intérieure et dans les tuyaux latéraux à celle-ci. On remplit donc totalement de liquide moussant, la colonne, le générateur et les tuyaux. De plus, tous ces tuyaux, avant la production de bulles, sont fermées pour assurer le contrôle et fixer les niveaux de tous les réservoirs.

Une fois le protocole de remplissage fini, on ouvre toutes les vannes (exceptée celle qui relie la seringue d'injection NaCl-SDS, du haut de la colonne) pour que le liquide injecté dans la colonne puisse sortir, et on produit des bulles d'air/ $C_6F_{14}$ , qui vont monter, par les forces d'Archimède, naturellement dans la colonne de liquide, jusqu'à être arrêté par la présence d'une membrane imperméable aux bulles. Ces dernières vont donc s'accumuler sous cette membrane et former un réseau cristallin cubique à face centrée Fig. 4.5. La longueur de la colonne de mousse est déterminée par l'expérimentateur selon la quantité de gaz et de liquide injecté à débit contrôlé. Le protocole du bilan de conservation des volumes injectés et éjectés est présenté dans la sous-section 4.4.2. Une fois que la longueur de la colonne de mousse souhaitée est atteinte, nous fermons les vannes du générateur de production de bulles, en laissant, cette fois-ci, ouverte les vannes des tuyaux latéraux qui servent à mesurer la perte de charge et celle du tuyau de la seringue d'injection NaCl-SDS, du haut de la colonne. Cette injection permet d'introduire des interactions attractives entre les bulles d'une mousse. L'ouverture des vannes doit être simultanée pour assurer qu'il n'y ait pas de perturbations de pressions (bien que faible) et donc de désordres/coalescences dans la mousse. Nous laissons ensuite la mousse totalement se drainée et que les niveaux des réservoirs latéraux s'équilibrent.

Au vu des solutions avec fortes concentrations de SDS-NaCl injectées par la seringue supérieure à la colonne et pour éviter la précipitation, nous thermalisons entièrement tout le dispositif expérimental à la même température. En effet, les solutions sont stables à partir d'une température minimale. Pour cela, nous utilisons un circuit de circulation d'eau relié à un thermostat Lauda RM6, d'une part autour de la seringue d'injection SDS-NaCl (tube en PVC) et d'autre part autour de la colonne intérieure, incorporée dans une colonne extérieure (polycarbonate), également de section carrée (Dimensions extérieures :  $6,8\text{ cm}^2 \times 6,8\text{ cm}^2$ ) Fig. 4.4. Cette colonne extérieure est rendue totalement étanche par la présence d'un couvercle en téflon comprimé sur un joint torique. Des trous de diamètres exactement équivalents à ceux de tuyaux (en téflon) et d'un capteur thermique (résistance PT 100) sont laissés pour mesurer la pression (fluide qui circule jusqu'au réservoir servant de jauge de pression) et la température. De plus, sur la colonne extérieure, nous faisons circuler l'eau venant du thermostat Lauda RM6, directement en contact avec la colonne intérieure. Cela permet un équilibre très rapide entre la température provenant du thermostat Lauda RM6 et celle dans la colonne de mousse au contact direct avec le liquide chaud environnant. Sur la figure 4.4 les tuyaux de raccordement de la thermalisation ne sont pas branchés, mais ils sont illustrés sur la figure 2 de notre publication section 4.2).

Pour analyser nos mesures de la perméabilité, nous avons besoin de connaître avec précision le diamètre des bulles, la longueur de la colonne de mousse et la perte de charge

dans la mousse (indiquée par la dénivellation entre les réservoirs latéraux). Nous avons donc associé à ce dispositif expérimental trois caméras nommées CCD-1, CCD-2 et CCD-3, respectivement. Le logiciel utilisé pour filmer en fonction du temps les variations, est uEye Cockpit IDS. La caméra CCD-3 est munie d'un objectif à grande distance de travail pour observer la structure en surface, à travers le liquide qui sert à thermostatier la colonne intérieure. La mousse est éclairée par une source de lumière de section suffisamment grande pour assurer l'homogénéité de l'éclairage sur tout l'échantillon. Un capteur électrique mesure précisément la position verticale de la caméra CCD-2, Fig.4.4. Le point de référence des mesures de l'altitude dans la colonne de mousse est fixée à la membrane supérieure, imperméable aux bulles. Les déplacements contrôlés de la caméra CCD2 permettent de réaliser des images bien résolues de l'ensemble des échantillons. Plusieurs prises de vue sont assemblées précisément pour obtenir une image globale, avec un nombre de pixels largement supérieur à celui d'un capteur CCD classique. Ceci est illustré sur la figure 4.6. La caméra CCD-1 permet de mesurer et à comparer les niveaux de liquide dans les réservoirs qui servent de jauge de pression.

Après cette préparation, nous pouvons injecter le liquide SDS-NaCl à débit contrôlé par le haut de la mousse, dont il sortira par le tuyau latéral inférieur. La longueur du tuyau qui relie la colonne intérieure à la seringue d'injection SDS-NaCl, doit être la plus petite possible pour que la solution dans ce tuyau n'ait pas le temps de se refroidir sur son bref trajet non thermalisé entre la seringue et la colonne. Il faut éviter de boucher la circulation lors d'un tel refroidissement, par la présence de précipités.

Le thermostat Lauda RM6, a une vitesse de réchauffement beaucoup plus importante que celle du refroidissement ( $1\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{mn}$  contre  $0,5\text{ }^{\circ}/\text{mn}$  respectivement). C'est pourquoi, pour contrôler au mieux les phénomènes de turbidité et éviter les artefacts d'apparition de précipités dans les tuyaux, on décide d'insérer, directement dans le thermostat, lors du protocole de refroidissement de la solution, pendant l'expérience, des glaçons à fréquence contrôlée, c'est-à-dire 3 glaçons par minute. Ainsi, nous amenons le thermostat à des températures de refroidissement que l'on souhaite beaucoup plus rapidement, c'est-à-dire, une perte de  $2\text{ }^{\circ}\text{C}$  par minute. Le contrôle de ce temps de refroidissement est nécessaire pour obtenir des équilibres physiques et chimiques de nos mousses.

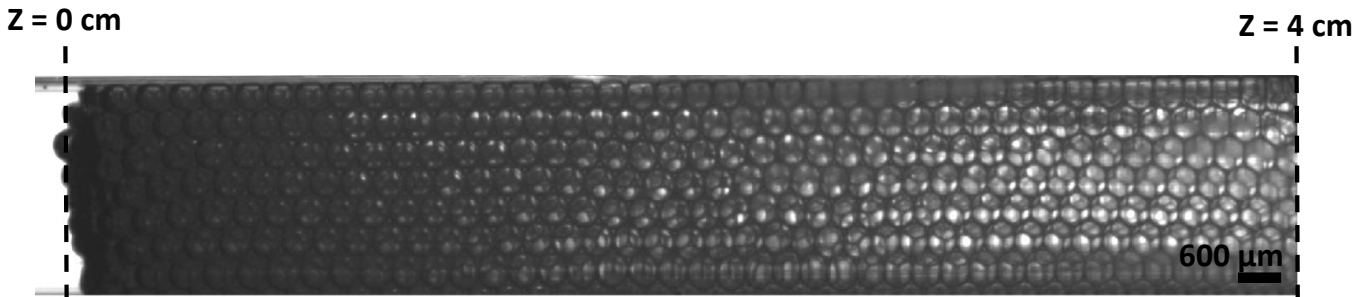


FIGURE 4.5 – Colonne de mousse totalement drainée, monodisperse et ordonnée, le long de l'axe  $z$ . Cette mousse est présente, dans la colonne intérieure, Fig. 4.4. L'axe de la colonne est en réalité vertical, sa partie inférieure est représentée ici à gauche. On observe la structure en surface et volume, comme décrit dans le chapitre 1.1, sous-section 1.1.3

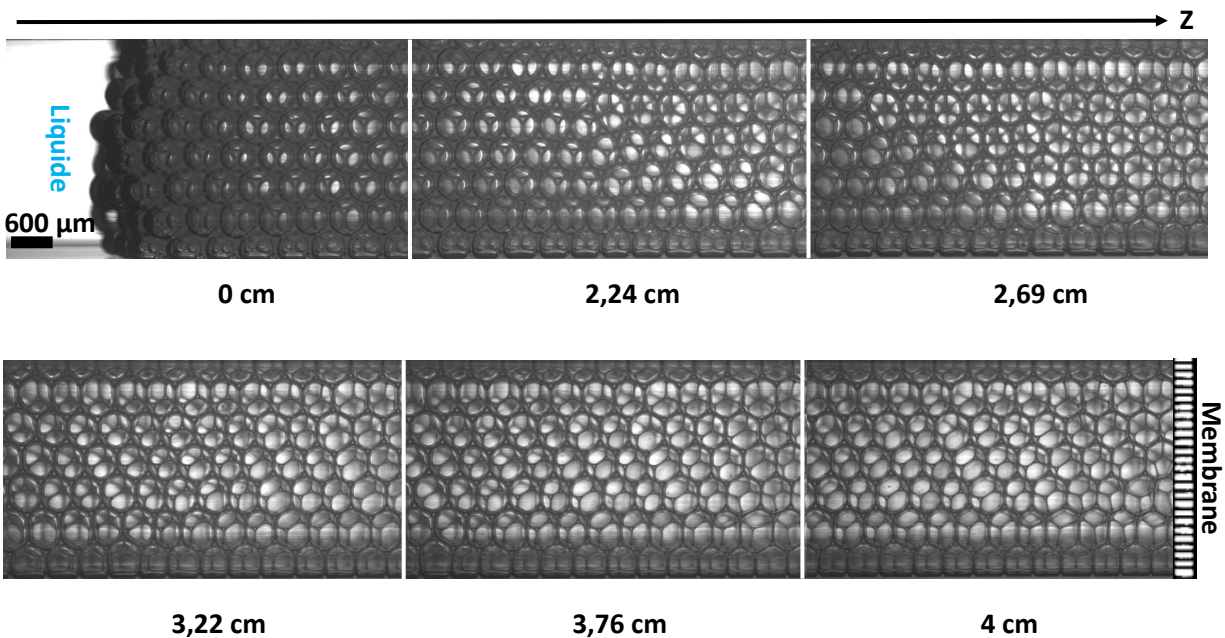


FIGURE 4.6 – Cliché expérimental de plusieurs portions divisées de la mousse Fig. 4.5, totalement drainée, monodisperse et ordonnée, le long de l'axe  $z$ , en réalité vertical. Les distances indiquées sous chaque image correspondent aux déplacements successifs appliqués à la caméra, mesurées par le capteur. On observe la structure en surface, mais aussi en volume, et on mesure le déplacement de la caméra avec précision, le long de la colonne de mousse grâce au capteur de déplacement fixée sur celle-ci. De telles images permettent entre autres d'observer finement la transition de structure d'empilement cfc-bcc de la mousse le long de l'axe vertical.

