

THÈSE DE DOCTORAT
spécialité : Physique

présentée par
SÉVERINE COSTA

pour obtenir le grade de

DOCTEUR
DE L'UNIVERSITÉ PARIS-EST MARNE-LA-VALLÉE

RHÉOLOGIE MULTIÉCHELLE DES MOUSSES LIQUIDES

Soutenue le 02 Octobre 2012

Devant le jury composé de :

M.	MICHEL CLOITRE	RAPPORTEUR
MME	SYLVIE COHEN-ADDAD	DIRECTEUR DE THÈSE
M.	REINHARD HÖHLER	CO-DIRECTEUR DE THÈSE
M.	ANDREW KRAYNIK	EXAMINATEUR
MME	DOMINIQUE LANGEVIN	RAPPORTEUR
M.	OLIVIER PITOIS	PRÉSIDENT DU JURY

A ma Maman,

REMERCIEMENTS

Voici une page qui se détourne avec l'achèvement de cette thèse ; je n'aurais jamais pu la mener à bien sans votre soutien à tous...

Mes premiers remerciements vont tout naturellement à Sylvie Cohen-Addad et Reinhard Höhler pour m'avoir encadrer durant ces trois années de thèse. Leur complémentarité a été un atout important dans la mise au point et l'interprétation des expériences. Je me souviendrai longtemps de nos discussions scientifiques. Merci de votre disponibilité et de m'avoir fait découvrir le monde merveilleux (et surtout complexe) des mousses liquides.

Je remercie l'ensemble de mon jury de thèse, en particulier Dominique Langevin et Michel Cloitre d'avoir accepté de rapporter ce travail. Je remercie également Olivier Pitois d'avoir présidé ce jury et Andrew Kraynik d'avoir fait le déplacement en France pour assister à ma soutenance.

Ce travail de thèse a débuté en Octobre 2009 au Laboratoire de Physique de la Matière Divisée et des Interfaces (LPMDI) de l'Université Paris-Est Marne-la-Vallée et je remercie Yamin Leprince, directrice du laboratoire, de m'avoir accueillie. Je remercie aussi Elise Lorenceau et Florence Rouyer pour toutes les discussions, l'aide et les conseils qu'elles ont pu m'apporter durant ces trois années. Un grand merci à Hubert Sizun sans qui mes premières expériences n'aurait jamais pu voir le jour. Merci à Aline Delbos pour tous les précieux conseils qu'elle m'a donné durant cette première année et qui m'ont été utiles durant toute ma thèse.

En Octobre 2010, j'ai suivi le départ de mes encadrants du laboratoire pour venir à l'Institut des Nanosciences de Paris (INSP) à l'Université Pierre et Marie Curie. Je remercie Bernard Perrin, directeur du laboratoire, et Tristant Baumberger, responsable de l'équipe Mécanique multi-échelle des solides faibles, de m'avoir accueillie. Ces deux dernières années de thèse n'auraient jamais été les mêmes sans les membres composant mon bureau. Merci à Marie Le Merrer, Frédéric Wintzenrieth et Hayfa

Souhaiter pour l'écoute et le soutien qu'ils ont su m'apporter dans les moments les plus difficiles de cette thèse. Bon courage aux deux derniers pour la fin de leur thèse, la rédaction du mémoire, ce n'est que du plaisir !

Enfin, je remercie mes amis pour s'être passionnés pour le monde des bulles durant ces trois années. Un grand merci au gang du rer, Nini et les Flos carrées, pour avoir égayé autant de matinées et de soirées dans les transports en commun !

Un merci tout particulier à toi, Nicolas, qui me supporte depuis quelques années. Merci d'être là, de m'écouter, de me soutenir et surtout d'avoir relu tant de fois les chapitres de ce mémoire ! Je pense que maintenant la rhéologie des mousses n'a plus aucun secret pour toi !

Pour finir, un grand merci à ma famille et en particulier à mon père et ma grand-mère pour leur soutien inconditionnel depuis tant d'années. C'est grâce à vous que je suis devenue la personne que je suis, et sans vous aucun de mes projets n'aurait pu aboutir. Papa, sache qu'après 23 ans sur les bancs de l'école, mes études sont finies et que sans toi rien n'aurait été possible ! Merci pour tout.

TABLE DES MATIÈRES

Notations	13
Introduction	17
1 Généralités sur les mousses aqueuses	21
1.1 Structure d'une mousse	21
1.1.1 Matériau multiéchelle	21
1.1.2 Moussabilité	22
1.1.3 Lois d'équilibre local	23
1.1.4 Structure locale	23
1.1.5 Pression osmotique	25
1.1.6 Vieillessement	27
1.2 Rhéologie interfaciale	29
1.2.1 Viscoélasticité des interfaces	29
1.2.2 Rigidité des interfaces	32
1.3 Rhéologie des mousses	33
1.3.1 Contrainte seuil	34
1.3.2 Viscoélasticité linéaire	35
2 Rhéologie interfaciale des solutions moussantes	41
2.1 Introduction	41
2.2 Les solutions moussantes	42
2.2.1 Choix des tensioactifs	42

2.2.2	Préparation des solutions	47
2.2.3	Propriétés physico-chimiques des mélanges	48
2.3	Viscoélasticité dilatationnelle interfaciale	49
2.3.1	Influence de l'amplitude de déformation	50
2.3.2	Evolution du module E^* avec la fréquence d'oscillation	53
2.3.3	Effets comparés des co-tensioactifs et du glycérol	54
2.4	Viscosité interfaciale de cisaillement	56
2.5	Conclusions	60
3	Viscoélasticité d'une monocouche de bulles	63
3.1	Introduction	63
3.2	Dispositif expérimental	65
3.2.1	Rhéomètre haute fréquence	65
3.2.2	Contrôle de la pression osmotique	67
3.3	Mise en place de la monocouche	69
3.3.1	Fabrication	69
3.3.2	Observation et analyse de la structure de la monocouche	70
3.3.3	Etude du glissement	73
3.4	Article : The dissipative rheology of bubble monolayers	78
3.5	Compléments sur l'article	89
3.5.1	Elasticité quasi-statique	89
3.5.2	Amplitudes des trois premières harmoniques	90
3.5.3	Influence de l'épaisseur de l'entrefer sur la réponse de la monocouche	91
3.6	Viscoélasticité d'une monocouche pour un système mobile	91
3.7	Conclusion	95
4	Couplage entre relaxations des mousses 3D désordonnées et la rhéologie interfaciale	99
4.1	Introduction	99
4.2	Article : The coupling between viscoelastic relaxations in 3D foams and interfacial rheology	100
4.3	Mousses et méthode expérimentale	114
4.3.1	Générateur à colonne poreuse	114
4.3.2	Evolution temporelle de la structure des mousses	114
4.3.3	Méthode expérimentale pour la rhéométrie	119

4.4	Compléments sur l'article	120
4.4.1	Linéarité de la réponse	120
4.4.2	Modules de cisaillement d'une mousse SLES–CAPB–LOH entre 0.01 et 100 Hz	122
4.4.3	Viscoélasticité des mousses SLES–CAPB–LOH et SLES–CAPB– MAC	123
4.5	Conclusion	126
5	Relaxation des mousses ordonnées	129
5.1	Introduction	129
5.2	Fabrication des mousses monodisperses	130
5.2.1	Préparation du mélange C_6F_{14} /Azote	130
5.2.2	Générateur microfluidique	131
5.2.3	Mesure du diamètre des bulles	133
5.3	Dispositif expérimental	134
5.3.1	La cellule osmotique	134
5.3.2	Mise en place de l'échantillon dans le rhéomètre	135
5.3.3	Etude du glissement	139
5.4	Réponse viscoélastique des mousses cristallines à pression osmotique fixée	140
5.4.1	Influence de l'amplitude de déformation	142
5.4.2	Comparaison avec les mousses polydisperses	143
5.5	Effet de la pression osmotique	147
5.6	Comparaison avec une mousse confinée désordonnée	149
5.7	Conclusion	150
	Conclusion	153
	Annexes	157
A	Viscoélasticité des interfaces	157
B	Influence du glissement sur la réponse viscoélastique de la monocouche	163
C	Test de validation du rhéomètre : caractérisation d'un liquide vis- queux Newtonien	167
D	Fabrication des générateurs microfluidiques	168
	Bibliographie	171

NOTATIONS

Les principales notations et abréviations utilisées dans ce mémoire sont répertoriées ici.

A	Aire d'une bulle
AOK	α -oléfine sulfonate de sodium
Bo	Nombre de Boussinesq
C_6F_{14}	Perfluorohexane
Ca	Nombre capillaire
CAPB	Bétaïne de cocoamidopropyle
c.c.	Cubique centrée
c.f.c.	Cubique à faces centrées
cmc	Concentration micellaire critique
d	Diamètre des bulles
E^*	Module complexe de dilatation de surface
E'	Module élastique de dilatation de surface
E''	Module visqueux de dilatation de surface
E_∞	Elasticité limite maximale d'une interface
f	Fréquence d'oscillation
f_c	Fréquence caractéristique de relaxation d'une mousse
g	Accélération gravitationnelle

Notations

G_o	Module de cisaillement statique d'une mousse
G^*	Module complexe de cisaillement d'une mousse
G'	Module élastique de cisaillement d'une mousse
G''	Module de perte de cisaillement d'une mousse
G_s^*	Module complexe de cisaillement de surface
G'_s	Module élastique de cisaillement de surface
G''_s	Module visqueux de cisaillement de surface
h	Entrefer du rhéomètre
H	Différence de hauteur entre le liquide dans la pipette et la cellule osmotique
h.c.	Hexagonale compacte
LOH	Dodécanol
MAC	Acide myristique
n	Nombre de couches de bulles dans une mousse ordonnée
P	Pression
P_o	Pression atmosphérique
P_B	Pression dans les bulles
P_{Pb}	Pression dans les bordures de Plateau
PMMA	Polyméthacrylate de méthyle
POE	Oxyde de polyéthylène
PTFE	Polytétrafluoroéthylène
r	Rayon de courbure des bordures de Plateau
R	Rayon moyen des bulles
R_{32}	Rayon de Sauter de l'ensemble des bulles d'une mousse
S	Aire de l'échantillon dans le rhéomètre
SLES	Lauryl éther sulfate de sodium
t	Temps
T	Tension de surface d'une interface liquide/gaz
V	Volume d'une bulle
δ	Epaisseur d'un film
γ_o	Amplitude de déformation
γ_{os}	Amplitude de cisaillement de surface

η	Viscosité de la solution moussante
η_{eff}	Viscosité effective de la mousse
η_s^*	Viscosité complexe de cisaillement de surface
η_s'	Partie réelle de la viscosité complexe de cisaillement de surface
η_s''	Partie imaginaire de la viscosité complexe de cisaillement de surface
η_∞	Viscosité effective qui domine à haute fréquence
Φ	Fraction volumique de gaz
Φ_c	Fraction volumique de gaz d'un empilement compact de sphères
κ	Viscosité de dilatation de surface
ρ	Masse volumique de la mousse
Π	Pression osmotique
σ_o	Amplitude de la contrainte de cisaillement mesurée par le rhéomètre
σ_o'	Amplitude élastique de la contrainte de cisaillement mesurée par le rhéomètre
σ_o''	Amplitude visqueuse de la contrainte de cisaillement mesurée par le rhéomètre
σ_y	Contrainte seuil de la mousse
σ_s^*	Contrainte complexe de cisaillement de surface
ω	Pulsation d'oscillation
Ω	Facteur d'échelle en fréquence

INTRODUCTION

Les mousses sont des empilements compacts de bulles de gaz dispersées dans une solution de tensioactifs. Elles sont omniprésentes autour de nous. Très connues dans le domaine agroalimentaire ou cosmétique, elles sont aussi utilisées à grande échelle dans de nombreuses applications techniques et industrielles (extraction du pétrole, décontamination nucléaire, séparation de minerais...). L'utilisation des mousses présente plusieurs avantages : elles peuvent se comporter mécaniquement comme un liquide ou comme un solide, ce sont des fluides peu denses et il est possible de contrôler leur structure et leurs propriétés physico-chimiques.

Lorsqu'une mousse est soumise à un faible cisaillement, elle se déforme comme un solide viscoélastique. Au-delà du seuil d'écoulement, elle se déforme de manière plastique puis s'écoule comme un liquide visqueux. Cette transition entre comportements solide et liquide peut aussi être effectuée en augmentant la fraction volumique de liquide. Ce faisant, les bulles sont de moins en moins déformées dans l'empilement, la densité d'énergie de surface (à l'origine de l'élasticité d'une mousse) diminue, tout comme la pression osmotique qui confine les bulles et s'annule à la transition. Les mousses présentent des propriétés structurales et rhéologiques qui, à l'échelle macroscopique, sont similaires à celles d'autres fluides complexes constitués d'empilements désordonnés et compacts de petites unités molles dispersées dans un liquide visqueux : les émulsions concentrées bien sûr, mais également les pâtes molles, les suspensions concentrées de billes de gel, ou encore les phases oignons concentrées en tensioactifs. La question fondamentale de savoir si les propriétés mécaniques si-

milaires de ces différents systèmes ont une origine générique, liée au désordre est ouverte.