Les images montrent que les mousses que nous obtenons sont extrêmement ordonnés et monodisperses. Alors, on peut comparer leur structure à celle d'un solide cristallin, mais à l'échelle macroscopique. Les bulles de l'empilement ici sont analogues à celle d'un réseau atomique. ImageJ permet d'obtenir directement, à partir de la figure 4.5, la transformée de Fourier. On pourrait donc également caractériser le paramètre de maille de la structure cristalline hexagonale en surface avec de telles données expérimentales. Sur la figure 4.7, on voit en effet des tâches claires, constituées d'une répétition quasi parfaite de l'arrangement des bulles dans les trois directions de l'espace[38]. Dans le cadre de la thèse, nous n'avons pas poursuivi cette voie.

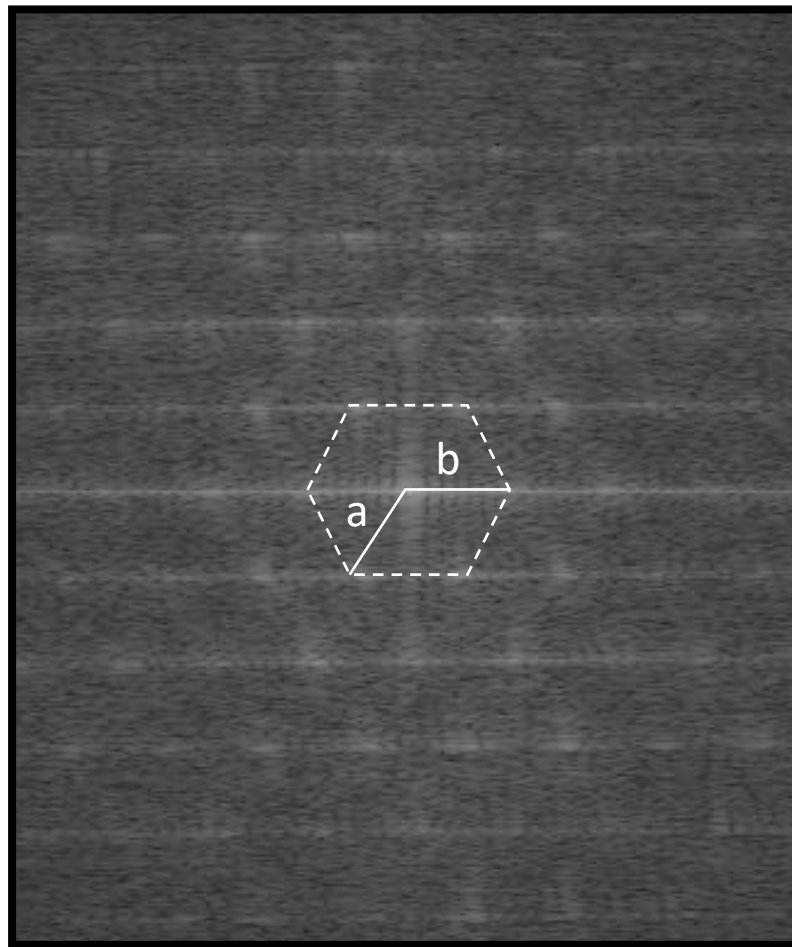


FIGURE 4.7 – Transformation de Fourier de l'image de la surface d'une mousses humide obtenue à partir de la partie inférieure de figure 4.5. On constate que les paramètres  $a$  et  $b$  de la maille conventionnelle ne sont pas égaux, le réseau hexagonal est donc déformé.

#### 4.4.2 Mesure de la fraction volumique de liquide

La procédure expérimentale que nous utilisons pour déterminer la fraction volumique liquide moyenne dans la mousse est nécessairement réalisée dans un régime stationnaire. Pour connaître la fraction volumique de gaz contenue dans la colonne de mousse, nous utilisons un bilan de conservation du volume de liquide-gaz injecté et éjecté. En effet, ce principe nous informe que, la quantité totale de gaz et de liquide injectée est égale à celle éjectée hors de la colonne. Vu les faibles pressions mises en jeu, l'effet de la compressibilité du gaz est négligeable. De plus, on assure avant toute production de mousse dans la colonne, un remplissage total de liquide dans tous l'espace accessible (colonne de mousse et tuyaux, cf. Fig. 4.8), afin qu'il n'y ait aucune trace de gaz présente, excepté celle contenue dans la mousse produite.

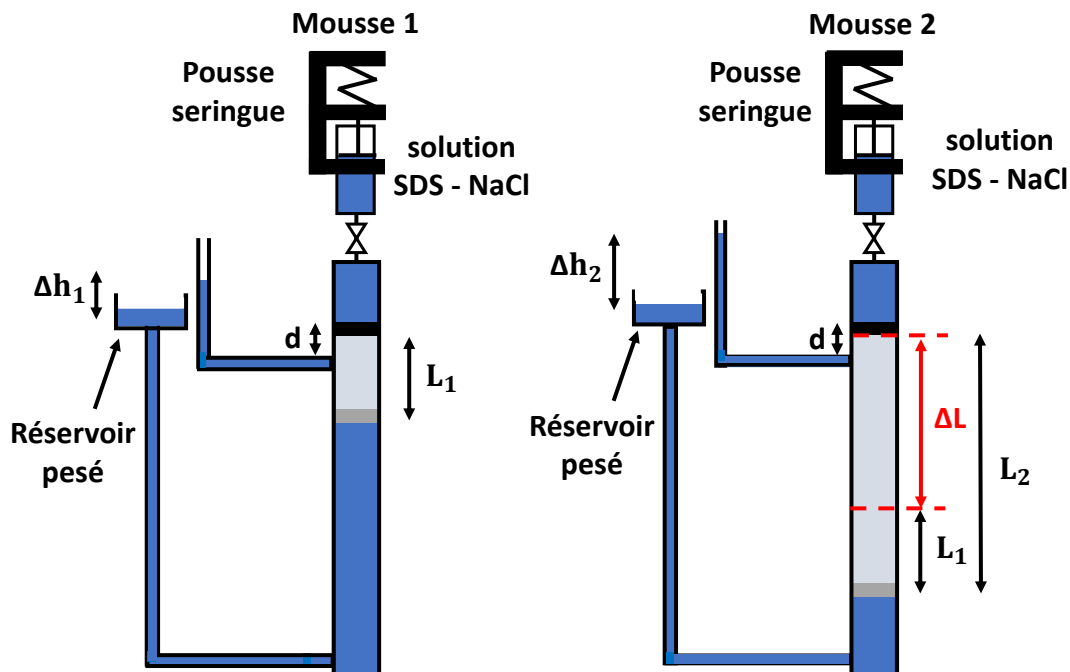


FIGURE 4.8 – Illustration de notre dispositif expérimental, contenant deux colonnes de mousse de longueurs différentes,  $L_1 \ll L_2$ . Les régions en bleu sont remplies de liquide et les régions grises représentent de la mousse. Les extrémités des tuyaux latéraux à la colonne sont soumis à la pression atmosphérique, afin de mesurer la dénivellation entre les deux surfaces libres des réservoirs. Les niveaux de gris traduisent schématiquement la fraction volumique de gaz dans la mousse, au cours d'une injection de liquide du haut. En gris clair, il s'agit de la partie de la mousse où la fraction volumique de gaz est homogène tandis qu'en gris foncé, cette fraction est plus grande et variable.

D'après le principe de conservation des volumes, valable en très bonne approximation, on a la relation :

$$V_l^{inj} + V_g^{inj} = V_l^{ej} + V_g^{ej} \quad (4.1)$$



Cependant, le volume de gaz produit dans notre expérience (bulles de gaz) sera conservé dans notre colonne, et ne pourra pas s'échapper, car des grilles de maillages carrés, de diamètre très inférieur à celle de nos bulles, sont placées aux deux parois des deux tuyaux latéraux de la colonne, empêchant ainsi qu'elles sortent (cf. Fig. 4.8).

Ainsi, le volume de gaz injecté, est donné par la relation suivante, déduite de 4.1 :

$$V_g^{inj} = V_l^{ej} - V_l^{inj} \quad (4.2)$$

Le volume de liquide injecté  $V_l^{inj}$  est connu précisément grâce à des images du volume de la seringue d'injection prises au début ( $V_0^{inj}$ ) et à la fin de l'expérience ( $V_f^{inj}$ ). On détermine le liquide injecté, comme la différence des deux volumes,  $V_l^{inj} = V_0^{inj} - V_f^{inj}$ . De plus, le volume de liquide éjecté est connu en pesant le liquide du réservoir de sorti, figure 4.8 au début et à la fin de l'expérience sous la forme  $V_l^{ej} = V_f^{ej} - V_0^{ej}$ .

La fraction volumique de liquide n'est pas constante partout dans la mousse, elle dépend de la hauteur [69]. Au fond, au contact du liquide (partie de la mousse représenté en gris foncé sur la figure 4.8), elle est plus importante qu'ailleurs, du fait de la capillarité. Dans cette partie de la mousse, la perméabilité est alors anormalement élevée, par rapport au reste de la mousse (partie de la mousse représentée en gris clair sur la figure 4.8). Nous voulons éliminer l'impact de cette anomalie et caractériser la perméabilité de la mousse dans la partie de l'échantillon où la fraction volumique est homogène (gris clair). La procédure présentée par la suite permet de le faire.

Considérons une mousse 1, de longueur,  $L_1$  et une mousse 2, de longueur  $L_2$  plus grande, Fig.4.8. Elles sont étudiées dans des expériences indépendantes. Les deux mousses contiennent des bulles de la même taille ( $D = 600\mu m$ , et elles reçoivent une injection de liquide par le haut avec le même débit  $Q$ . Elles sont de sections égales, données par la section intérieure du récipient en polycarbonate ( $S_c = 7,5\text{ mm} \times 7,5\text{ mm}$ ). Quelle que soit la hauteur de la colonne de mousse 2,  $L_2$ , il existe dans celle-ci, toujours une partie de hauteur  $L_1$ , mesurée à partir du bas, qui est identique à la mousse 1, comme le montre la figure 4.8, du point de vue de la microstructure, du débit qui la traverse et de la perte de charge qui l'accompagne. On peut donc identifier la longueur  $\Delta L = L_2 - L_1$  de la partie supérieure de la mousse 2 qui n'a pas de partie correspondante dans la mousse 1. On choisit  $L_1 \ll L_2$  afin de minimiser la zone d'impact de la fraction anormalement riche en liquide au fond de la mousse. Notre méthode de soustraction des colonnes décrite ci-dessous permet de déterminer la fraction volumique, quasiment homogène, dans la partie supérieure de longueur  $\Delta L$  de la mousse 2, c'est dans cette partie que nous mesurerons la perméabilité, comme nous l'expliquons ci-dessous.



Par le bilan de conservation Eq. 4.2, on déduit le volume de gaz injecté  $V_g^{inj1}$  de la mousse 1 et celui de la mousse 2,  $V_g^{inj2}$ . Ainsi, en soustrayant les deux volumes de gaz injectés comme le montre la figure 4.8, on obtient le volume de gaz  $\Delta V_g^{inj}$  dans la partie  $\Delta L$  de la mousse 2, Eq. 4.3 :

$$\Delta V_g^{inj} = V_g^{inj2} - V_g^{inj1} \quad (4.3)$$

La fraction volumique de gaz  $\phi_g$  dans la mousse étant définie comme le rapport du volume de gaz de cette dernière  $\Delta V_g^{inj}$  au volume total de la mousse  $V$ .  $S_c$  est la section intérieure de la colonne, préalablement définie. Le volume total dans la partie supérieure de la mousse 2, de longueur  $\Delta L$ , est  $\Delta L S_c$ . La fraction volumique de liquide  $\phi_l$  est homogène dans cette partie. On peut donc déterminer la fraction volumique de liquide, comme  $1 - \phi_g$ , par l'équation 4.4 :

$$\phi_l = 1 - \frac{\Delta V_g^{inj}}{\Delta L S_c} \quad (4.4)$$

Il existe une condition sur la hauteur minimale de mousse 1, Fig. 4.8 et 4.9 pour appliquer la méthode de soustraction. En effet, il faut que la mousse soit assez longue pour que, dans la mousse 2, au delà de la hauteur  $L_1$ , la fraction volumique liquide soit en bonne approximation constante. Dans le cas particulier d'un débit d'injection de liquide nul, en haut de la colonne, Maestro *et al* [69, 53] ont déterminé une équation donnant le profil de fraction volumique liquide en fonction de la taille des bulles pour le cas monodisperse, Fig 4.9, Eq. 1.25. Le cas général du profil de fraction liquide qui s'établit dans le cas stationnaire, avec injection à débit constant, est traité dans notre publication reproduite dans le chapitre 4.2. La figure 4.9, nous informe, que, pour notre taille de bulles de  $600\mu\text{m}$ , la fraction volumique liquide  $\phi_l$  devient constante, pour une altitude  $Z$  proche de 4 cm. Il est donc nécessaire, que la longueur de mousse de la partie de la mousse 1,  $L_1$  soit strictement supérieure à cette valeur, pour que l'impact de la fraction volumique anormalement élevé soit supprimé dans la limite de débits extrêmement faibles. En effet, comme nous le montrons dans la publication, l'étendue de la zone avec une fraction volumique qui varie en bas de la colonne diminue lorsque le débit d'injection du haut augmente. Une valeur de  $L_1$  suffisante dans le cas d'un débit nul le sera aussi pour des débits plus élevés.

Pour déterminer la perméabilité de la mousse, on mesure la différence de pression  $\Delta P$  entre l'extrémité inférieure de la mousse et le tuyau de prise de pression, installé à une distance  $d$  de l'extrémité supérieure de la mousse (cf. Fig. 4.8), pour les deux mousses 1 et 2. La différence de pression obtenue pour la mousse plus longue,  $\Delta P_2$  est la somme d'une contribution due à sa partie inférieure, de longueur égale à  $L_1$ , et une deuxième contribution due à sa partie supérieure, de longueur  $\Delta L$ , où la fraction volumique est constante et dans laquelle nous souhaitons déterminer la perméabilité. On détermine cette contribution supérieure par la soustraction des chutes de pression observées pour les deux mousses  $\Delta P_2 - \Delta P_1$ .

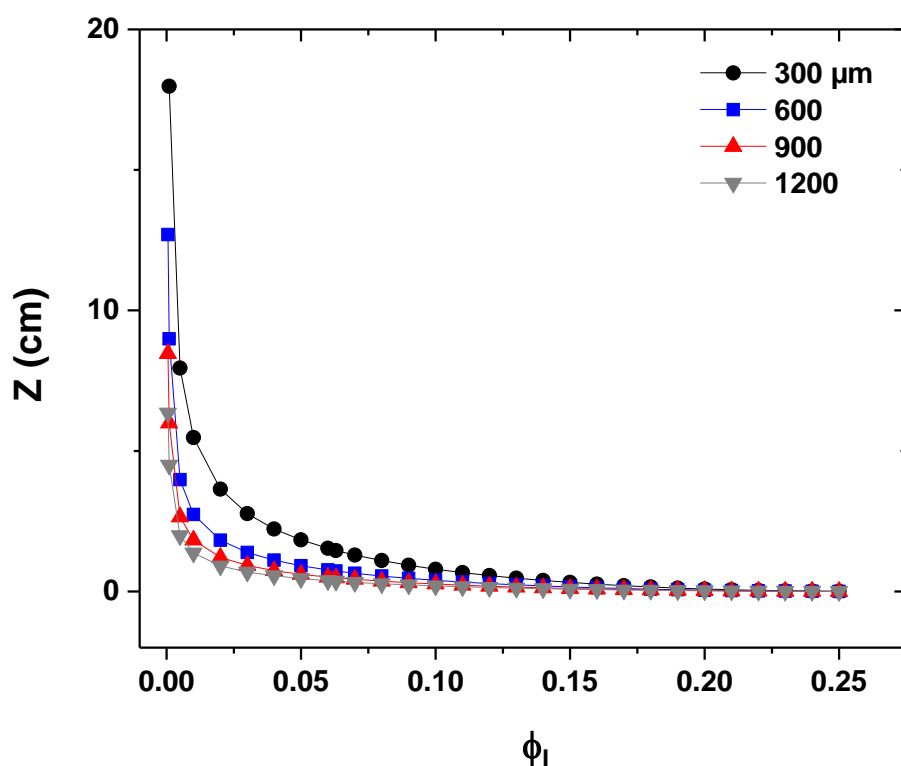


FIGURE 4.9 – Profil de fraction volumique liquide dans une mousse monodisperse totalement drainée, pour quatre tailles de bulles de diamètres différents. On observe que, quel que soit le diamètre des bulles, la fraction volumique liquide tends vers 0 pour des altitudes  $Z$  croissantes, d'autant plus rapidement que les bulles sont grandes. La tension de surface et la densité du liquide correspond à celles de nos échantillons. [69].

### 4.4.3 Fiabilité des mesures de la fraction volumique liquide

Pour toutes les expériences, la colonne en plexiglas illustrée sur la figure 4.8 est initialement complètement remplie de liquide. Pour tester la fiabilité de nos mesures du volume de gaz injecté sous forme de mousse, nous avons réalisé des expériences complémentaires où la solution moussante de SDS était remplacée par de l'eau pure. On ne retrouve donc pas une colonne de mousse à l'intérieur de la colonne de plexiglas, mais une colonne de gaz. En effet, en l'absence de tensioactifs, les bulles formées par le générateur éclatent instantanément dans la colonne. On observe donc, spontanément, par une caméra CCD, l'évolution en temps réel de la hauteur de la colonne de gaz  $L_g$  dans une section constante  $S_c$ , dont le volume est  $V_g^{binj} = L_g S_c$ . De plus,  $V_g^{inj}$  est donné par l'équation 4.2 du bilan de conservation des volumes, qui est notre méthode pour calculer le volume de gaz injecté dans toutes nos expériences. Cette approche d'observation directe de l'évolution d'une colonne de gaz dans de l'eau pure permet de diagnostiquer nos erreurs et incertitudes de mesure. On relève le volume  $V_g^{binj}$  par l'analyse temporelle de  $L_g$ , avec le logiciel ImageJ, sur des vidéos enregistrées.

Nous traçons le volume de gaz injecté déterminé par les deux méthodes ( $V_g^{inj}$  et  $V_g^{binj}$ ) pour une suite d'échantillons testés indépendamment et de hauteurs différentes, Fig. 4.10. En établissant la différence des deux courbes du graphique, on relève un écart de  $\pm 0,05$  mL sur la mesure du volume de gaz injecté pour nos expériences.

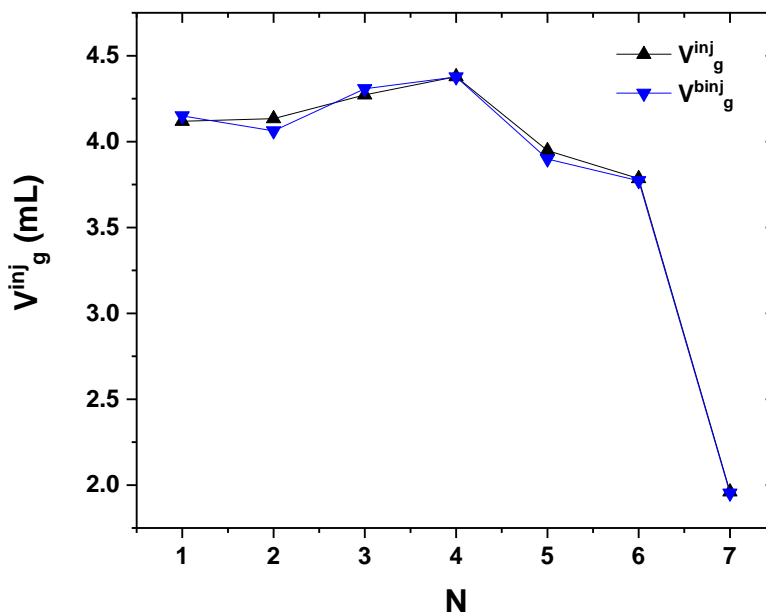


FIGURE 4.10 – Comparaison des méthodes du volume de gaz injecté par observation directe en absence de tensioactifs  $V_g^{binj}$  et par le bilan de conservation  $V_g^{inj}$ , pour une suite d'expériences numérotées par un indice  $N$ .