Dans le domaine viscoélastique, la réponse linéaire des mousses fait apparaître différents modes de relaxation dont les temps caractéristiques s'étendent sur plusieurs décades en fréquence. Les relaxations lentes sont couplées à la dynamique des réarrangements induits par le vieillissement. Au-delà, les mousses montrent une dissipation anormale : leur module complexe de cisaillement varie non linéairement avec la fréquence, de manière similaire à celle d'autres systèmes désordonnés ; mais cette dissipation dépend aussi de la rigidité des interfaces liquide/gaz. Selon les tensioactifs utilisés pour stabiliser la mousse, les interfaces résistent plus ou moins à une déformation imposée. Leur rigidité fixe les conditions aux limites des écoulements hydrodynamiques des écoulements dans les films et leurs jonctions. Les relaxations résultent de processus à l'échelle des bulles, des films ou des interfaces liquide/gaz et posent donc un problème multiéchelle dans l'espace et dans le temps.

Dans cette thèse, nous nous intéressons aux relaxations viscoélastiques des mousses et nous avons cherché à comprendre leur origine à l'échelle des bulles, des films et des interfaces. Notre objectif est de distinguer l'impact du désordre de la structure d'une part et celui de la rhéologie des interfaces d'autre part. Nous mettons en œuvre des approches nouvelles qui nous permettent d'étudier les relaxations des mousses dans le domaine fréquentiel où la dynamique des tensioactifs est attendue (trop élevé pour que la dynamique du mûrissement ait un effet). Les mousses que nous élaborons sont de structure désordonnée ou ordonnée, de rigidité interfaciale caractérisée, et leur réponse rhéologique est étudiée à fraction volumique de gaz ou à pression osmotique contrôlée.

Dans le premier chapitre de ce mémoire, nous rappelons quelques propriétés générales des mousses et des interfaces, concernant notamment leur structure et leur rhéologie. Nous présentons au deuxième chapitre les solutions moussantes, mises en œuvre pour élaborer nos mousses ainsi que leurs propriétés interfaciales de dilatation et de cisaillement. Dans le troisième chapitre, nous étudions la réponse viscoélastique d'une mousse modèle constituée d'une monocouche de bulles. Le dispositif expérimental original à pression osmotique contrôlée, mis au point pour cette étude, est décrit. Sous la forme d'un article, nous présentons nos résultats et montrons, à l'aide d'un modèle quantitatif, comment la réponse des monocouches est couplée à la rhéologie interfaciale. Le quatrième chapitre est consacré à l'étude des relaxations

viscoélastiques des mousses de structure 3D désordonnées. Les résultats et leur discussion sont présentés dans un article. L'impact de l'élasticité dilatationnelle des interfaces sur le module complexe de cisaillement des mousses est mis en évidence et les lois d'échelle des fréquences caractéristiques de relaxation sont établies. Les résultats sont comparés aux prédictions des modèles de la viscoélasticité des milieux désordonnés mous. Enfin, dans le cinquième chapitre, nous revenons à un système modèle, cette fois constitué d'une mousse 3D ordonnée. Nous montrons comment de telles structures sont élaborées, et en réunissant les outils expérimentaux mis au point aux chapitres 3 et 4, nous étudions leur module complexe de cisaillement à pression osmotique contrôlée.

Cette étude vise à faire la synthèse entre les caractéristiques des relaxations mises en évidence pour les systèmes modèles ordonnés (monocouches de bulles), les mousses 3D ordonnées et les mousses 3D désordonnées. Elle tente de jeter les bases d'une modélisation quantitative du couplage entre relaxations interfaciales et relaxations des mousses 3D.

CHAPITRE 1

GÉNÉRALITÉS SUR LES MOUSSES AQUEUSES

1.1 Structure d'une mousse

Qu'est ce qu'une mousse ? La question peut faire sourire, mais la réponse n'est pas si évidente. Depuis l'enfance, nous savons qu'une mousse aqueuse est constituée de gaz et de liquide. Cependant, le comportement de ce matériau est très différent de celui des fluides qui le composent. Il possède à la fois les propriétés mécaniques d'un solide et celles d'un liquide. Les mousses continuent à passionner de nombreux scientifiques, puisque ce matériau complexe n'a toujours pas livré tous ses secrets.

1.1.1 Matériau multiéchelle

Une mousse aqueuse est une dispersion de gaz dans une phase continue liquide. Sa structure implique au minimum quatre échelles de longueur [1] (cf. figure 1.1). A l'échelle macroscopique, la mousse apparaît comme un matériau mou, homogène et opaque. A une échelle plus fine, elle est constituée de bulles de gaz, éventuellement de tailles différentes, séparées par des films liquides. Enfin à l'échelle moléculaire, les films sont stabilisés par les molécules amphiphiles adsorbées à leur surface et appelées

tensioactifs. Les propriétés macroscopiques d'une mousse, telles que sa structure, son vieillissement ou son comportement mécanique, sont reliées aux phénomènes se produisant aux échelles plus petites.

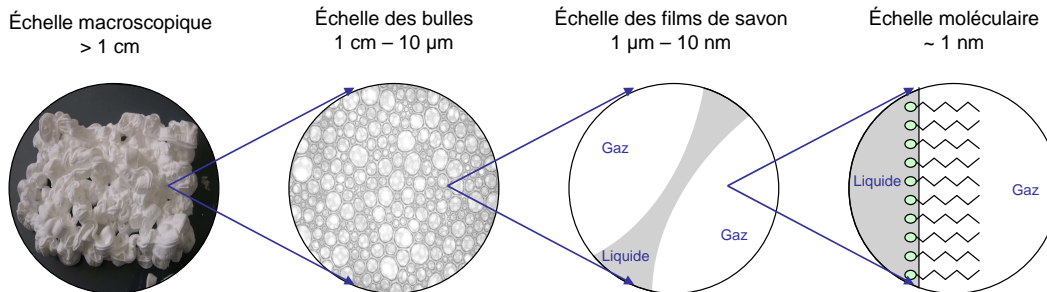


Figure 1.1 *Différentes échelles d'observation d'une mousse aqueuse.*

L'un des paramètres qui caractérise une mousse est sa fraction volumique de gaz Φ , définie comme le rapport entre le volume de gaz et le volume total de la mousse. Pour des valeurs de Φ inférieures à la fraction volumique de gaz Φ_c d'un empilement compact de sphères, le système n'est pas considéré comme une mousse mais comme un liquide à bulles. Cette limite, appelée transition de blocage, est de 0.64 pour les mousses monodisperses désordonnées et de 0.74 pour les mousses monodisperses ordonnées de structure cubique à faces centrées (c.f.c.) ou hexagonale compacte (h.c.). Pour des fractions volumiques de gaz légèrement supérieures à cette limite, le système est appelé "mousse humide". La quantité de liquide dans les interstices de l'empilement est importante et les bulles sont quasiment sphériques. Par contre si $\Phi \rightarrow 1$, la quantité de liquide dans les interstices est très faible et les bulles sont polyédriques; ce système est appelé "mousse sèche". Le passage d'une mousse humide à une mousse sèche se fait ainsi continûment.

1.1.2 Moussabilité

En présence de gaz et de liquide, une mousse ne se forme pas spontanément. Il est nécessaire d'apporter de l'énergie au système pour disperser le gaz dans le liquide [1]. Un mélange gaz/liquide pur ne mousse pas. Pour stabiliser une mousse, il est nécessaire d'ajouter des molécules tensioactives. Ces molécules s'adsorbent préférentiellement aux interfaces car elles possèdent une partie hydrophile et une autre hydrophobe. Pour stabiliser les films minces entre les bulles, les tensioactifs

doivent recouvrir le plus rapidement possible les interfaces liquide/gaz. Leur présence induit des forces répulsives entre les surfaces des bulles, ce qui stabilise les films et diminue la coalescence.

La présence des tensioactifs modifie la rhéologie des interfaces. Comme nous le verrons dans le paragraphe 2.2.1, l'élasticité des interfaces est aussi un paramètre important dans la formation des mousses. Nous montrons dans cette thèse que ce phénomène est d'une importance fondamentale pour la viscoélasticité des mousses.

1.1.3 Lois d'équilibre local

Loi de Laplace

La différence de pression de part et d'autre d'une interface courbée est reliée à la tension de surface T et aux rayons de courbure principaux R_{c1} et R_{c2} de l'interface [2].

$$\Delta P = T \left(\frac{1}{R_{c1}} + \frac{1}{R_{c2}} \right) \quad (1.1)$$

Pour une bulle dans l'air ou un film dans une mousse, il y a deux interfaces liquide/gaz. De plus, si les bulles sont sphériques ($R_{c1} = R_{c2}$), alors l'équation 1.1 se simplifie :

$$\Delta P = \frac{4T}{R_{c1}} \quad (1.2)$$

Lois de Plateau

Dans son traité datant de la fin du XIXe siècle, J. Plateau a établi les règles gouvernant la structure d'une mousse sèche à l'équilibre mécanique [3], illustrées sur la figure 1.2 :

- les films se rejoignent toujours par trois en formant des angles de 120° , pour former une arête appelée bordure de Plateau ;
- les bordures se rencontrent par quatre au centre d'un tétraèdre régulier en formant des angles de 109.5° , pour former une jonction appelée nœud.

1.1.4 Structure locale

Mousses monodisperses

Une mousse est monodisperse lorsque les bulles ont toutes la même taille. Si la mousse est humide, il n'y a pas de frottement statique entre les bulles, ce qui

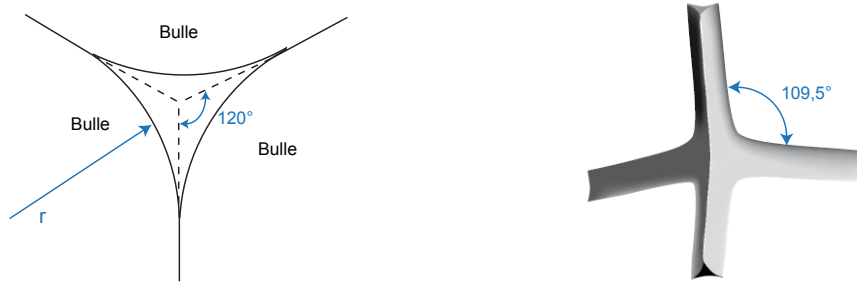
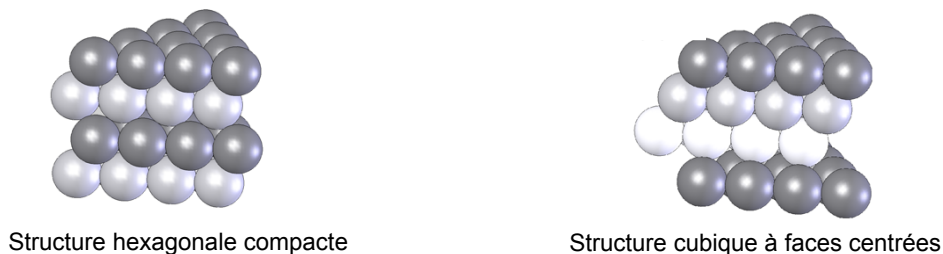


Figure 1.2 *Eléments de structure d'une mousse. A gauche est représentée une bordure de Plateau avec son rayon de courbure r . A droite est schématisé un nœud à la jonction entre quatre bordures de Plateau.*

permet à la mousse de relaxer rapidement vers une configuration compacte où les bulles sont ordonnées [2]. Deux structures compactes apparaissent préférentiellement : la structure hexagonale compacte et la structure cubique à faces centrées (cf. figure 1.3). Bien que ces structures se forment de manière équiprobable lors de la création de la mousse, la structure c.f.c. est la plus fréquemment observée car elle est mécaniquement plus stable que la structure h.c. [4].



Structure hexagonale compacte

Structure cubique à faces centrées

Figure 1.3 *Empilements compacts de sphères monodisperses : la structure h.c. est constituée d'une superposition périodique de plans compacts A-B-A-B... alors que la structure c.f.c. est un empilement de trois plans A-B-C-A-B-C...*

Lorsqu'une mousse est sèche, les bulles se facettent en respectant les lois de Plateau. La structure d'équilibre d'une mousse monodisperse ordonnée est une structure de Kelvin de symétrie cubique centrée. Chaque bulle est composée de huit faces hexagonales régulières courbées et de six faces carrées planes (cf. figure 1.4.a). La figure 1.4.b. montre un empilement de cinq couches de bulles dans une structure de Kelvin, observé dans la direction cristallographique [220]. La transition entre la structure c.f.c. et la structure de Kelvin est observée pour une fraction volumique Φ proche de 0.93 [5]. Dans la limite sèche, la structure de Weaire-Phelan présente une

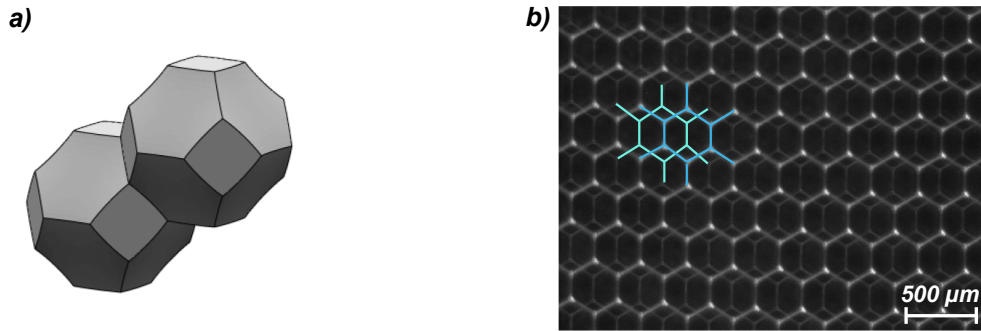


Figure 1.4 a) Deux cellules élémentaires de Kelvin. b) Empilement de bulles qui forment une structure de Kelvin, vu dans la direction [220]. Le motif en "double Y" mis en surbrillance est caractéristique de cette structure.