#### 4.4.4 Mesure du diamètre des bulles

La perméabilité liquide de la mousse est une fonction croissante, elle varie comme la taille des bulles au carré. Il est donc fortement nécessaire de connaître le diamètre des bulles pour chaque expérience. La figure 4.11 utilise une caméra (Objectif Nikon grande ouverture numérique), avec une grande distance de travail, assurée par une lentille et des bagues optiques fixées sur l'objectif qui nous permet de visualiser les couches de bulles ordonnées en surface et en volume, figure 4.11.

La mesure est réalisée après que la totalité du volume de gaz souhaité pour une expérience donnée ait été injecté, sous forme de bulles, et après que la colonne de mousse ainsi créée soit totalement drainée. L'injection de liquide en haut de la colonne n'est à ce moment-là pas encore activée.

Comme rappelé dans l'état de l'art, 1.1, quand une mousse ordonnée est très sèche ( $\phi_l \rightarrow 0$ ), les bulles ont une forme polyédrale appelée tetrakaidecaèdre ou cellule de Kelvin. Au contact d'une surface plane telle que les parois en plexiglas de notre cellule expérimentale, les bulles prennent une forme nommée d'après le mathématicien Fejes Toth, ressemblant à une cellule de Kelvin coupée en deux, mais qui ont le même volume que les autres bulles[79], Fig. 4.13. Une analyse géométrique donne la relation Eq. 4.5 permettant de remonter de la longueur caractéristique  $L_k$  des structures vues en surface (cf. Fig. 4.11), au diamètre d'une sphère qui a le même volume que la bulle  $D_k$  et à son rayon  $R$ .

Pour donner un exemple, sur nos clichés expérimentaux de la figure 4.11, on note des longueurs d'arêtes moyennes  $\langle l_K \rangle = 212 \mu\text{m}$ , soit  $\langle D_K \rangle = 590 \mu\text{m}$ . Pour connaître nos incertitudes statistiques, on se propose de calculer l'écart type sur une distribution de périmètres d'hexagones de Kelvin 4.11. Nous obtenons  $\sigma = 39,89$ , pour  $N = 11$  mesures indépendantes ( $N$  étant le nombre de périmètres de chaque bulle écrasée). Nous divisons ensuite l'écart type par le périmètre moyen  $\langle P_K \rangle = 1225 \mu\text{m}$  ( $\langle P_K \rangle = 6\langle l_K \rangle$ ), et obtenons une incertitude relative de  $\pm 3,2 \%$ . Nous étudions des périmètres des hexagones visibles en surface, car si une cellule de Fejes Toth est déformée, une partie de ses arêtes s'allonge tandis que d'autres arêtes se raccourcissent. Lorsqu'on considère le périmètre, ces variations se compensent au moins partiellement. L'histogramme de distribution de périmètres est donné figure 4.12.

$$\langle D_K \rangle = 2 \langle R \rangle = 2,78 \langle l_K \rangle \quad (4.5)$$

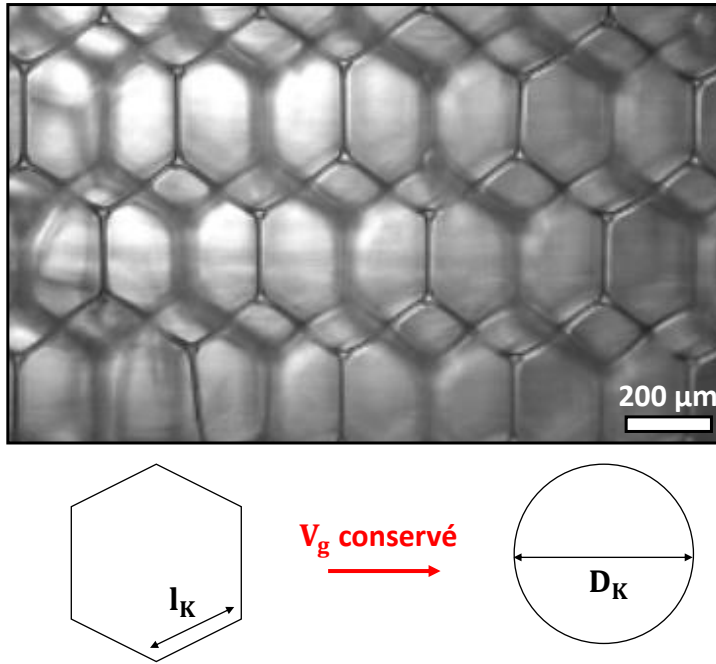


FIGURE 4.11 – Cliché expérimental d’un empilement bcc de bulles en surface et en volume. On retrouve les caractéristiques géométriques d’une mousse sèche en observant la structure en hexagone entre la première couche (lignes fines, avec un bon contraste) et la deuxième couche (lignes floues). On mesure à l’aide du logiciel ImageJ la longueur  $l_K$  des arrêtes des hexagones.[85, 84]

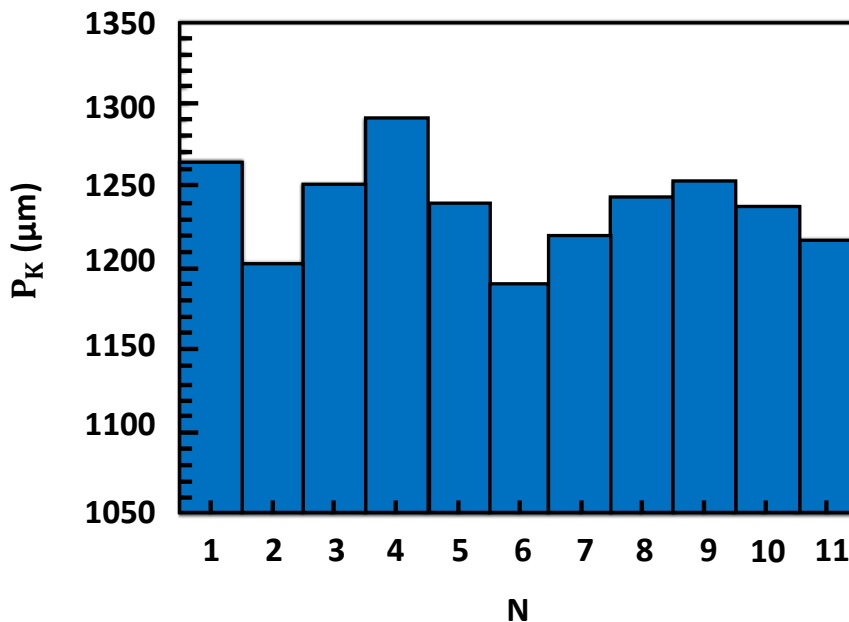


FIGURE 4.12 – Distribution des périmètres des cellules primitives de Kelvin. Ces données nous permettent d’établir le périmètre moyen d’une cellule d’un réseau bcc  $P_K$  vu en surface, et d’en extraire le diamètre équivalent moyen d’une sphère  $D_K$  ayant le même volume que les bulles, Eq. 4.5. Nous déterminons aussi l’écart type.

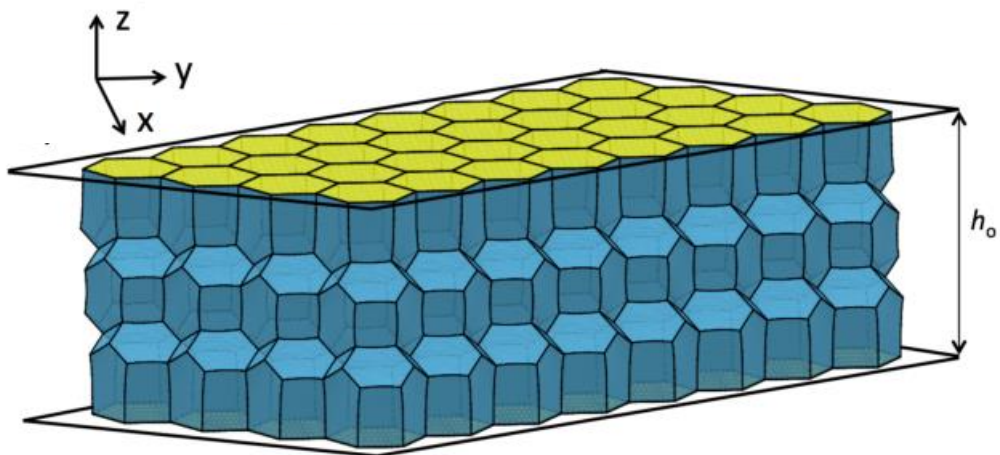


FIGURE 4.13 – Structure des mousses multicouches confinées entre deux parois parallèles normales à la direction  $z$ . Les faces en contact avec la paroi sont représentées en jaune. Il s'agit d'une tricouche composée de deux couches de cellules de Fejes-Toth en contact avec chaque paroi et une couche centrale de cellules de Kelvin. Ici  $h_0$  est la distance entre les deux parois. Figure extraite de [79]

#### 4.4.5 Mesure de la perte de charge et de la longueur de la colonne de mousse

La perte de charge dans la mousse lors d'un écoulement stationnaire dans la phase continue à débit imposé est déduite de la différence des niveaux de liquide entre le réservoir relié par un tuyau au bas de la mousse et celui du haut, représentés d'une part, schématiquement Fig.4.8 et d'autre part, expérimentalement Fig. 4.14.