énergie interfaciale légèrement plus faible que celle de Kelvin [1]. Cependant, elle est difficile à mettre en évidence expérimentalement.

Mousses polydisperses

Lorsque les bulles ont des tailles très différentes les unes des autres, elles forment une mousse polydisperse. Comme illustré sur la figure 1.5, les bulles sont sphériques pour des fractions volumiques de gaz proches de Φ_c (bas de la figure) et polyédriques pour de grandes fractions volumiques de gaz (haut de la figure).

Notons que dans une mousse polydisperse, la transition de blocage apparaît pour une fraction volumique de gaz supérieure¹ à $\Phi_c = 0.64$ [6]. Toutefois, dans les mousses que nous étudions par la suite, la polydispersité n'est pas si grande et ne modifie que très peu Φ_c . Nous négligerons donc cet effet.

1.1.5 Pression osmotique

Lorsqu'un système composé de deux solutions de même composition mais de concentrations différentes est séparé par une membrane semi-perméable, alors un flux de solvant s'établit de la solution diluée vers la solution concentrée. La pression à appliquer pour arrêter ce flux est appelée pression osmotique [1]. Elle a pour origine l'entropie des solutés.

Par analogie, Princen a défini la pression osmotique d'une mousse ou une émulsion [7, 8]. Elle n'est pas d'origine entropique, elle est due à l'augmentation de l'énergie interfaciale lorsque du liquide est extrait d'une mousse (ou d'une émulsion), à

1. Pour un empilement appolonien $\Phi_c = 1$

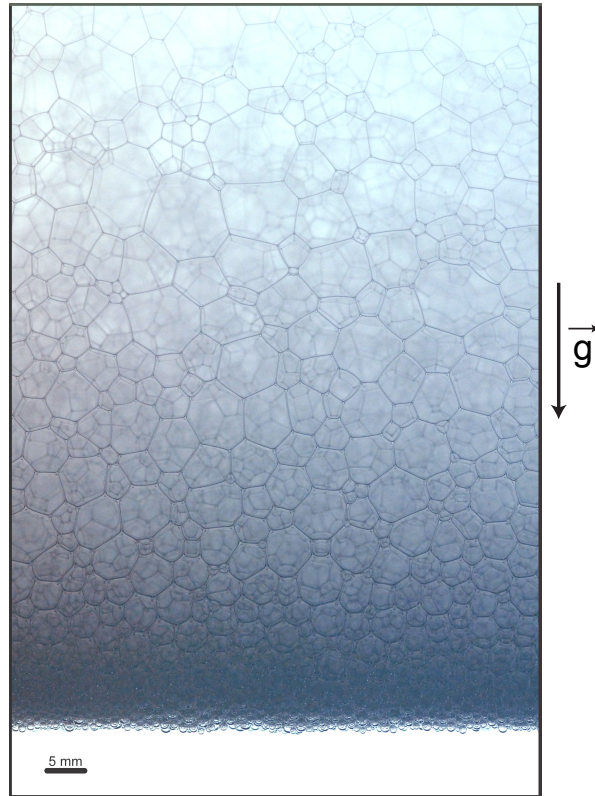


Figure 1.5 Photographie d'une mousse à l'équilibre (Cliché tiré du livre "Les mousses : structures et dynamique" [1]). Sous l'effet de la pesanteur, un gradient vertical de fraction volumique de gaz se forme.

volume de gaz constant. Comme le volume de la phase dispersée ne change pas, les bulles se facetent lorsque la mousse est asséchée. Sur la figure 1.6, une mousse est en contact avec le liquide moussant à travers une membrane semi-perméable. Afin d'abaisser son énergie interfaciale, la mousse aspire du liquide du réservoir pour épaissir les bordures de Plateau et arrondir les bulles. La force par unité de surface nécessaire pour stopper l'aspiration du liquide par la mousse est appelée pression osmotique Π . Elle est égale à la différence de pression entre le réservoir de liquide à la pression P et la pression atmosphérique P_o :

$$\Pi = P_o - P \quad (1.3)$$

La pression osmotique Π se déduit du travail nécessaire pour extraire de la mousse une quantité de liquide dV_l à volume de gaz constant. En négligeant l'énergie potentielle de gravité ainsi que la compressibilité du gaz, nous pouvons en déduire que ce

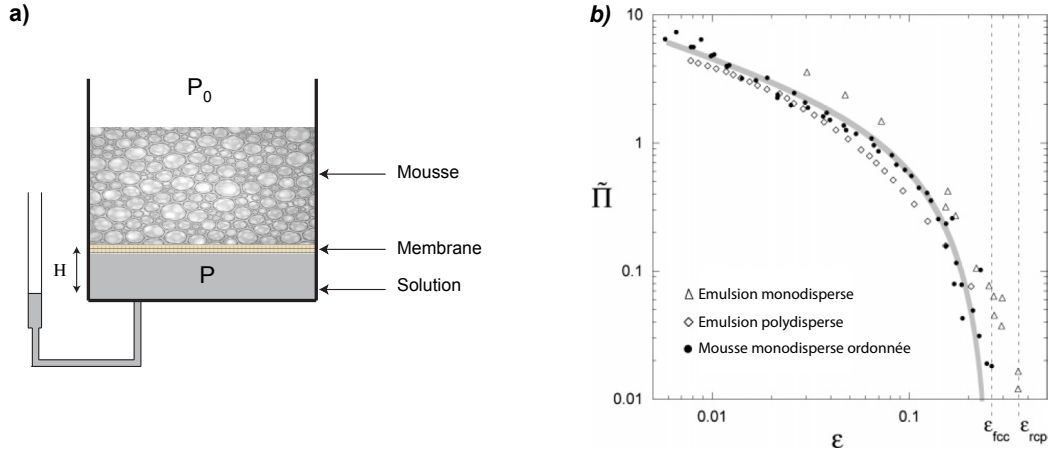


Figure 1.6 La pression osmotique Π est la pression nécessaire pour maintenir l'équilibre entre la mousse et la solution moussante. Dans l'expérience schématisée en a) $\Pi = P_o - P = \rho g H$ où ρ est la masse volumique de la solution moussante. En b) est représentée l'évolution de la pression osmotique réduite $\tilde{\Pi} = \Pi R/T$ en fonction de la fraction volumique en liquide ($\epsilon = 1 - \Phi$) [5].

travail est égal à la variation d'énergie interfaciale :

$$- \Pi dV_l = T dS_{int} \quad (1.4)$$

avec S_{int} l'aire totale des interfaces liquide/gaz et T la tension de surface.

A partir de la définition de la fraction volumique de gaz dans la mousse, il est possible d'écrire la pression osmotique en fonction de Φ et du volume total de gaz V_g dans la mousse :

$$\Pi(\Phi) = T \Phi^2 \frac{\partial (S_{int}/V_g)}{\partial \Phi} \quad (1.5)$$

Les variations de Π avec Φ (ou $\epsilon = 1 - \Phi$) ont été mesurées pour des mousses et des émulsions ordonnées et désordonnées. La figure 1.6.b illustre ces variations. Deux cas limites sont distingués : la limite sèche où $\epsilon \rightarrow 0$ et $\Pi \sim T/(R\sqrt{\epsilon})$; la limite près du blocage où $\epsilon \rightarrow \epsilon_c$ et $\Pi \rightarrow 0$.

1.1.6 Vieillessement

Une mousse est un matériau qui vieillit au cours du temps. Nous pouvons voir les bulles grossir, les films se casser et une séparation liquide/gaz se former. En fait, la mousse est un système thermodynamiquement instable qui cherche à atteindre son état d'énergie le plus faible. Celui ci est obtenu lorsque les phases liquide et gaz sont

totalemment séparées, l'aire interfaciale étant alors minimale [1]. Trois mécanismes principaux interviennent dans l'évolution temporelle de la mousse [1] : le drainage, le mûrissement et la coalescence.

Drainage

Le drainage est l'écoulement du liquide à travers les films, les bordures de Plateau et les nœuds [1, 2]. 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 fortement comme illustré sur la figure 1.5. Les bordures de Plateau s'amincissent de plus en plus, ce qui crée un gradient de pression capillaire au sein de la mousse. Sous l'effet de la capillarité, les zones sèches aspirent le liquide contenu dans les zones humides. Un effet de drainage existe aussi au niveau des films qui s'amincissent jusqu'à ce que la pression capillaire soit en équilibre avec la pression de disjonction. Le drainage résulte donc de la compétition entre les forces gravitationnelle et capillaire. Il a pour effet de modifier la fraction volumique en gaz Φ sans changer la taille des bulles.

Mûrissement

Lorsque deux bulles voisines sont de tailles différentes, la pression est plus grande dans la plus petite comme le prédit l'équation de Laplace (équation 1.1). La plus petite se vide dans la plus grande jusqu'à ce qu'elle disparaisse [1, 2, 9]. Le mûrissement a donc pour conséquence de diminuer le nombre total de bulles dans la mousse et d'accroître la taille moyenne des bulles.

Ce phénomène peut être fortement ralenti mais pas stoppé. L'utilisation d'un mélange de gaz composé de vapeurs de perfluorohexane (de formule C_6F_{14}) dans le diazote permet de limiter considérablement l'effet du mûrissement [10, 11]. Le C_6F_{14} est très peu soluble dans les solutions moussantes, ce qui permet de ralentir le transfert de gaz entre les bulles. Une autre possibilité pour diminuer le mûrissement est de fabriquer des mousses monodisperses. Dans ce cas, les différences de pression entre les bulles sont très faibles, ce qui ralentit le mûrissement initial.

Coalescence

Les films d'équilibre séparant les bulles sont très fins (typiquement 20-50 nm) et fragiles. Ils peuvent donc se rompre facilement [1] : c'est la coalescence. Ce phénomène a pour conséquence de diminuer le nombre total de bulles et d'augmenter leur

taille moyenne. Ce processus est souvent couplé au drainage [12]. Lorsque la mousse est asséchée, les films s'amincissent et des instabilités hydrodynamiques peuvent provoquer leur rupture. La déstabilisation des films peut aussi s'expliquer par des fluctuations d'épaisseur locales.

Ces trois phénomènes permettent d'expliquer l'évolution temporelle des mousses. Ils ne sont pas indépendants les uns des autres. Le mûrissement et la coalescence ont pour effet d'augmenter la taille moyenne des bulles, ce qui accélère le drainage. Or si le drainage augmente, les mousses deviennent plus sèches et les effets de mûrissement et de coalescence deviennent plus importants. En pratique, il est possible de formuler des mousses qui présentent très peu de coalescence et de drainage sur des plages de temps assez longues. Dans ce cas, l'évolution de la mousse est gouvernée par le mûrissement.

1.2 Rhéologie interfaciale

1.2.1 Viscoélasticité des interfaces

Afin de stabiliser les interfaces, des tensioactifs sont adsorbés sur chaque surface. En fonction de leur concentration et de leur solubilité, ils donnent aux interfaces des propriétés viscoélastiques originales. Pour caractériser la réponse viscoélastique des interfaces, une déformation (dilatation ou cisaillement) est imposée à la surface et la contrainte résultante est mesurée [1]. Dans la suite, nous nous intéressons uniquement au cas des tensioactifs solubles dans l'eau.

Dilatation de surface

Lorsque une interface est dilatée ou compressée, la concentration de surface en tensioactifs est modifiée et la tension interfaciale varie. L'évolution de la concentration de surface, en fonction du temps, en réponse à une dilatation interfaciale dépend de la capacité des tensioactifs à s'adsorber et à se désorber rapidement de l'interface, de leur concentration en volume et de leur constante de diffusion en volume. Le module de dilatation de surface E décrit la variation de la tension de surface dT en fonction de la compression ou de la dilatation de la surface, de variation relative

d'aire dA/A :

$$E = \frac{dT}{d \ln A} \quad (1.6)$$

La réponse de la surface à une dilatation oscillatoire est exprimée par le module complexe de dilatation $E^*(\omega)$ et dépend de la pulsation de sollicitation ω [1]. Le module $E^*(\omega)$ se décompose en deux contributions :

$$E^*(\omega) = E'(\omega) + i E''(\omega) \quad (1.7)$$

Le module élastique $E'(\omega)$ décrit la contrainte de surface en phase avec la déformation alors que le module visqueux $E''(\omega)$ décrit la contrainte déphasée de $\pi/2$. Dans le cas d'une interface de viscosité dilatationnelle κ , nous avons :

$$E''(\omega) = \omega \kappa \quad (1.8)$$

Pour les très faibles fréquences d'oscillation, la tension de surface ne varie pas car les échanges de tensioactifs entre le volume et la surface ont le temps de se produire. L'interface ne présente alors aucune résistance mécanique : $E'(\omega) \rightarrow 0$ et $E''(\omega) \rightarrow 0$. A l'inverse, pour les hautes fréquences, cet échange ne peut avoir lieu, les tensioactifs adsorbés se comportent alors comme une couche insoluble : $E'(\omega) = E_\infty$ et $E''(\omega) = \omega \kappa$, où E_∞ est l'élasticité limite maximale d'une interface et κ la viscosité dilatationnelle intrinsèque de l'interface.

Un modèle basé sur les échanges de tensioactifs entre la surface et le volume a été développé par Van Den Tempel et Lucassen. Ils ont considéré que ces échanges sont uniquement contrôlés par la diffusion des tensioactifs depuis le volume et qu'il n'y a pas de barrière d'adsorption ou de désorption. Le modèle prédit le comportement viscoélastique suivant :

$$\begin{cases} E'(\omega) = E_{GM} \frac{1 + \Omega}{1 + 2\Omega + 2\Omega^2} \\ E''(\omega) = E_{GM} \frac{\Omega}{1 + 2\Omega + 2\Omega^2} \end{cases} \quad (1.9)$$

avec

$$\Omega = \sqrt{\frac{D}{2\omega}} \frac{dc}{d\Gamma} \quad (1.10)$$

où D est le coefficient de diffusion des tensioactifs, c et Γ sont respectivement les concentrations de tensioactifs en volume et en surface. Lorsque une variation $d\Gamma$ de

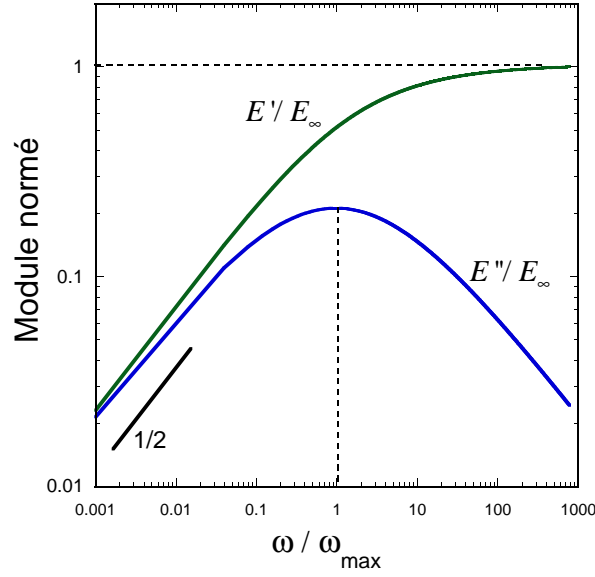


Figure 1.7 Modules dilatationnels de surface normés par l'élasticité limite maximale E_∞ en fonction de la pulsation normée ω/ω_{max} .

la concentration de surface est créée, il est nécessaire de puiser dans le volume pour rétablir la concentration d'équilibre de surface. Pour cela, les tensioactifs doivent diffuser depuis une profondeur $\delta = d\Gamma/dc$. Le temps caractéristique de cette diffusion est :

$$\tau = \frac{\delta^2}{D} = \frac{1}{D} \left(\frac{d\Gamma}{dc} \right)^2 \quad (1.11)$$

Sur la figure 1.7 sont représentées schématiquement les variations de E'/E_∞ et E''/E_∞ avec la pulsation normée ω/ω_{max} . Lorsque $\omega\tau \ll 1$, la réponse est viscoélastique. Il existe alors un régime où E^* tend asymptotiquement vers :

$$E^*(\omega) \approx \frac{E_\infty}{2\Omega} (1+i) \approx E_\infty \sqrt{\frac{i\omega}{\omega_{max}}} \quad (1.12)$$

avec

$$\omega_{max} = \frac{1}{2\tau} = \frac{D}{2} \left(\frac{dc}{d\Gamma} \right)^2 \quad (1.13)$$

Le coefficient de diffusion des tensioactifs D est inversement proportionnel à la viscosité de la solution moussante : $\omega_{max} \simeq 1/\eta$. La fréquence caractéristique de relaxation de l'interface est donc décalée vers les basses fréquences quand la viscosité de la solution augmente. Ce modèle décrit bien le comportement réel des solutions

de tensioactifs non ioniques pour des concentrations inférieures à la cmc [13].

Cisaillement de surface

Lorsque l'interface est cisailée, son aire reste constante et la tension de surface aussi. La réponse à une contrainte de cisaillement est fortement dominée par les interactions entre les molécules à la surface. La réponse de l'interface à un cisaillement oscillatoire est décrite par le module interfacial complexe :

$$G^*_s(\omega) = G'_s(\omega) + i G''_s(\omega) \quad (1.14)$$

Nous pouvons aussi définir la viscosité de cisaillement complexe [14] :

$$\eta^*_s = \eta'_s - i\eta''_s \quad (1.15)$$

avec

$$\begin{cases} \eta'_s = \frac{G''_s}{\omega} \\ \eta''_s = \frac{G'_s}{\omega} \end{cases} \quad (1.16)$$

Si la réponse au cisaillement de surface présente un comportement newtonien alors $\eta^*_s = \eta'_s$ et $\eta''_s = 0$. Généralement, les modules interfaciaux de cisaillement sont beaucoup plus faibles que ceux de dilatation [1].

1.2.2 Rigidité des interfaces

Comme il a été montré précédemment, la mousse est un matériau multiéchelle. Les propriétés macroscopiques de la mousse sont gouvernées par des processus se produisant aux échelles des bulles et des interfaces. Les premières expériences qui ont mis en évidence un effet de la rigidité interfaciale sur les propriétés macroscopiques des mousses étaient des études de drainage [15]. La contribution de la viscosité interfaciale à la résistance hydrodynamique des bordures de Plateau diminue si leur taille caractéristique r augmente ou si la viscosité de volume η augmente [16, 17]. La compétition entre ces différents effets s'exprime par le nombre de Boussinesq Bo :

$$Bo = \frac{\eta_s}{\eta r} \quad (1.17)$$

Lorsque les interfaces sont mobiles, elles résistent peu aux écoulements en volume, le nombre de Boussinesq est alors faible $Bo \ll 1$. Par contre, si les interfaces sont rigides, elles imposent aux écoulements des conditions aux limites proches de celles obtenues pour des interfaces solides, dans ce cas $Bo \gg 1$.

Plus récemment, le couplage entre la rhéologie des mousses et le module de dilatation de surface a été mis en évidence. Les travaux sur les réarrangements au sein d'un ensemble de bulles [18, 19, 20], ont montré que leur durée varie avec la tension de surface T et la viscosité de surface κ comme κ/T . L'étude des écoulements stationnaires des mousses [21] ont montré que le comportement interfacial modifie les lois d'écoulement. Pour des modules dilatationnels de surface $|E^*| \leq 30 \text{ mN.m}^{-1}$, les interfaces sont mobiles et les relaxations de la tension de surface après une perturbation de l'aire de la surface sont rapides. Si $|E^*| \geq 30 \text{ mN.m}^{-1}$, alors les interfaces sont rigides et les relaxations de la tension de surface sont lentes. Concernant le glissement des mousses à la paroi [22], il a été montré que la contrainte visqueuse aux parois évolue comme $(Ca)^{1/2}$ lorsque les interfaces sont mobiles et comme $(Ca)^{2/3}$ lorsque les interfaces sont rigides. $Ca = \eta v/T$ est le nombre capillaire, il représente le rapport entre les forces visqueuses et la tension de surface (v étant la vitesse à la paroi). La viscoélasticité des mousses est elle-aussi influencée par la rhéologie interfaciale [9, 23, 24]. Il a été montré que les processus de dissipation dominants sont différents selon que les interfaces soient mobiles ou rigides. De ce fait, les relaxations macroscopiques des mousses sont couplées aux relaxations interfaciales.

1.3 Rhéologie des mousses

Le terme rhéologie décrit l'étude de la déformation et de l'écoulement de la matière [25]. Les expériences rhéologiques sont souvent réalisées avec des fluides complexes, c'est à dire des matériaux qui présentent des structures à une échelle mésoscopique et dont la réponse mécanique peut être solide ou liquide selon l'échelle de temps caractéristique et l'intensité de la sollicitation. Les mousses liquides répondent à ces deux critères. Comme nous l'expliquons dans le paragraphe suivant, leur comportement mécanique peut être solide ou liquide selon la contrainte appliquée [1, 26].

1.3.1 Contrainte seuil

Pour déformer une mousse, il est nécessaire de lui appliquer une contrainte. Si cette contrainte est élevée, les bulles se réarrangent et la mousse s'écoule comme un fluide visqueux non-newtonien [26]. Si les contraintes appliquées sont faibles, les bulles se déforment, ce qui augmente l'aire des interfaces liquide/gaz, la mousse se comporte alors comme un solide viscoélastique. La transition entre ces deux régimes se produit pour une contrainte seuil σ_y qui dépend de la fraction volumique comme illustré sur la figure 1.8. Cette contrainte seuil est maximale pour les mousses sèches et nulle à la transition de blocage pour la fraction volumique de gaz Φ_c . Les expériences sur les mousses polydisperses ont mis en évidence la relation semi-empirique suivante [26] en fonction du rayon moyen des bulles R :

$$\sigma_s = \alpha_y \frac{T}{R} (\Phi - \Phi_c)^2 \quad (1.18)$$

avec $\Phi_c = 0.64$, et α_y une constante comprise entre 0.5 et 1.

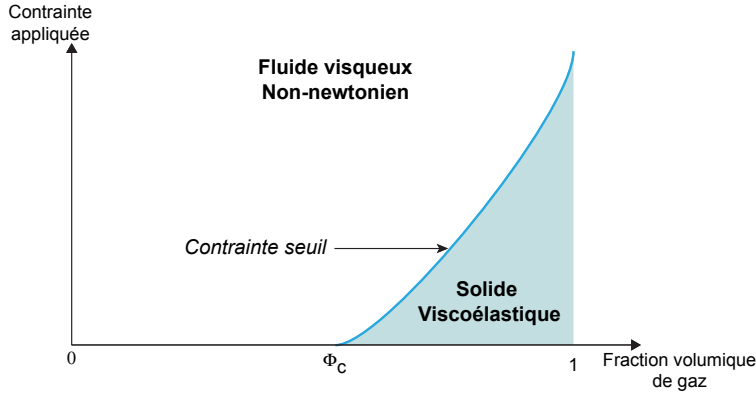


Figure 1.8 Représentation schématique des domaines de comportement mécanique liquide et solide d'une mousse [26].

Le module de cisaillement statique d'une mousse noté G_o , varie comme la densité d'énergie mécanique en T/R où R est le rayon des bulles [1, 2]. Comme σ_y , il atteint son maximum pour une mousse sèche et il est nul pour Φ_c . Les simulations numériques ont montré que pour les mousses sèches polydisperses [25, 27] :

$$G_o \simeq 0.51 \frac{T}{R_{32}} \quad (1.19)$$

Des expériences sur les émulsions [28] et les mousses [9, 29] ont montré que G_o

est bien décrit par la loi semi-empirique :

$$G_o = \alpha \Phi (\Phi - \Phi_c) \frac{T}{R_{32}} \quad (1.20)$$

avec $\alpha \simeq 1.4$ et R_{32} le rayon de Sauter :

$$R_{32} = \frac{\langle R^3 \rangle}{\langle R^2 \rangle} \quad (1.21)$$

1.3.2 Viscoélasticité linéaire

A l'échelle macroscopique, une mousse est considérée comme un milieu homogène où les lois de la mécanique des milieux continus s'appliquent. Le comportement rhéologique des mousses est donc décrit par une relation reliant la contrainte, la déformation et le taux de déformation. Afin d'étudier la réponse viscoélastique de la mousse, une déformation sinusoidale d'amplitude γ_o et de pulsation ω est appliquée. Dans le régime linéaire, la contrainte qui en résulte est sinusoidale d'amplitude σ_o et déphasée de δ par rapport à la sollicitation [1].

$$\begin{cases} \gamma(t) = \gamma_o \operatorname{Re} [e^{i\omega t}] \\ \sigma(t) = \sigma_o \operatorname{Re} [e^{i\omega t + i\delta}] \end{cases} \quad (1.22)$$

La loi constitutive reliant la contrainte et la déformation s'écrit alors :

$$\sigma(t) = \gamma_o \operatorname{Re} [G^*(\omega) e^{i\omega t}] \quad (1.23)$$

où G^* est le module complexe de cisaillement :

$$G^*(\omega) = G'(\omega) + G''(\omega) = |G^*| (\cos \delta + i \sin \delta) \quad (1.24)$$

Le module élastique $G'(\omega)$ décrit la capacité du matériau à emmagasiner de l'énergie élastique alors que le module de perte $G''(\omega)$ traduit sa capacité à dissiper l'énergie. Par conséquent, le module de cisaillement G^* est réel et égal au module de cisaillement statique G_o pour un solide purement élastique : $G'(\omega) = G_o$ et $G''(\omega) = 0$. Pour un fluide visqueux newtonien de viscosité η , G^* est imaginaire : $G'(\omega) = 0$ et $G''(\omega) = \eta\omega$.