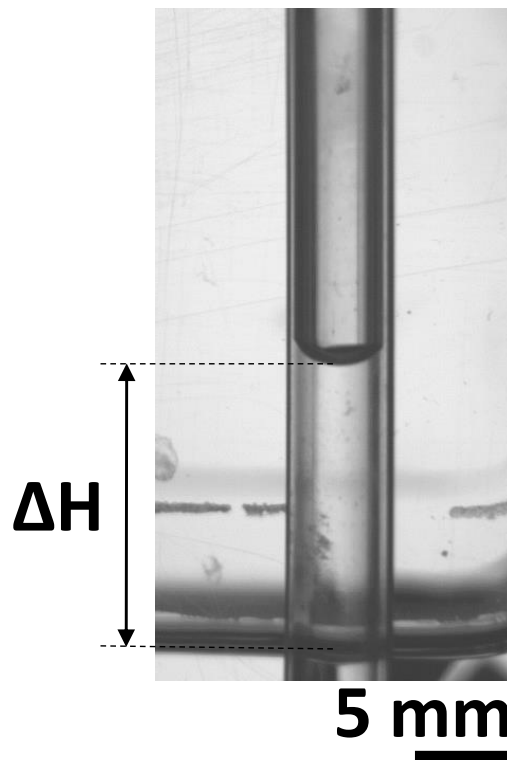


FIGURE 4.14 – Mesure de la dénivellation  $\Delta H$  entre les deux niveaux de liquide : l'un dans un tube en verre vertical relié au haut de la mousse par un tube en téflon, dans un récipient transparent de grande section relié au bas de la colonne qui contient la mousse par un autre tube. L'intégralité de ce récipient n'est pas visible sur la photo, on ne voit que le niveau du liquide qu'il contient, cf. Fig.4.8 Le débit de liquide est  $Q = 0.1 \text{ mL/mn}$

Pour déterminer la valeur de la perte de charge, la pression est relevée dans un régime stationnaire, c'est-à-dire, quand l'équilibre est atteint, où la différence entre les deux niveaux de liquide est constante avec le temps.

Nous utilisons toujours la méthode de soustraction des longueurs et des pressions des colonnes de mousses avec les deux longueurs respectives  $L_1 \ll L_2$  pour déterminer la perte de charge  $\Delta P$  dans la partie de la mousse où la fraction volumique liquide est constante. La perte de charge de chacune des colonnes de mousse (1 et 2 respectivement) est donnée par l'équation 4.6. On calcule  $\Delta P$  en soustrayant les pertes de charge dans les deux colonnes

4.8.

$$\Delta P = \Delta P_2 - \Delta P_1 \quad (4.6)$$

On établit ainsi la différence de pression entre la partie inférieure et supérieure de la mousse due à l'écoulement. En injectant l'équation 4.6 dans celle de 1.40, on obtient une expression de la perméabilité adimensionnée par le diamètre au carré des bulles d'une mousse.

$$\frac{k}{D^2} = \frac{Q\mu\Delta L}{D^2 S_c \Delta P} \quad (4.7)$$

La fig. 4.15 montre, à température ambiante, la variation des pertes de charge en fonction du temps, pour plusieurs débits d'injection de liquide et pour chaque colonne de mousse. On a besoin de valeurs stables pour effectuer la méthode de soustraction des colonnes de mousses, et ainsi, obtenir  $\Delta P$ . On constate que plus le débit imposé à la mousse est grand, plus le temps d'équilibre est rapide, et la longueur de la colonne de mousse est importante. Nous vérifions dans chacune de nos expériences que l'équilibre est atteint.

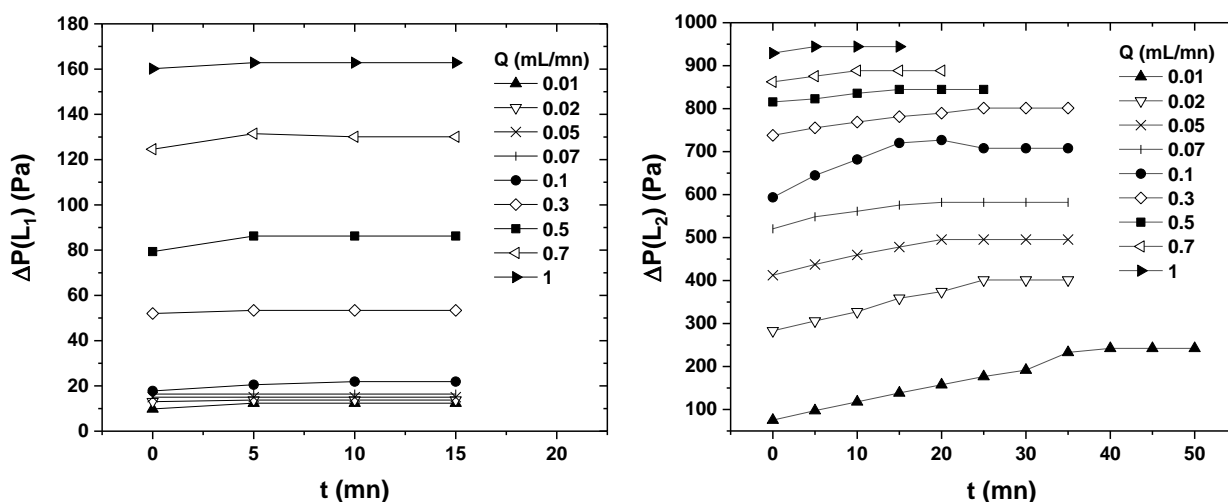


FIGURE 4.15 – Évolution de la perte de charge en fonction du temps, pour deux longueurs de mousses  $L_1 \ll L_2$  à  $T = 22,3 \text{ }^\circ\text{C}$ . La concentration de SDS est de  $16 \text{ mM/L}$ , dont l'injection de solution NaCl, par le haut de la mousse, est de concentration  $0,7 \text{ M/L}$ . Le dernier point de pression, à l'instant final, de chacune des courbes, est le point d'équilibre, que l'on relève. C'est en effet, le signe que la pression devient stationnaire, donc à l'équilibre hydrostatique.



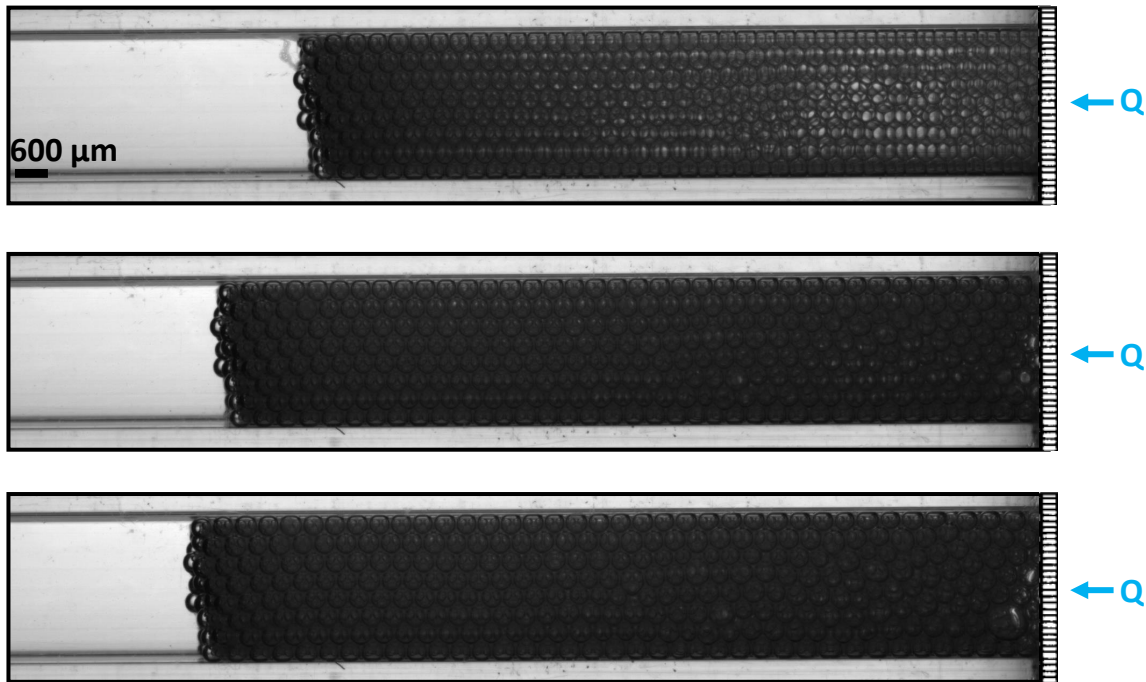


FIGURE 4.16 – Colonnes de mousses monodisperse et ordonnée, pour trois débits  $Q$  différents ( $0$ ;  $0,3$  et  $0,5$  mL/mn respectivement dans l'ordre des figures de haut en bas), à travers la membrane imperméable aux bulles, le long de l'axe  $z$ . L'axe de la colonne est en réalité vertical. On observe l'expansion de volume de la mousse, comme une fonction croissante du débit

En plus des mesures de perméabilité à température ambiante, nous avons fait d'autres mesures en faisant varier la température d'échantillons SDS-NaCl, à des concentrations beaucoup plus élevées que précédemment. Les résultats sont montrés sur la figure 4.17. Nous utilisons toujours le protocole de soustraction des colonnes de mousse avec deux longueurs  $L_1 \ll L_2$ . La différence de chute de pression  $\Delta P = \Delta P_2 - \Delta P_1$  est relevée expérimentalement par la méthode présentée Fig. 4.14, comme dans les expériences précédentes.

La figure 4.17 montre des résultats d'expériences où l'on commence à refroidir la solution SDS-NaCl très concentrée à  $T = 30$  °C, où ce mélange est encore totalement limpide. La concentration de SDS est de 16 mM/L et celle du NaCl de 1,2 M/L. La pression croît avec l'abaissement de la température, et pour un même débit de liquide imposé à la mousse de 0,5 mL/mn. Ce phénomène remarquable montre que le passage du liquide à travers la mousse devient de plus en plus difficile. La résistance à l'écoulement augmente fortement lorsqu'on refroidit une mousse adhésive, surtout pour une mousse de longueur grande. Ceci peut être lié à une augmentation de l'angle de contact comme nous l'avons analysé dans notre publication.

Lors des mesures en fonction de la température, le rayon des bulles évolue due à l'expansion thermique du gaz. La loi des gaz parfaits est valable dans nos expériences pour l'air contenu dans les bulles, permet de prédire l'évolution du rayon des bulles  $R(T)$  pendant tout le protocole de refroidissement à partir de la température initiale de l'échantillon. A pression et nombre de moles de gaz constante, le ratio entre le rayon des bulles à la température  $T$ , noté  $R(T)$ , et celle à la température initiale  $R_0$  s'écrit

$$\tilde{R} = \left(\frac{T_f}{T_0}\right)^{1/3} \quad (4.8)$$

Cela montre que pour une variation de  $10^\circ\text{C}$  autour de l'ambiante, le rayon des bulles varie de seulement 1%. Les mesures de la perméabilité en fonction de la température ont été réalisées mais non présentées dans mon manuscrit de thèse, car les explications physiques n'ont pas été encore assez détaillées.