Module de cisaillement d'une mousse en fonction de la fréquence

La réponse viscoélastique des mousses, comme celle de nombreux fluides complexes, fait apparaître un large spectre de temps de relaxation associés à différents mécanismes de dissipation (figure 1.9).

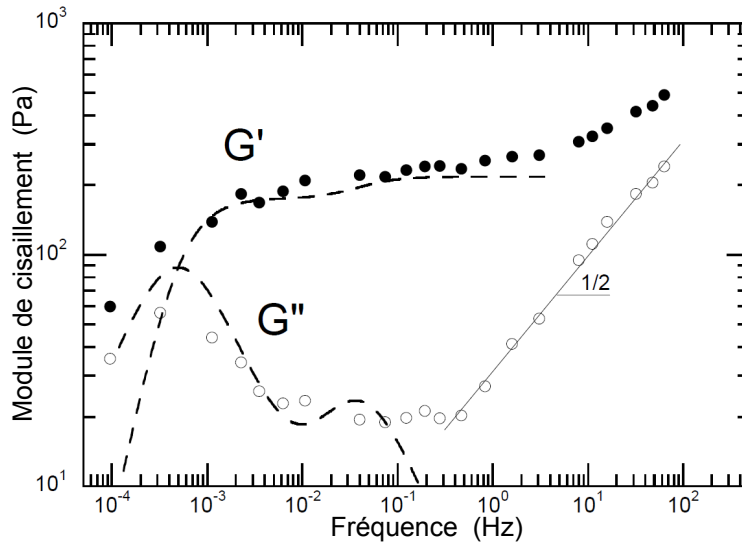


Figure 1.9 Evolution du module complexe de cisaillement en fonction de la fréquence pour une mousse Gillette âgée de 100 min avec $\Phi = 0.92$ [1].

Aux faibles fréquences (< 0.1 Hz), G' décroît avec les fréquences décroissantes et tend vers 0 alors que G'' passe par un maximum avant de tendre vers 0. Cette réponse de G'' est la signature d'un processus lié au vieillissement de la mousse [30]. Il est dû à la dissipation d'énergie mécanique liée aux réarrangements des bulles induit par le mûrissement. La relaxation observée entre 0.01 et 0.1 Hz sur la figure 1.9 est une relaxation de la structure affine/non-affine pilotée par la tension de surface et la viscosité dilatationnelle des interfaces κ .

Aux fréquences intermédiaires, G' présente un plateau. En l'absence de vieillissement, il est attendu que ce plateau s'étende jusqu'à la fréquence zéro. Pour cette raison, sa valeur est identifiée avec le module statique G_o (équation 1.20) et G'' passe par un minimum. Dans ce domaine, la réponse en fréquence est dominée par l'élasticité du matériau $G' \gg G''$.

Enfin à hautes fréquences (1 et 100 Hz sur la figure 1.9), les variations de G^*

sont décrites par [24] :

$$G^*(f) = G_o \left(1 + \sqrt{i \frac{f}{f_c}} \right) + 2\pi i \eta_\infty f \quad (1.25)$$

où η_∞ est une viscosité effective qui domine à haute fréquence et f_c une fréquence caractéristique de relaxation. Cette dissipation anormale $G'' \sim \sqrt{f}$ (équation 1.25) est prédite par le modèle des zones faibles proposé par A. Liu [31]. Il est basé sur le désordre topologique de l'empilement et les déformations localement non-affines qu'il induit. Le même type de comportement a été mis en évidence précédemment pour les émulsions [31] et les pâtes molles [32]. Pour les mousses avec des interfaces rigides, il a été montré que la fréquence caractéristique f_c décroît lorsque le rayon moyen des bulles augmente. Une relation similaire à celle de l'équation 1.25 avec $\eta_\infty = 0$ décrit le comportement des mousses avec des interfaces mobiles [24]. La fréquence f_c diminue quand le rayon des bulles croît ou que la viscosité de la solution moussante augmente. Cependant, les lois d'échelles $f_c(d)$ sont différentes selon que les interfaces sont mobiles ou rigides [24]. Pour comprendre, cette dépendance de la viscoélasticité des mousses avec la rhéologie interfaciale, il faut identifier les mécanismes de dissipation possibles [33].

En effet, la fréquence caractéristique f_c est fixée par le couplage entre un module élastique G_{eff} (proportionnel à T/d ou à E_∞/d selon que l'élasticité est pilotée par la tension de surface ou l'élasticité des interfaces avec d le diamètre des bulles) et un frottement visqueux, caractérisé par une viscosité effective η_{eff} , qui s'oppose au cisaillement :

$$f_c \propto \frac{G_{eff}}{\eta_{eff}} \quad (1.26)$$

Cette fréquence caractéristique est liée à des mécanismes de relaxation se produisant à l'échelle des films. Elle dépend de la fraction volumique de la mousse, de la taille des bulles et de la tension de surface, mais elle dépend aussi de la rigidité interfaciale [33].

Dissipation dans le cas des interfaces rigides

Lors du cisaillement de la mousse, l'aire des interfaces varie et la concentration en tensioactifs changent localement. Un gradient de tension de surface se forme. Dans la limite $f \rightarrow \infty$, l'interface se comporte comme une monocouche insoluble et le gradient relaxe par le déplacement des tensioactifs le long des interfaces. Comme le

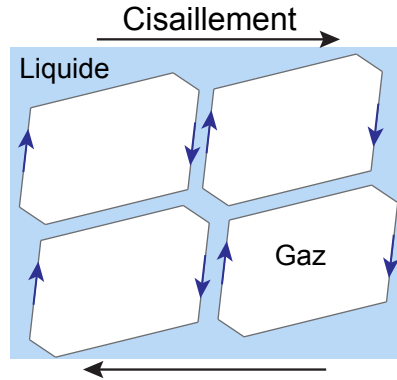


Figure 1.10 Représentation schématique des écoulements Marangoni dans les films. Les flèches indiquent le mouvement des tensioactifs à la surface des films.

montre la figure 1.10, des écoulements Marangoni se produisent dans les films [33].

La viscosité effective de la mousse η_{eff} dépend des écoulements dûs au cisaillement du film (d'épaisseur d'équilibre δ) et aux frottements visqueux des interfaces. Elle s'exprime par une loi d'échelle reliant la viscosité de volume du liquide moussant η et la viscosité dilatationnelle intrinsèque des interfaces [33] :

$$\eta_{eff} \propto \frac{\eta d}{\delta} + \frac{\kappa}{d} \quad (1.27)$$

A partir des équations 1.26 et 1.27, nous pouvons déduire la fréquence caractéristique [24], dans le cas où l'élasticité est pilotée par l'élasticité dilatationnelle des interfaces :

$$f_c \simeq \frac{E_\infty \delta}{\eta R^2 + \kappa \delta} \quad (1.28)$$

Dissipation dans le cas des interfaces mobiles

Lorsque les interfaces sont mobiles, la dissipation visqueuse est dominée par un écoulement de type "régénération marginale" à la jonction des films avec les bordures de Plateau (cf. figure 1.11). Dans ce cas, la viscosité effective de la mousse s'écrit [33] :

$$\eta_{eff} = \eta + \frac{\kappa}{d} \quad (1.29)$$

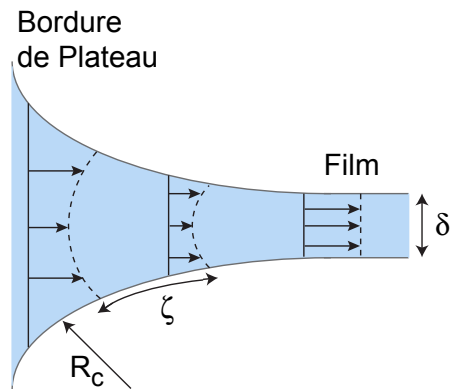


Figure 1.11 *Ecoulements de type "régénération marginale" dans des films d'épaisseur δ . La dilatation de la surface est concentrée dans la région de longueur ζ .*

Les relaxations sont caractérisées par une fréquence caractéristique différente de celle obtenue lorsque les interfaces sont rigides [24] :

$$f_c \simeq \frac{T}{\eta R + \kappa} \quad (1.30)$$

RHÉOLOGIE INTERFACIALE DES SOLUTIONS MOUSSANTES

2.1 Introduction

Pour établir le lien entre les propriétés rhéologiques aux différentes échelles d'une mousse, le choix des tensioactifs est primordial. En s'adsorbant aux interfaces, ces molécules amphiphiles modifient considérablement les propriétés interfaciales que nous souhaitons finement contrôler [34, 35]. En outre, les mousses doivent être suffisamment stables pour pouvoir mesurer leur propriétés rhéologiques pour des tailles de bulles et des fractions volumiques de gaz bien déterminées. La durée typique d'une mesure rhéologique avec balayage en fréquence étant de 10 min, la taille moyenne des bulles ainsi que la fraction volumique de gaz doivent varier le moins possible durant ce laps de temps. Le cahier des charges de la formulation de nos mousses peut être résumé par :

- une moussabilité optimale des solutions moussantes ; pour cela les tensioactifs doivent s'adsorber rapidement aux interfaces liquide/gaz et être présents en grande quantité (plusieurs fois la cmc),
- un vieillissement dominé par le mûrissement ; dans ce cas, les mousses ne pré-

sentent pas de coalescence et le drainage est fortement ralenti. Le mûrissement nous est utile car il permet de suivre l'évolution des propriétés viscoélastiques en fonction de la taille des bulles pour un même échantillon,

- un ajustement graduel de l'élasticité interfaciale depuis le cas des interfaces mobiles jusqu'à celui des interfaces rigides
- un comportement newtonien des solutions moussantes. Nous souhaitons varier la viscosité de volume par ajout de glycérol en modifiant le moins possible les propriétés interfaciales.

Nous introduisons dans ce chapitre les solutions moussantes étudiées. Nous commençons par expliquer pourquoi le choix s'est porté sur ces systèmes avant de présenter leurs propriétés de volume. Ensuite, nous étudions la rhéologie interfaciale des différents systèmes. Nous montrons les dépendances des modules de dilatation et de cisaillement interfaciaux avec la fréquence de sollicitation et l'amplitude de déformation.

2.2 Les solutions moussantes

2.2.1 Choix des tensioactifs

La moussabilité d'une solution est corrélée à la dynamique d'adsorption des tensioactifs d'une part et à l'élasticité dilatationnelle des interfaces d'autre part. Pour qu'une solution mousse, les interfaces doivent être recouvertes le plus rapidement possible de tensioactifs, ce qui signifie que la dynamique d'adsorption doit être rapide [1]. Ainsi, lors de la fabrication de la mousse, les interfaces sont recouvertes d'une monocouche dense de tensioactifs induisant des forces répulsives (stériques ou électrostatiques) entre la surface des bulles, ce qui permet de diminuer ou de stopper la coalescence. En pratique, la dynamique d'adsorption est d'autant plus rapide que la concentration en tensioactifs est élevée. C'est pour cela que la meilleure moussabilité est généralement observée pour les solutions très concentrées (plusieurs fois la cmc), dans lesquelles les micelles servent de réservoir de tensioactifs.

En outre, il a été montré que l'élasticité dilatationnelle des interfaces (cf. paragraphe 1.2) est un paramètre corrélé à la moussabilité. Lorsque l'interface est dilatée de manière non-uniforme, un gradient de concentration de surface apparaît ; l'élasticité permet alors de "cicatriser" [1] les fluctuations d'épaisseur du film qui pourraient

sinon conduire à la rupture (cf. figure 2.1). Pour une variation relative d'aire donnée, la variation de tension de surface est d'autant plus importante que l'élasticité est grande. Il en résulte une contrainte de surface qui ramène les tensioactifs des zones les plus riches vers les zones les plus pauvres pour rétablir la concentration d'équilibre. En se déformant, la surface entraîne le liquide et crée un écoulement appelé "écoulement Marangoni" (cf. figure 2.1). Ce flux de liquide permet au film de récupérer son épaisseur d'équilibre là où il s'est aminci. Cet effet stabilise la mousse. Une faible élasticité interfaciale facilite la dilatation des interfaces. Si la surface se dilate vite, la dynamique d'adsorption des tensioactifs peut être trop lente pour maintenir une couverture interfaciale importante. A l'inverse, une grande élasticité interfaciale conduit à un comportement solide de l'interface qui peut conduire jusqu'à la fracture du film [1].

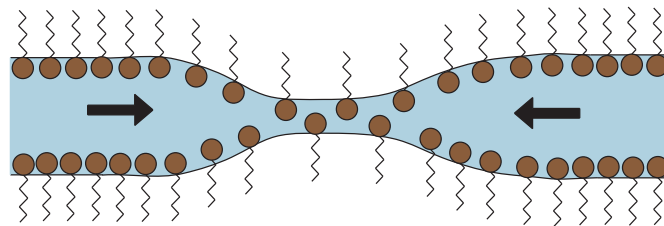


Figure 2.1 *Etirement local d'une interface et effet Marangoni. Les flèches noires représentent le flux de liquide dans le film qui apporte les tensioactifs vers la zone amincie, épaississant ainsi le film [1].*

Actuellement, vu la complexité du phénomène de moussage, il n'existe pas de critère théorique qui prédise quantitativement la corrélation entre dynamique d'adsorption, viscoélasticité dilatationnelle et moussabilité [34]. La formulation d'une solution moussante est donc semi-empirique. Les expériences montrent qu'il faut choisir des solutions très concentrées (plusieurs fois la cmc) et que les mélanges judicieux de tensioactifs permettent d'améliorer la moussabilité et de renforcer la stabilité des mousses. De plus, l'ajout à la solution d'un co-tensioactif de solubilité moindre que le tensioactif principal permet d'augmenter la rigidité interfaciale. Compte-tenu du cahier des charges requis pour les mousses, nous avons choisi de formuler les nôtres en nous inspirant des travaux de l'équipe de N. Denkov [21, 34]. Les caractérisations qu'ils ont réalisées montrent que les propriétés interfaciales de leurs mélanges de tensioactifs se situent dans la gamme de paramètres que nous recherchons.

Les solutions moussantes sont constituées d'un mélange aqueux de deux tensioactifs très solubles dans l'eau auquel il est possible d'ajouter du glycérol pour augmenter la viscosité de volume. Eventuellement, un co-tensioactif peu soluble dans l'eau est ajouté afin d'augmenter l'élasticité dilatationnelle des interfaces. Les tensioactifs du mélange de base sont un tensioactif anionique, le lauryl éther sulfate de sodium (noté SLES) et un tensioactif amphotère, la bétaine¹ de cocoamidopropyle (noté CAPB). Leurs structures chimiques sont représentées sur les figures 2.2 et 2.3. Les concentrations utilisées sont respectivement 0.33 %g/g et 0.17 %g/g, ce qui correspond à environ 20 fois la cmc. Nous avons utilisé l'acide myristique (noté MAC) ou le dodécanol (noté LOH) comme co-tensioactif peu soluble (cf. figures 2.4 et 2.5) ; respectivement aux concentrations 0.02 %g/g et 0.1 %g/g.

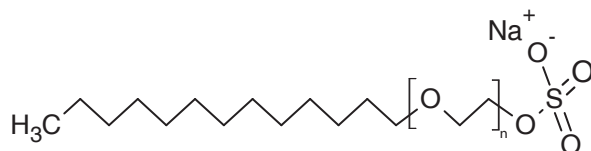


Figure 2.2 Structure de la molécule SLES de formule chimique $C_{12+2n}H_{23+4n}NaO_{4+n}S$. Le produit commercial est hétérogène et comporte $0 < n < 4$ groupements éthoxyyle. La partie hydrophile est constituée des groupements éthoxyyles et du groupement sulfate de sodium $(OCH_2CH_2)_nOSO_3Na$. La cmc de ce tensioactif est $7.10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$.

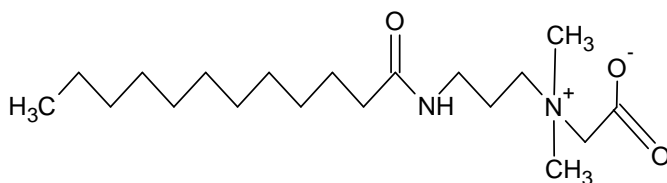


Figure 2.3 Structure de la molécule CAPB de formule $C_{19}H_{38}N_2O_3$. Le groupement hydrophile de cette bétaine est composé d'un ammonium quaternaire. La cmc est $1.54.10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$.

L'utilisation du SLES permet d'obtenir des interfaces mobiles. Cette mobilité est due aux échanges rapides des molécules de SLES entre la surface et le liquide sous-jacent [34]. Le co-tensioactif CAPB augmente la stabilité de la mousse sans modifier la rigidité des interfaces. De plus, la solubilisation des co-tensioactifs (MAC ou

1. Une bétaine est une molécule amphotère dont l'atome portant la charge positive ne porte pas d'atome d'hydrogène et n'est pas adjacent à l'atome portant la charge négative

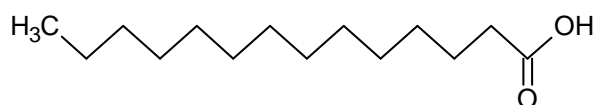


Figure 2.4 Structure de la molécule MAC de formule $C_{14}H_{28}O_2$. Cet acide gras saturé présente des propriétés amphiphiles ; sa longue chaîne carbonée est hydrophobe alors que son groupement carboxylique est hydrophile.



Figure 2.5 Structure de la molécule LOH de formule $C_{12}H_{26}O$. Ce composé est un alcool gras souvent utilisé dans les mélanges de tensioactifs. Ses propriétés hydrophiles sont apportées uniquement par le groupement hydroxyle.

LOH) est plus importante en présence de micelles de SLES–CAPB qu’en présence de micelles uniquement composées de SLES. Cette augmentation de la capacité des micelles permet de transporter efficacement les co-tensioactifs du volume vers les interfaces (figure 2.6) [34]. En augmentant la concentration en co-tensioactifs, la rigidité des interfaces est d’autant plus importante. Il est à noter que la concentration en co-tensioactifs doit être supérieure à une valeur minimale de façon à ce que les micelles soient saturées en co-tensioactifs. Cependant, au delà d’une concentration maximale, les co-tensioactifs ne sont plus solubilisés dans la solution ; le MAC précipite ce qui peut provoquer la destruction de la mousse tandis que le LOH forme des gouttelettes d’huile, entraînant la formation d’une émulsion au sein de la solution moussante.

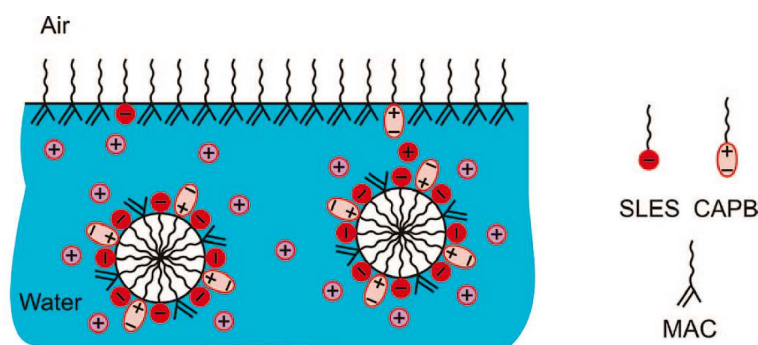


Figure 2.6 Représentation schématique de la solubilisation du MAC par les micelles de SLES–CAPB (Schéma de K. Golemanov et al. [34]).

Le dodécanol est connu depuis longtemps pour augmenter la viscosité de cisaillement de surface ou le module dilatationnel des interfaces pour des solutions contenant d'autres tensioactifs [36, 37] comme le dodécylsulfate de sodium (noté SDS). Ce tensioactif anionique a une structure similaire à celle du SLES avec une chaîne constituée de 12 carbones et une tête composée d'un groupement sulfate. Cependant, cette molécule s'hydrolyse spontanément au cours du temps pour former du dodécanol. Ainsi la rigidité interfaciale d'une solution de SDS augmente au cours du temps, et de manière non-contrôlée. Bien que la formulation soit plus simple, le mélange SDS-LOH ne constitue donc pas un système modèle pour nos études rhéologiques à propriétés interfaciales contrôlées. De plus, l'augmentation de $|E^*|$ qu'il est possible d'atteindre par l'ajout de dodécanol dans une solution de SDS reste inférieure à celle obtenue pour les mélanges SLES-CAPB-LOH [34, 37].

Le LOH est aussi régulièrement utilisé avec des solutions de bromure de tétradécyltriméthylammonium (noté TTAB). Ce système a permis de montrer l'effet de la rigidité interfaciale sur le drainage dans les mousses, les films ou les bordures de Plateau [38, 39]. Cependant, à notre connaissance, aucune étude systématique du module dilatationnel de surface à des concentrations largement supérieures à la cmc d'une part et lors de l'addition d'un co-tensioactif (acide ou alcool gras) d'autre part, n'a été réalisée. Pour cette raison, nous avons choisi de travailler avec des mélanges de base pour lesquels la dilatation interfaciale a déjà été caractérisée, ce qui est le cas pour les systèmes SLES-CAPB.

En conclusion, bien que plus complexes, les solutions moussantes composées de SLES-CAPB avec un co-tensioactif permettent de satisfaire le cahier des charges requis pour nos échantillons de mousses tout en contrôlant la rigidité interfaciale sur une large gamme de modules.

Nous avons aussi étudié un mélange différent composé d'un tensioactif anionique le α -oléfine sulfonate de sodium (noté AOK, figure 2.7), d'oxyde de polyéthylène (noté POE, figure 2.8) et de LOH (de concentrations respectives 1.5 %g/g, 0.2 %g/g et 0.4 %g/g). Ce système donne des mousses très stables en l'absence de glycérol [40]. Comme nous le verrons par la suite, il présente une rigidité interfaciale intermédiaire entre celle d'une solution SLES-CAPB et celle des solutions SLES-CAPB avec co-tensioactif.

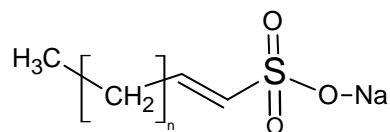


Figure 2.7 Structure de la molécule de AOK de formule $\text{C}_{3+n}\text{H}_{2n+5}\text{SO}_3\text{Na}$. Le produit commercial est hétérogène, n est compris entre 11 et 13.

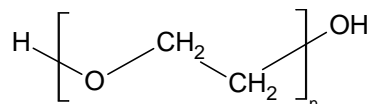


Figure 2.8 Structure moléculaire du POE. Le produit commercial que nous avons utilisé a une masse molaire $M_w = 2.10^6 \text{ g.mol}^{-1}$.

2.2.2 Préparation des solutions

Afin d'éviter la pollution des solutions moussantes, la verrerie est systématiquement nettoyée avec une solution d'Hellmanex II (Hellma France) avant utilisation. Ce produit est un concentré alcalin permettant d'éliminer de nombreuses traces de substances organiques et inorganiques. La verrerie est placée dans un bain d'eau ultra-pure contenant 2 % d'Hellmanex pendant au moins trois heures à température ambiante. Elle est ensuite rincée abondamment à l'eau ultra-pure (Milli Q) avant d'être séchée à l'étuve.

Mélange SLES–CAPB

Le mélange de base est composé de 0.33 %g/g de SLES (Stepan Co. commercialisé sous le nom STEOL CS-170, 68.72 %) et de 0.17 %g/g de CAPB (Goldschmidt, commercialisé sous le nom Tego betaine F50, 31 %). Pour le préparer, nous réalisons au préalable une solution mère concentrée [34], composée de 6.6 %g/g de SLES et de 3.4 %g/g de CAPB. Cette solution est ensuite diluée vingt fois dans un mélange d'eau et de glycérol afin d'obtenir les concentrations en glycérol souhaitées (0, 40 ou 60 %g/g).

Mélanges SLES–CAPB avec un co-tensioactif

La deuxième solution contient du MAC (Fluka, 98 %) et les mêmes concentrations de SLES et CAPB que le mélange de base : SLES 0.33 %g/g, CAPB 0.17 %g/g et MAC 0.02 %g/g. Comme précédemment, une solution mère 20 fois concentrée,

composée de SLES, CAPB et de MAC est préparée. Pour obtenir une solution homogène, la solution est chauffée légèrement (environ à 50°C) afin de faciliter la solubilisation du MAC. La solution est ensuite diluée dans un mélange d'eau et de glycérol.

La troisième solution contient 0.1 %g/g de LOH (Fluka, 97%), 0.33 %g/g de SLES et 0.17 %g/g de CAPB. Sa préparation, à partir d'une solution mère 20 fois concentrée, est similaire à celle composée de SLES–CAPB–MAC.

Mélange AOK–LOH–POE

Cette solution est constituée de 1.5 %g/g d'AOK (Witco Chemical), 0.2 %g/g de LOH et 0.4 %g/g de POE de masse molaire $2.10^6 \text{ g.mol}^{-1}$ (Sigma-Aldrich). La préparation de cette solution se fait à chaud entre 40 et 50°C. L'AOK est d'abord dissout dans l'eau avant d'ajouter le LOH. Une fois le mélange homogène, le POE est ajouté. La solution est ensuite soumise à une faible agitation durant au minimum douze heures.

La préparation de toutes les solutions est effectuée avec de l'eau ultra-pure (Millipore milli-Q). Les solutions contenant du SLES–CAPB sont conservées plusieurs semaines à température ambiante ($21.5 \pm 1.0 \text{ }^\circ\text{C}$). La solution d'AOK–LOH–POE est conservée une semaine dans une étuve chauffée à 40°C. Au delà, le POE se dégrade et les propriétés de la solution moussante, comme la viscosité de volume, sont altérées.

2.2.3 Propriétés physico-chimiques des mélanges

La tension de surface des solutions moussantes est mesurée par la méthode de la lame de Wilhelmy à une température de $22.0 \pm 0.5^\circ\text{C}$. La tension de surface se stabilise environ 50 minutes après le début de l'essai. Les valeurs indiquées dans le tableau 2.1 sont des moyennes effectuées sur 40 minutes après que la tension de surface se soit stabilisée.