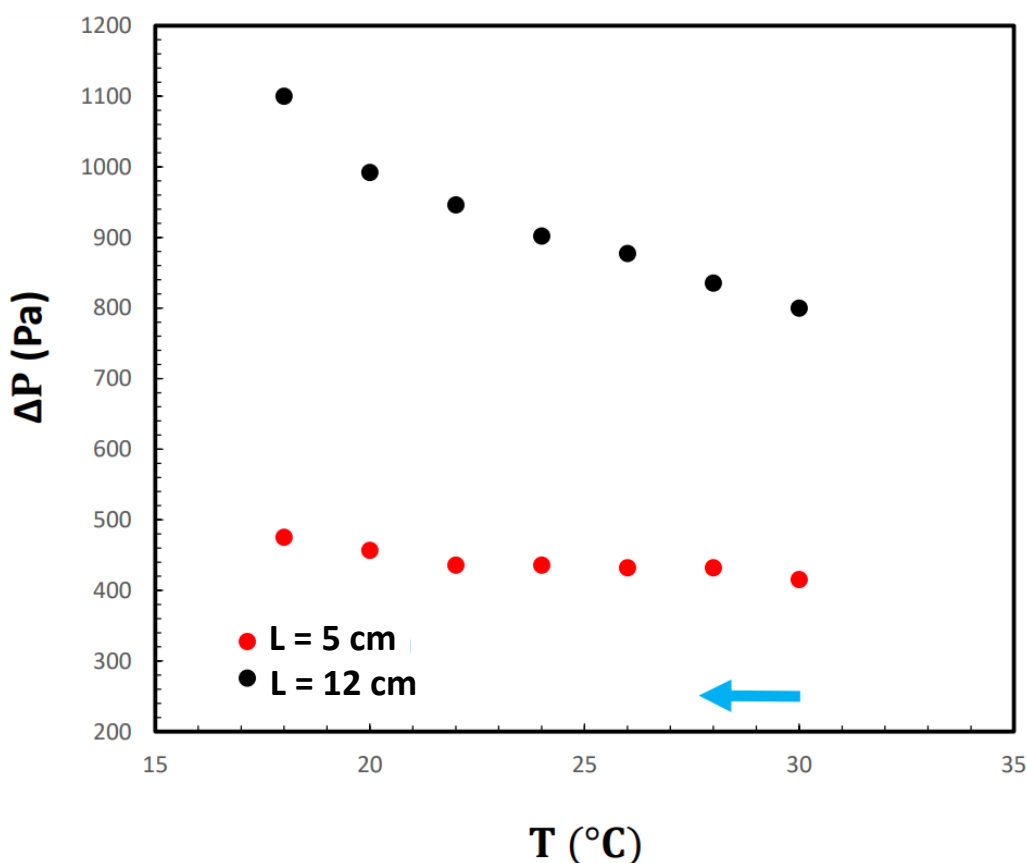


FIGURE 4.17 – Évolution de la perte de charge en fonction de la température, pour deux longueurs extrêmes et pour un débit d'injection de  $0,5 \text{ mL/mn}$ , c'est-à-dire à fraction volumique liquide constante  $0,10$ .  $T_0$  est la température initiale et  $T_f$  la température du point refroidit. La concentration des deux échantillons pour la même expérience est de  $16 \text{ mM/L}$  de SDS et  $1,2 \text{ M}$  de NaCl. Les faibles variations de diamètres, extrait de la loi des gaz parfaits, ne permettent pas d'expliquer une telle variation de pression dans la mousse, contrairement au phénomène de croissance de l'angle de contact (attraction cf. Chapitre 2).

#### 4.4.6 Mouvements des bulles au sein d'une mousse en présence d'un écoulement

Lorsqu'on augmente progressivement le débit du liquide injecté dans la mousse lors d'une mesure de perméabilité, on constate que les bulles finissent par faire des mouvements aléatoires autour d'une position d'équilibre. Aux forts débits, les bulles migrent librement dans l'échantillon. Dans une mesure exploratoire, nous avons étudié comment ce phénomène est modifié en présence d'une interaction attractive entre les bulles.

Nous avons mesuré le déplacement  $\delta z$  au cours du temps d'une bulle donnée pour un même débit d'injection de 3 mL/mn et une même taille de bulle de diamètre 600  $\mu\text{m}$ . Cette analyse permet d'observer expérimentalement, l'impact de l'effet d'attraction sur le mouvement de bulles dans un réseau ordonné et monodisperse.

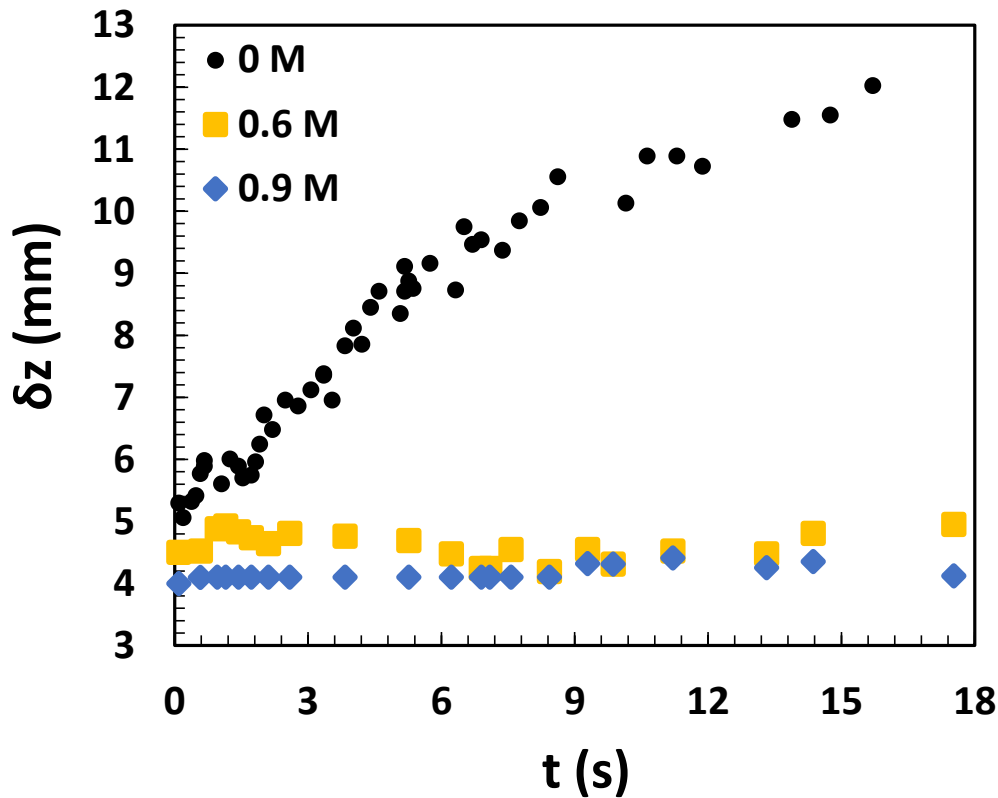


FIGURE 4.18 – Évolution du déplacement vertical d'une bulle donnée en fonction du temps, dans une mousse traversée par un débit de liquide injecté de 3 mL/mn. Les symboles correspondent à des expériences avec de différentes concentrations de NaCl, comme nous l'indiquons dans la légende. La concentration de SDS est 16 mM/L.

Sur la figure 4.18, nous montrons des mesures pour une solution moussante avec une concentration de SDS de 16 mM/L et trois concentrations de NaCl différentes. La température de l'échantillon est fixée à 22,3 °C. Chaque point représente un déplacement du centre de la bulle donnée, en fonction du temps d'expérience  $t$ . Ces points sont relevés sur des films réalisés avec une caméra UEye. Nous les avons découpés image par image à l'aide du logiciel ImageJ, ce qui permet une analyse à des intervalles de temps réguliers.

On observe que le déplacement  $\delta z$  d'une bulle à travers un réseau cfc, en absence de NaCl (points noirs) augmentent rapidement avec le temps. Pour le débit choisi, l'empilement des bulles est tellement peu compact que les bulles sont libres à se mouvoir en contournant leurs voisines. En revanche, les points oranges et violets, restent proches de leurs positions d'équilibre. Les liens adhésifs semblent créer un réseau de contact qui résiste aux forces créées par l'écoulement. Ce phénomène devrait être pris en compte dans une modélisation de la perméabilité des mousses aux débits importants.



# Conclusion

---

Les études numériques et expérimentales que j'ai réalisées au cours de ma thèse ont permis de mettre en évidence l'impact des interactions attractives sur la structure et sur la perméabilité des mousses liquides.

La première question que j'ai abordée est : comment créer des fortes interactions attractives contrôlées entre les bulles d'une mousse ? J'ai obtenu le comportement requis en ajoutant du sel dans une solution moussante contenant un tensioactif ionique. J'ai étudié l'angle de contact en fonction de la concentration et de la température, en caractérisant la stabilité des solutions par des mesures de turbidité. J'ai utilisé un dispositif expérimental original issu de mon stage M2, et j'ai mis au point une méthode de traitement d'images utilisant un algorithme de reconnaissance de forme qui permet d'extraire de l'image de deux bulles immergées en contact précisément l'angle de contact entre leurs interfaces. En explorant un régime de concentration à la limite de la stabilité des solutions, et en contrôlant la température, j'ai atteint des angles de contact stables jusqu'à une valeur supérieure à  $18^\circ$ , plus élevés que ceux obtenus dans les expériences avec des bulles décrites dans la littérature. En appliquant des cycles de température, par refroidissement et échauffement de la solution, nous avons pu observer un phénomène d'hystérésis sur l'angle de contact. Nous avons donc montré comment on peut induire et contrôler une forte interaction attractive entre les bulles d'une mousse. Elle est modulable par la température et la concentration du sel dans la solution moussante.

J'ai ensuite étudié l'impact de l'adhésion entre les bulles sur le transport de liquide dans une mousse et sur sa structure. J'ai étudié expérimentalement et numériquement ce phénomène en utilisant dans les deux cas comme système modèle des mousses ordonnées de structure cubique à faces centrées.

J'ai mis au point un dispositif expérimental pour mesurer avec précision la perméabilité d'une colonne de mousse. Il s'agit d'un lit fluidisé inversé de bulles qui permet de changer in situ la composition de la solution moussante par une perfusion et également de moduler la température de l'échantillon. Mes mesures pour des mousses avec un comportement interfacial rigide ont mis en évidence qu'une augmentation de l'angle de contact induit une forte diminution de la perméabilité. Cet effet n'est pas prédit par les modèles publiés dans la littérature ; pour comprendre son origine, nous avons réalisé des simulations numériques de la structure des mousses avec interactions adhésives. À l'aide

d'un modèle hydrodynamique de l'écoulement à travers des canaux de section arbitraire, nous avons modélisé la perméabilité attendue pour ces structures, dans le cas d'un comportement interfacial rigide, et nous avons trouvé un bon accord avec nos expériences. Cette analyse nous a permis d'identifier l'origine de la réduction de la perméabilité qui est induite par une interaction adhésive.