Comme nous pouvons le voir dans le tableau 2.1, la tension de surface du mélange de base SLES–CAPB est plus élevée que celle des mélanges contenant un co-tensioactif (LOH ou MAC). Cela suggère qu'en présence de LOH ou de MAC, l'interface n'est pas peuplée uniquement de tensioactifs SLES et CAPB. Ce sont les co-tensioactifs qui s'adsorbent principalement à l'interface [34], comme illustré sur

Solution	Quantité de glycérol (%)	Viscosité η (mPa.s)	Tension de surface T (mN/m)
AOK LOH POE	0	1.8	20.5 ± 0.5
SLES CAPB	0	1.06	28.5 ± 0.3
	40	3.7	29.1 ± 0.6
	60	10.5	27.7 ± 0.6
SLES CAPB LOH	0	1.06	19.7 ± 0.7
	30	2.5	21.6 ± 0.5
	40	3.7	22.5 ± 0.2
	60	10.5	23.3 ± 1.2
SLES CAPB MAC	40	3.7	24.1 ± 1.8
	60	10.5	26.0 ± 1.6

Tableau 2.1 Tension de surface et viscosité de volume des solutions moussantes pour différentes concentrations en glycérol à $T = 22 \pm 0.5^\circ C$.

la figure 2.6.

La viscosité de volume est mesurée avec un rhéomètre (Paar Physica MCR501) équipé d'une géométrie à cylindres co-axiaux à double entrefer (double-Couette). Les valeurs de viscosité indiquées dans le tableau 2.1 sont obtenues en mesurant le module de cisaillement des solutions à une fréquence de 1 Hz et une amplitude de déformation de 3. Nous avons aussi vérifié que la viscosité des solutions moussantes ne dépend pas de l'amplitude de déformation. Les mesures sont réalisées à une température contrôlée de $22.5^\circ C$.

Pour finir, le pH des solutions a aussi été vérifié. Il est compris entre 6.0 et 6.3 pour tous les systèmes étudiés.

2.3 Viscoélasticité dilatationnelle interfaciale

Les modules complexes de dilatation de surface (cf. paragraphe 1.2.1) sont mesurés à l'aide d'un rhéomètre interfacial (Tracker, Teclis). L'étude peut être réalisée sous deux configurations différentes : une bulle dans un réservoir de solution ou une

goutte pendante dans l'air. A l'extrémité d'une aiguille, une bulle (ou respectivement une goutte) de volume contrôlé, est formée. Sous l'effet de la gravité et de la tension de surface, elle se déforme. Le profil de la bulle est filmé afin de déduire de sa forme (obtenue par traitement d'image), sa surface, son volume et la tension interfaciale au cours du temps. Un déplacement oscillatoire est imposé au piston d'une seringue reliée à l'aiguille de façon à induire une variation sinusoïdale d'amplitude et de fréquence contrôlée du volume de la bulle. Nous déduisons des observations, le module complexe de dilatation $E^* = E' + iE''$.

La gamme de fréquences étudiées est comprise entre 0.05 et 0.5 Hz et la gamme d'amplitudes de déformation $\delta A/A$ se situe entre 0.7 et 10 %. Celle-ci doit être assez grande pour pouvoir détecter les changements de forme de la bulle au cours du temps. Cependant si l'amplitude est trop importante, la bulle (ou la goutte) se détache de l'aiguille. La fréquence de mesure est limitée par les performances du moteur qui actionne le piston de la seringue.

Pour toutes les solutions sauf celle de AOK-LOH-POE, les mesures sont effectuées par la méthode de la bulle oscillante dans un réservoir de solution. Nous avons préféré utiliser cette méthode car il est plus facile de contrôler l'évaporation dans la configuration bulle dans le réservoir. Cette méthode ne peut pas être utilisée pour la solution AOK-LOH-POE car elle est opaque. Par conséquent, les modules complexes de dilatation de surface de cette solution sont mesurés avec la méthode de la goutte pendante.

2.3.1 Influence de l'amplitude de déformation

Nous avons étudié l'évolution des modules de dilatation de surface avec l'amplitude relative de déformation $\delta A/A$ pour les solutions moussantes SLES-CAPB avec ou sans co-tensioactifs. Dans ce paragraphe, nous présentons les résultats obtenus pour :

- SLES-CAPB à 60 % de glycérol,
- SLES-CAPB-LOH à 40 % de glycérol,
- SLES-CAPB-MAC à 40 % de glycérol.

Ceux obtenus pour les systèmes SLES-CAPB-LOH à 30 et 60 % de glycérol et le système SLES-CAPB-MAC à 60 % de glycérol sont présentés dans l'annexe A.

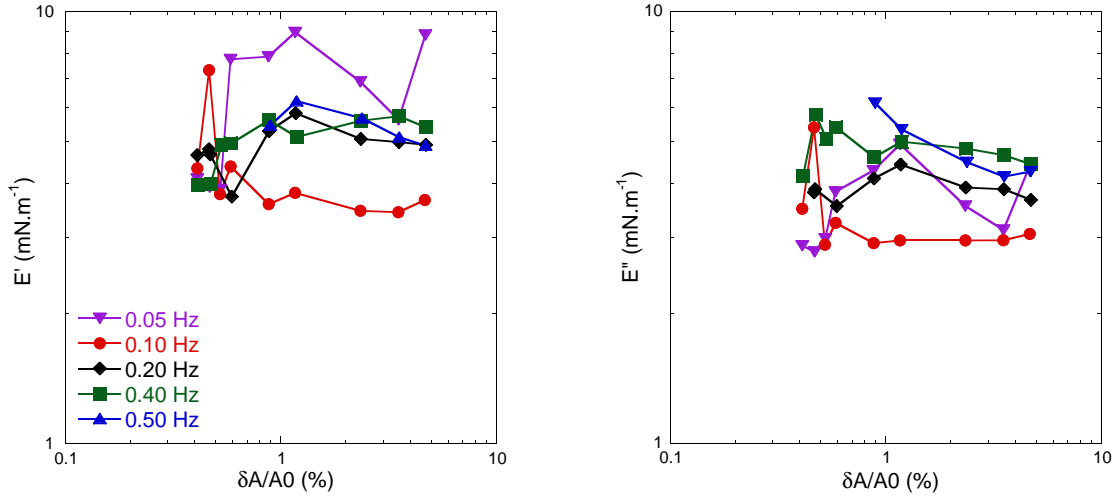


Figure 2.9 Modules de dilatation de surface en fonction de l'amplitude de déformation pour le système SLES–CAPB à 60% de glycérol. Les mesures sont effectuées par la méthode de la bulle dans le réservoir à $T = 21 \pm 2.0^\circ\text{C}$.

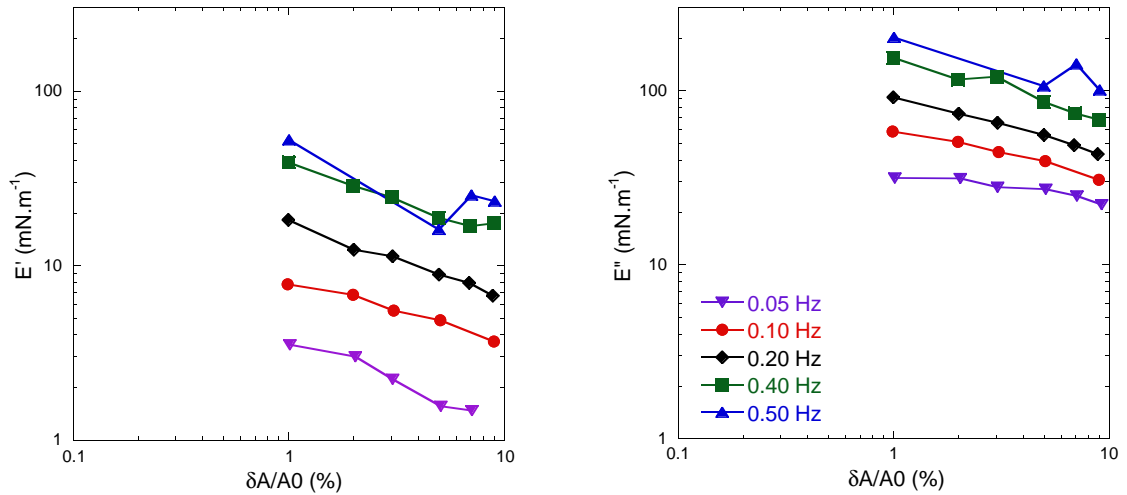


Figure 2.10 Modules de dilatation de surface en fonction de l'amplitude de déformation pour le système SLES–CAPB–LOH à 40% de glycérol. Les mesures sont effectuées par la méthode de la bulle dans le réservoir à $T = 21 \pm 2.0^\circ\text{C}$.

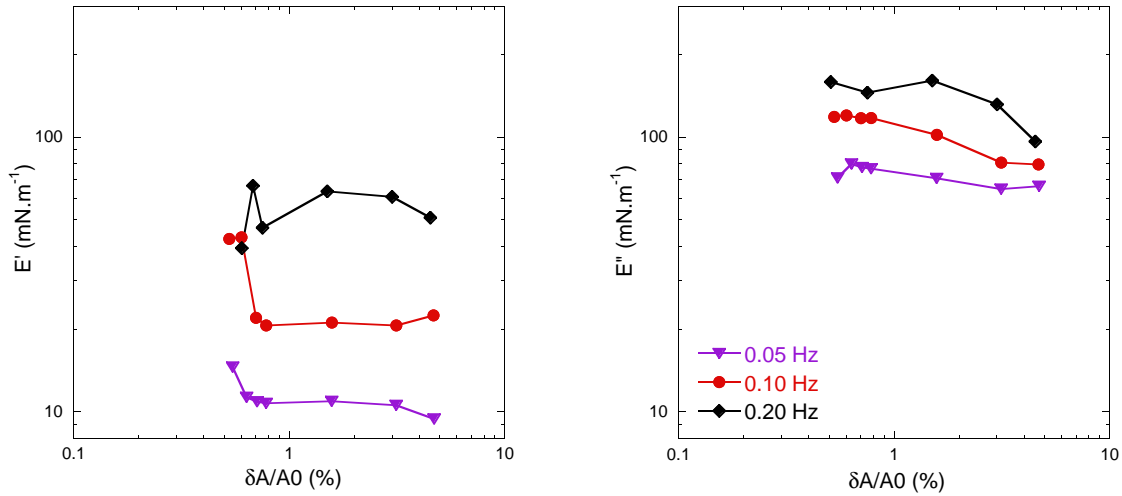


Figure 2.11 Modules de dilatation de surface en fonction de l'amplitude de déformation pour le système SLES–CAPB–MAC à 40 % de glycérol. Les mesures sont effectuées par la méthode de la bulle dans le réservoir à $T = 21 \pm 2.0^\circ\text{C}$. Pour ce système, il est impossible de mesurer les modules pour des fréquences supérieures à 0.2 Hz car la bulle se détache de l'aiguille.

Pour chaque système, nous avons mesuré E^* sur une durée de 2 à 3 minutes et nous reportons les valeurs moyennées sur cette durée. En répétant les mesures à $T = 21 \pm 2^\circ\text{C}$, nous avons vérifié que la reproductibilité est de $\pm 15\%$, sauf pour $f = 0.5\text{ Hz}$ ou $\delta A/A < 0.8\%$ (due à la limite de l'instrument). En outre, nous avons vérifié que les résultats ne dépendent pas du volume initial de la bulle. Dans la suite, le volume est fixé à $V = 3\ \mu\text{L}$.

Pour le système SLES–CAPB à 60 % de glycérol, les modules E' et E'' sont très petits et du même ordre de grandeur $|E^*| < 15\text{ mN.m}^{-1}$, comme illustré sur la figure 2.9. Ces valeurs sont caractéristiques des interfaces mobiles pour lesquelles une relaxation rapide de la tension interfaciale après une perturbation de l'aire est attendue [34]. Elles sont cohérentes avec celles mesurées précédemment [34]. Nous notons aussi que les modules dépendent peu de l'amplitude de déformation. La réponse dilatationnelle est en bonne approximation linéaire.

Les systèmes SLES–CAPB avec co-tensioactifs (LOH ou MAC) ont des modules E'' plus élevés que le système SLES–CAPB, d'au moins un ordre de grandeur (cf. figures 2.10 et 2.11) et nous voyons systématiquement que $E'' > E'$. Ces valeurs sont caractéristiques des interfaces rigides [34]. Notons que pour le système avec MAC, nos valeurs sont inférieures à celles reportées précédemment [34]. Nous attribuons

cet écart à :

- des petites variations de composition chimique d’un lot de produit à un autre,
- à un effet de la température qui est seulement contrôlée à $\pm 2^\circ\text{C}$, ce qui peut induire des variations de E^* [34].

Dans le cas SLES–CAPB–LOH, nous observons que E' et E'' diminuent avec $\delta A/A$. Dans le cas SLES–CAPB–MAC, E' est approximativement constant et E'' décroît avec $\delta A/A$. La comparaison avec le système SLES–CAPB montre que l’ajout du co-tensioactif rigidifie bien les interfaces, mais il rend aussi la réponse non-linéaire. Toutefois, cette non-linéarité est difficile à caractériser quantitativement car la gamme d’amplitudes de déformation est réduite à moins d’une décade. Elle montre aussi que la relaxation de l’interface ne peut pas être décrite par un modèle simple de Maxwell ou de Lucasse Van Den Tempel (équation 1.9). Enfin les modules E' et E'' augmentent significativement avec la fréquence d’oscillation. Cette dépendance est étudiée en détail dans le paragraphe suivant.