Il s'agit d'une instabilité de la structure d'une mousse humide qui intervient quand l'angle de contact atteint  $30^\circ$ . Ce phénomène, mis en évidence par Princen dans des amas de trois gouttelettes d'huile adhésives immergées dans une solution aqueuse, conduit dans le contexte d'une mousse à l'effondrement des bordures de Plateau qui se vident de leur liquide. Aux angles de contact près de  $15^\circ$  qui existent dans nos échantillons de mousse, les simulations mettent en évidence une rétraction des bordures de Plateau au profit des nœuds qu'on peut interpréter comme un précurseur de l'effondrement. Cette rétraction augmente le frottement visqueux lors d'un écoulement et par conséquent, la perméabilité est réduite.

Les perspectives d'applications de mes recherches sont multiples. Par exemple, dans les applications où les mousses sont utilisées pour filtrer l'eau, la perméabilité est un paramètre important. Anticiper sa modification en présence de sel dans la solution devrait permettre de mieux piloter un tel procédé. Une autre perspective est la création de mousses solides qui héritent la microstructure de leurs précurseurs liquides. S'il s'agit de mousses avec interactions adhésives, on peut manipuler leur structure par une adhésion interfaciale contrôlée. Cela pourrait permettre l'autoassemblage de metamatériaux. Pour de telles applications, il serait souhaitable d'étendre la gamme d'angles de contact, en explorant d'autres systèmes physico-chimiques.

# Liste des publications

---

## Articles à comité de lecture

**Jordan Seknagi, Reinhard Höhler and Andrew Kraynik** Capillary pressure, osmotic pressure and bubble contact areas in foams, *Soft Matter* 2021

## Articles soumis

**Jordan Seknagi and Reinhard Höhler** : Adhesive bubble interactions in ionic surfactant solutions containing salt, *Journal of Colloid and Interface Science* 2022, en révision.

**Jordan Seknagi and Reinhard Höhler** : Foam structure and permeability in the presence of adhesive bubble interactions, soumis à *Soft Matter* 2022

## Conférences internationales

**Jordan Seknagi and Reinhard Höhler** : Foam structures depend on physico-chemistry : consequences for drainage, Poster, *Liquid Matter Conference, Prague, 2021*





# Bibliographie

---

- [1] Subramaniam Anand Bala Abkarian Manouk Mahadevan L Stone Howard A. « Mechanics of interfacial composite materials ». In : *Langmuir* 22.24 (2006), p. 10204-10208.
- [2] Manouk ABKARIAN et Anand Bala Kim Shin-Hyun Larsen Ryan J Yang Seung-Man Stone Howard A SUBRAMANIAM. « Dissolution arrest and stability of particle-covered bubbles ». In : *Physical review letters* 99.18 (2007), p. 188301.
- [3] Tayeb ABRAM et Rachid CHFAIRA. « Study of micelle solubilization ionic of an organic pollutant case of phenol ». In : *J. Mater. Environ. Sci.* 6 (2015), p. 491-498.
- [4] Zlatev Zahari Dimov Ivan Faragó István Havasi ÁGNES. « Richardson Extrapolation ». In : *Richardson Extrapolation*. De Gruyter, 2017.
- [5] Zhang Li Mikhailovskaya Alesya Yazhgur Pavel Muller François Cousin Fabrice Langevin Dominique Wang Nan Salonen ANNIINA. « Precipitating sodium dodecyl sulfate to create ultrastable and stimuable foams ». In : *Angewandte Chemie* 127.33 (2015), p. 9669-9672.
- [6] Zhang Li Tian Lili Du Huiling Rouzière Stéphan Wang Nan Salonen ANNIINA. « Foams stabilized by surfactant precipitates : Criteria for ultrastability ». In : *Langmuir* 33.29 (2017), p. 7305-7311.
- [7] Cantat Isabelle Cohen-Addad Sylvie Elias Florence Graner François Höhler Reinhard Pitois Olivier Rouyer Florence Saint-Jalmes ARNAUD. *Foams : structure and dynamics*. OUP Oxford, 2013.
- [8] MP ARONSON et HM PRINCEN. « Contact angles associated with thin liquid films in emulsions ». In : *Nature* 286.5771 (1980), p. 370-372.
- [9] Gurkov Theodor D Dimitrova Dora T Marinova Krastanka G Bilke-Crause Christine Gerber Carsten Ivanov Ivan B. « Ionic surfactants on fluid interfaces : determination of the adsorption ; role of the salt and the type of the hydrophobic phase ». In : *Colloids and Surfaces A : Physicochemical and Engineering Aspects* 261.1-3 (2005), p. 29-38.
- [10] Sonneville-Aubrun O Bergeron V Gulik-Krzywicki T Jönsson Bo Wennerström H Lindner P Cabane B. « Surfactant films in biliquid foams ». In : *Langmuir* 16.4 (2000), p. 1566-1579.
- [11] Vance BERGERON. « Disjoining pressures and film stability of alkyltrimethylammonium bromide foam films ». In : *Langmuir* 13.13 (1997), p. 3474-3482.

- [12] Vance BERGERON, Åsa WALTERMO et Per M CLAESSON. « Disjoining pressure measurements for foam films stabilized by a nonionic sugar-based surfactant ». In : *Langmuir* 12.5 (1996), p. 1336-1342.
- [13] Kenneth A BRAKKE. « The surface evolver ». In : *Experimental mathematics* 1.2 (1992), p. 141-165.
- [14] Claude BREZINSKI. *Accélération de la convergence en analyse numérique*. T. 584. Springer, 2006.
- [15] PC CARMAN. « Some physical aspects of water flow in porous media ». In : *Discussions of the Faraday Society* 3 (1948), p. 72-77.
- [16] François CHARRU. *Instabilités hydrodynamiques*. EDP sciences, 2012.
- [17] Ye COLLINS DAVID J NEILD ADRIAN DEMELLO ANDREW LIU AI-QUN AI. « The Poisson distribution and beyond : methods for microfluidic droplet production and single cell encapsulation ». In : *Lab on a Chip* 15.17 (2015), p. 3439-3459.
- [18] Laurent CORMIER. « La théorie classique de la nucléation ». In : (2013).
- [19] Séverine COSTA. « Rhéologie multiéchelle des mousses liquides ». Thèse de doct. Paris Est, 2012.
- [20] Cox SJ Bradley G Hutzler S Weaire D. « Vertex corrections in the theory of foam drainage ». In : *Journal of Physics : Condensed Matter* 13.21 (2001), p. 4863.
- [21] JA DE FEIJTER et A VRIJ. « Contact angles in thin liquid films : III. Interaction forces in Newton black soap films ». In : *Journal of Colloid and Interface Science* 70.3 (1979), p. 456-466.
- [22] Jean-Pierre DEMAILLY. *Analyse numérique et équations différentielles-4ème Ed*. EDP sciences, 2016.
- [23] BV DERJAGUIN, NV CHURAEV et VM MULLER. « The Derjaguin—Landau—Verwey—Overbeek (DLVO) theory of stability of lyophobic colloids ». In : *Surface Forces*. Springer, 1987, p. 293-310.
- [24] Bernard DIU et Claudine GUTHMANN. *Éléments de physique statistique*. T. 37. Editions Hermann, 1989.
- [25] Stocco Antonio Rio Emmanuelle Binks Bernard P Langevin DOMINIQUE. « Aqueous foams stabilized solely by particles ». In : *Soft Matter* 7.4 (2011), p. 1260-1267.
- [26] Wiebke DRENCKHAN et Stefan HUTZLER. « Structure and energy of liquid foams ». In : *Advances in colloid and interface science* 224 (2015), p. 1-16.
- [27] Diep Hung T Editions ELLIPSES. *Physique statistique*. 2006.

- [28] Salonen Anniina Gay Cyprien Maestro Armando Drenckhan Wiebke Rio EMMANUELLE. « Arresting bubble coarsening : A two-bubble experiment to investigate grain growth in the presence of surface elasticity ». In : *EPL (Europhysics Letters)* 116.4 (2017), p. 46005.
- [29] Dotchi EXEROWA et Pyotr M KRUGLYAKOV. *Foam and foam films : theory, experiment, application*. Elsevier, 1997.
- [30] Jean-Christophe GIMEL et Wyn BROWN. « A light scattering investigation of the sodium dodecyl sulfate-lysozyme system ». In : *The Journal of chemical physics* 104.20 (1996), p. 8112-8117.
- [31] Hugo C HAMAKER. « The London—van der Waals attraction between spherical particles ». In : *physica* 4.10 (1937), p. 1058-1072.
- [32] Reinhard HÖHLER, Jordan SEKNAGI et Andrew KRAYNIK. « Capillary pressure, osmotic pressure and bubble contact areas in foams ». In : *Soft Matter* 17.29 (2021), p. 6995-7003.
- [33] Frits HUISMAN et Karol J MYSELS. « Contact angle and the depth of the free-energy minimum in thin liquid films. Their measurement and interpretation ». In : *The Journal of Physical Chemistry* 73.3 (1969), p. 489-497.
- [34] Jacob N ISRAELACHVILI. *Intermolecular and surface forces*. Academic press, 2011.
- [35] Hidemi IYOTA et Rumien KRASSTEV. « Miscibility of sodium chloride and sodium dodecyl sulfate in the adsorbed film and aggregate ». In : *Colloid and Polymer Science* 287.4 (2009), p. 425-433.
- [36] Poulin Philippe Nallet Frédéric Cabane Bernard Bibette JÉRÔME. « Evidence for newton black films between adhesive emulsion droplets ». In : *Physical Review Letters* 77.15 (1996), p. 3248.
- [37] Ning Yu Xiaoyang Sheng Youjie Zong Ruowen Li Changhai Lu Shouxian JIANG. « Role of salts in performance of foam stabilized with sodium dodecyl sulfate ». In : *Chemical Engineering Science* 216 (2020), p. 115474.
- [38] Charles KITTEL, Paul MCEUEN et Paul MCEUEN. *Introduction to solid state physics*. T. 8. Wiley New York, 1996.
- [39] Stephan A KOEHLER, Sascha HILGENFELDT et Howard A STONE. « A generalized view of foam drainage : experiment and theory ». In : *Langmuir* 16.15 (2000), p. 6327-6341.
- [40] T KOLAROV, A SCHELUDKO et D EXEROWA. « Contact angle between black film and bulk liquid ». In : *Transactions of the Faraday Society* 64 (1968), p. 2864-2873.

- [41] Georgios M KONTOGEORGIS, Bjørn MARIBO-MOGENSEN et Kaj THOMSEN. « The Debye-Hückel theory and its importance in modeling electrolyte solutions ». In : *Fluid Phase Equilibria* 462 (2018), p. 130-152.
- [42] Dominique LANGEVIN. « Aqueous foams and foam films stabilised by surfactants. Gravity-free studies ». In : *Comptes Rendus Mécanique* 345.1 (2017), p. 47-55.
- [43] Ralph A LEONARD et Robert LEMLICH. « A study of interstitial liquid flow in foam. Part I. Theoretical model and application to foam fractionation ». In : *AIChE journal* 11.1 (1965), p. 18-25.
- [44] Huiling LU. « Contribution à l'étude des relations structure-propriétés de molécules amphiphiles à tête sucre ». Thèse de doct. Compiègne, 2016.
- [45] Joël MERKER et Jean-Jacques SZCZECINIARZ. « Théorème de Gauss-Bonnet pour les surfaces : vers une philosophie intrinsèque de la géométrie différentielle (Partie I) ». In : (2019).
- [46] Michel MITOV. *Matière sensible. Mousses, gels, cristaux liquides et autres miracles : Mousses, gels, cristaux liquides et autres miracles*. Média Diffusion, 2014.
- [47] Cécile MONTEUX. « Adsorption et rhéologie interfaciale de complexes polyélectrolytes-tensioactifs ». Thèse de doct. Université Pierre et Marie Curie-Paris VI, 2004.
- [48] Aymeric MOUQUET. « Structure et élasticité des films moussés : Effets de la distribution des tailles des bulles ». Thèse de doct. Paris Est, 2018.
- [49] SJ NEETHLING, HT LEE et JJ CILLIERS. « A foam drainage equation generalized for all liquid contents ». In : *Journal of Physics : Condensed Matter* 14.3 (2001), p. 331.
- [50] Niraula Tulasi Prasad Bhattarai Ajaya Chatterjee Sujeet Kumar Biratnagar NEPAL. « Sodium dodecylsulphate : A very useful Surfactant for Scientific Investigations ». In : *Journal of Knowledge and Innovation* 2.1 (2014), p. 111-113.
- [51] Roland R NETZ. « Electrostatistics of counter-ions at and between planar charged walls : From Poisson-Boltzmann to the strong-coupling theory ». In : *The European Physical Journal E* 5.1 (2001), p. 557-574.
- [52] Lorenceau Elise Louvet NICOLAS et Rouyer Florence Pitois OLIVIER. « Permeability of aqueous foams ». In : *The European Physical Journal E* 28.3 (2009), p. 293-304.
- [53] Rouyer Florence Pitois Olivier Lorenceau Elise Louvet NICOLAS. « Permeability of a bubble assembly : From the very dry to the wet limit ». In : *Physics of Fluids* 22.4 (2010), p. 043302.
- [54] Bey Houda Wintzenrieth Frederic Ronsin OLIVIER et Höhler Reinhard Cohen-Addad SYLVIE. « Stabilization of foams by the combined effects of an insoluble gas species and gelation ». In : *Soft Matter* 13.38 (2017), p. 6816-6830.

- [55] Pierre PAPON. « Physique des transitions de phases ». In : (1999).
- [56] Pierre-Yves PERRIN. « Réarrangements et auto-organisation induits par une déformation dans une émulsion concentrée ». Thèse de doct. Paris 6, 2017.
- [57] Spencer Umfreville PICKERING. « Cxcvi.—emulsions ». In : *Journal of the Chemical Society, Transactions* 91 (1907), p. 2001-2021.
- [58] Olivier Lorenceau Elise Louvet Nicolas Rouyer Florence PITOIS. « Specific surface area model for foam permeability ». In : *Langmuir* 25.1 (2009), p. 97-100.
- [59] Olivier Louvet N Lorenceau Elise Rouyer Florence PITOIS. « Node contribution to the permeability of liquid foams ». In : *Journal of colloid and interface science* 322.2 (2008), p. 675-677.
- [60] P POULIN et J BIBETTE. « Adhesion of water droplets in organic solvent ». In : *Langmuir* 14.22 (1998), p. 6341-6343.
- [61] H. M. PRINCEN. « Osmotic Pressure of Foams and Highly Concentrated Emulsions. 1. Theoretical Considerations ». In : *Langmuir* 2.4 (1986).
- [62] H.M PRINCEN, M.P ARONSON et J.C MOSER. « Highly concentrated emulsions. II. Real systems. The effect of film thickness and contact angle on the volume fraction in creamed emulsions ». In : *Journal of Colloid and Interface Science* 75.1 (1980), p. 246-270.
- [63] HM PRINCEN. « Contact angles and transition regions in soap films ». In : *The Journal of Physical Chemistry* 72.9 (1968), p. 3342-3345.
- [64] HM PRINCEN. « Geometry of clusters of strongly coagulated fluid drops and the occurrence of collapsed Plateau borders ». In : *Colloids and surfaces* 9.1 (1984), p. 47-66.
- [65] HM PRINCEN et AD KISS. « Osmotic pressure of foams and highly concentrated emulsions. 2. Determination from the variation in volume fraction with height in an equilibrated column ». In : *Langmuir* 3.1 (1987), p. 36-41.
- [66] HM PRINCEN et SG MASON. « Permeability of soap films to gases ». In : *Journal of Colloid Science* 20.4 (1965), p. 353.
- [67] Boryan P RADOEV, Alexei D SCHELUKDO et Emil D MANEV. « Critical thickness of thin liquid films : theory and experiment ». In : *Journal of Colloid and Interface Science* 95.1 (1983), p. 254-265.
- [68] W RAMSDEN. « Separation of solids in the surface-layers of solutions and ‘suspensions’(observations on surface-membranes, bubbles, emulsions, and mechanical coagulation).—Preliminary account ». In : *Proceedings of the royal Society of London* 72.477-486 (1904), p. 156-164.

- [69] Maestro Armando Drenckhan Wiebke Rio Emmanuelle Höhler REINHARD. « Liquid dispersions under gravity : volume fraction profile and osmotic pressure ». In : *Soft Matter* 9.8 (2013), p. 2531-2540.
- [70] Laure RIDEL. « Émulsions de Pickering : approche théorique et applications : analyse physico-chimique des phénomènes interfaciaux : obtention d'émulsions de Pickering nanométriques de manière spontanée et d'émulsions foisonnées de Pickering ». Thèse de doct. Université Claude Bernard-Lyon I, 2015.
- [71] Emmanuelle RIO. « Stabilité des mousses : quelques expériences montrant l'influence de la rhéologie de surface ». Thèse de doct. Université Paris Sud-Paris XI, 2013.
- [72] Christophe ROLAND. « Méthodes d'accélération de convergence en analyse numérique et en statistique ». Thèse de doct. Université des Sciences et Technologie de Lille-Lille I, 2005.
- [73] Abdelmounaim SAFER. « Introduction à la chimie des surfaces ». In : (2018).
- [74] Arnaud SAINT-JALMES. « Physical chemistry in foam drainage and coarsening ». In : *Soft Matter* 2.10 (2006), p. 836-849.
- [75] Maria SAMMALKORPI, Mikko KARTTUNEN et Mikko HAATAJA. « Ionic surfactant aggregates in saline solutions : sodium dodecyl sulfate (SDS) in the presence of excess sodium chloride (NaCl) or calcium chloride (CaCl<sub>2</sub>) ». In : *The Journal of Physical Chemistry B* 113.17 (2009), p. 5863-5870.
- [76] Yann Yip Cheung SANG. « Vers des micromousses stimulables ». Thèse de doct. Université Paris-Diderot-Paris VII, 2009.
- [77] Fan Chao Jia Jihui Peng Bo Liang Yunfeng Li Jingwei Liu SHUANGXING. « Molecular dynamics study on CO<sub>2</sub> foam films with sodium dodecyl sulfate : Effects of surfactant concentration, temperature, and pressure on the interfacial tension ». In : *Energy & Fuels* 34.7 (2020), p. 8562-8574.
- [78] ER SMITH, DM HEYES et D DINI. « Towards the Irving-Kirkwood limit of the mechanical stress tensor ». In : *The Journal of chemical physics* 146.22 (2017), p. 224109.
- [79] Guyot Pierre Kraynik Andrew M Reinelt Douglas Cohen-Addad SYLVIE. « Elastic behavior of confined soap froth ». In : *Soft Matter* 15.41 (2019), p. 8227-8237.
- [80] Höhler Reinhard Yip Cheung Sang Yann Lorenceau Elise Cohen-Addad SYLVIE. « Osmotic pressure and structures of monodisperse ordered foam ». In : *Langmuir* 24.2 (2008), p. 418-425.

- [81] Lorenceau Elise Sang Yann Yip Cheung Höhler Reinhard Cohen-Addad SYLVIE. « A high rate flow-focusing foam generator ». In : *Physics of fluids* 18.9 (2006), p. 097103.
- [82] Destribats Mathieu Wolfs Mélanie Pinaud Florent Lapeyre Véronique Sellier Elisabeth Schmitt Véronique Ravaine VALÉRIE. « Pickering emulsions stabilized by soft microgels : influence of the emulsification process on particle interfacial organization and emulsion properties ». In : *Langmuir* 29.40 (2013), p. 12367-12374.
- [83] Destribats Mathieu Lapeyre Véronique Sellier Elisabeth Leal-Calderon Fernando Ravaine Valérie Schmitt VÉRONIQUE. « Origin and control of adhesion between emulsion drops stabilized by thermally sensitive soft colloidal particles ». In : *Langmuir* 28.8 (2012), p. 3744-3755.
- [84] Denis WEAIRE et Robert PHELAN. « A counter-example to Kelvin's conjecture on minimal surfaces ». In : *Philosophical Magazine Letters* 69.2 (1994), p. 107-110.
- [85] Denis L WEAIRE et Stefan HUTZLER. *The physics of foams*. Oxford University Press, 2001.