2.3.2 Evolution du module E^* avec la fréquence d’oscillation

Nous reprenons les données présentées au paragraphe 2.3.1 et dans l’annexe A.1. Nous analysons les variations de E^* avec la fréquence pour une amplitude de déformation $\delta A/A = 1\%$. Ceci est la plus petite amplitude à laquelle nous avons pu faire des mesures reproductibles pour tous les systèmes. Ces conditions nous permettent de nous approcher le plus possible du domaine linéaire. La figure 2.12 montre que, dans le cas du SLES–CAPB, E' et E'' sont très faibles, comme attendu pour des interfaces mobiles. Lorsqu’un co-tensioactif (LOH ou MAC) est ajouté, E' et E'' augmentent avec la fréquence. Ceci indique pour ces interfaces rigides, que la fréquence caractéristique de relaxation interfaciale est supérieure à 0.5 Hz. En effet, une croissance de E'' est attendue que jusqu’à la fréquence caractéristique (cf. paragraphe 1.2.1).

La figure 2.12 fait bien apparaître l’effet de chaque co-tensioactif sur la rigidité interfaciale. En modifiant les co-tensioactifs, nous varions graduellement les modules E' et E'' , ce qui était l’un des points essentiels de notre cahier des charges. En outre E'' croît avec la concentration en glycérol. Nous étudions cet effet au paragraphe suivant.

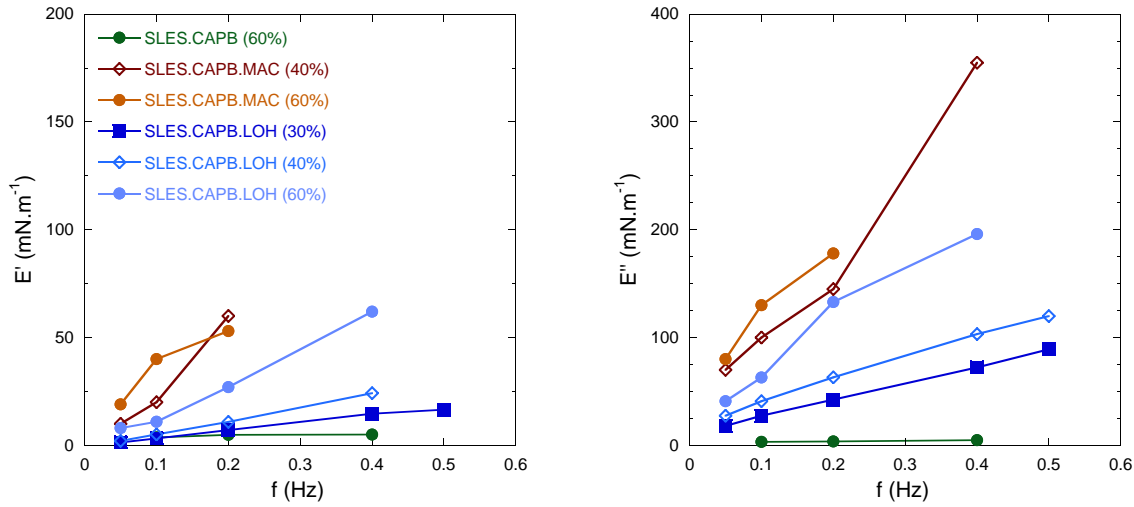


Figure 2.12 Modules de dilatation de surface en fonction de la fréquence d'oscillation de la bulle. L'amplitude relative de déformation vaut $\delta A/A = 1\%$ à $T = 21 \pm 2.0^\circ\text{C}$. Entre parenthèses sont indiquées les quantités de glycérol de chaque système. Données des figures 2.9 à 2.11 et A.1 à A.3.

2.3.3 Effets comparés des co-tensioactifs et du glycérol

Pour comparer quantitativement la rigidité des différents systèmes, nous nous sommes placés à une amplitude relative de déformation fixe ($\delta A/A = 0.9\%$), une fréquence fixée $f = 0.2\text{ Hz}$ et une température contrôlée ($T = 22.5 \pm 0.1^\circ\text{C}$). Dans ces conditions, nous avons mesuré E^* en fonction du temps. Pour les systèmes SLES–CAPB–LOH, SLES–CAPB–MAC et AOK–LOH–POE, nous constatons une croissance de E' et E'' qui dure systématiquement 100 à 200 s. Au delà, les modules n'évoluent plus au cours du temps et les mesures sont reproductibles à $\pm 15\%$. Les valeurs présentées dans le tableau 2.2 sont des moyennes calculées entre 200 et 400 s. Elles nous permettent de classer les solutions par ordre de module $|E^*|$ croissant. Ce classement est cohérent avec une élasticité dilatationnelle pilotée par l'adsorption et la desorption des co-tensioactifs [41]. Puisque le MAC est moins soluble que le LOH, il est attendu que la rigidité interfaciale soit plus importante avec le MAC qu'avec le LOH, ce qui est en accord avec nos mesures. La rigidité du système AOK–LOH–POE est vraisemblablement, elle aussi, pilotée par le co-tensioactif, en l'occurrence le LOH. La capacité moindre des micelles de AOK à dissoudre le LOH, comparée à celles des micelles mixtes SLES–CAPB est sans doute à l'origine des plus faibles valeurs de $|E^*|$ pour le système AOK–LOH–POE. Notons que, l'effet du POE sur $|E^*|$ n'est pas clair.

Solution	Glycérol (%)	$ E^* $ (mN.m ⁻¹)	E' (mN.m ⁻¹)	E'' (mN.m ⁻¹)	$\kappa_{0.2}$ (g.s ⁻¹)
SLES–CAPB	0	4 ± 1	3 ± 1	3 ± 1	2 ± 1
	40	5 ± 1	6 ± 1	4 ± 1	3 ± 1
	60	11 ± 2	12 ± 2	9 ± 2	7 ± 2
AOK–LOH–POE	0	39 ± 7	3 ± 3	39 ± 6	31 ± 5
SLES–CAPB–LOH	0	64 ± 4	11 ± 2	63 ± 4	50 ± 3
	30	95 ± 12	10 ± 6	94 ± 10	75 ± 8
	40	88 ± 13	15 ± 2	87 ± 6	69 ± 5
	60	133 ± 13	27 ± 6	130 ± 12	103 ± 10
SLES–CAPB–MAC	40	178 ± 7	36 ± 6	174 ± 4	138 ± 10
	60	320 ± 27	95 ± 17	306 ± 21	243 ± 17

Tableau 2.2 Modules de dilatation de surface des solutions moussantes. Les mesures ont été réalisées à l'aide d'un tensiomètre interfacial (Tracker, Teclis) à une température contrôlée $T = 22.5^\circ \pm 0.1^\circ\text{C}$, $f = 0.2$ Hz et $\delta A/A = 0.9\%$.

La viscosité dilatationnelle de surface, mesurée à 0.2 Hz et notée $\kappa_{0.2}$, est déduite de E'' par la relation $E'' = 2\pi f \kappa_{0.2}$ avec $f = 0.2$ Hz. $\kappa_{0.2}$ augmente avec la concentration en glycérol : ces variations en fonction de la viscosité de la solution moussante η sont reportées sur la figure 2.13. Pour le système SLES–CAPB, nous obtenons une régression linéaire $\kappa_{0.2} = 1.2 + 0.5\eta$ avec $\kappa_{0.2}$ en g.g⁻¹ et η en mPa.s et pour le système SLES–CAPB–LOH, $\kappa_{0.2} = 52.4 + 4.9\eta$. Pour le système SLES–CAPB–MAC, une tendance similaire est observée. Globalement, nous constatons que l'effet du glycérol est moins important sur $\kappa_{0.2}$ que sur η : quand η varie d'un facteur 10, l'accroissement de $\kappa_{0.2}$ est bien moindre. Les viscosités de surface obtenues avec du MAC sont deux à trois fois supérieures à celles obtenues avec le LOH. Cette augmentation de $\kappa_{0.2}$ (ou E'') avec η suggère que la relaxation des interfaces est gouvernée au moins en partie par la diffusion en volume des tensioactifs. En effet, si elle était contrôlée seulement par la diffusion en volume, nous aurions selon le modèle de Lucassen Van Den Tempel : $E'' \sim \sqrt{\eta}$ soit $\kappa_{0.2} \sim \sqrt{\eta}$ (cf. équations 1.10 et 1.11). Dans le cas de nos systèmes, nous nous attendons à des relaxations plus complexes qui peuvent être dues à la barrière électrostatique d'adsorption à l'interface (tensioactifs ioniques) [42] ou aux échanges de tensioactifs avec les micelles.

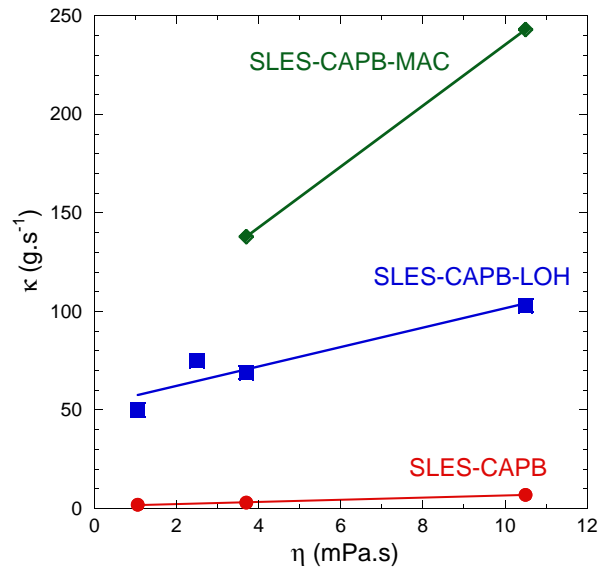


Figure 2.13 Viscosité de dilatation de surface à 0.2 Hz en fonction de la viscosité η de la solution et une amplitude relative de déformation de 0.9 %. Le volume initial de la bulle est de $3 \mu\text{L}$.

2.4 Viscosité interfaciale de cisaillement

Les viscosités complexes de cisaillement ont été mesurées en fonction de la fréquence d'oscillation et de l'amplitude de cisaillement avec un rhéomètre interfacial équipé d'un bicône (Paar Physica MCR 531). Le principe de la mesure consiste à cisailer l'interface en imposant une vitesse de rotation au cône. Le rhéomètre mesure le couple M correspondant, exercé sur l'axe du rhéomètre. La déformation de cisaillement est calculée au milieu de l'entrefer (il s'agit donc d'une valeur moyenne) :

$$\gamma_{os} = \frac{\theta (R_{c\hat{o}ne} + R_{cuve})}{2 (R_{c\hat{o}ne} - R_{cuve})} \quad (2.1)$$

La contrainte de cisaillement de surface σ_s^* et celle de cisaillement en volume contribuent toutes les deux au couple M . A partir des calculs basés sur les travaux de S. Oh et al. [43] et connaissant la viscosité de la solution moussante, σ_s^* est déduit du couple mesuré. Si nous imposons un cisaillement sinusoïdale d'amplitude γ_{os} et de pulsation ω , la viscosité de cisaillement de surface complexe η_s^* et le module

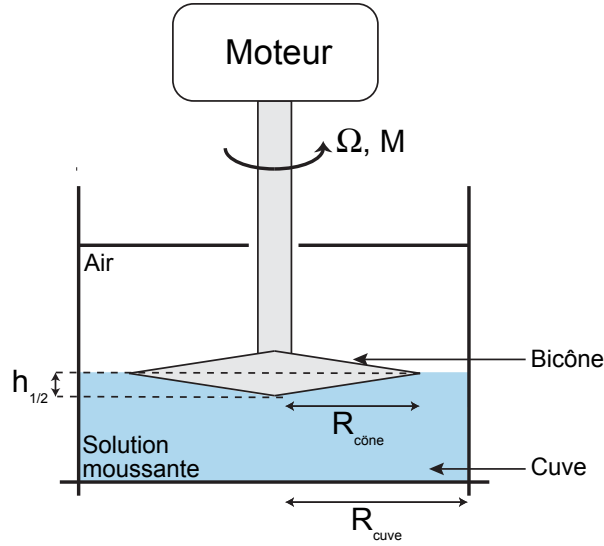


Figure 2.14 Schéma de la géométrie utilisée pour les mesures de cisaillement de surface. Le demi-angle du bicône est de 5° , $R_{\text{cône}} = 34.14 \text{ mm}$ et $h_{1/2} = 2.205 \text{ mm}$. Le rayon de la cuve est $R_{\text{cuve}} = 40 \text{ mm}$. La température de la cuve est régulée par effet Peltier à $22.5 \pm 0.1^\circ$.

complexe de cisaillement de surface G_s^* peuvent être déduits des oscillations de σ_s^* :

$$\begin{cases} \sigma_s' = \eta_s'' \omega \gamma_{os} = G_s' \gamma_{os} \\ \sigma_s'' = \eta_s' \omega \gamma_{os} = G_s'' \gamma_{os} \end{cases} \quad (2.2)$$

Nous avons réalisé les mesures des viscosités interfaciales de cisaillement pour des amplitudes de déformations γ_{os} comprises entre 10^{-4} et 10^{-1} et des fréquences comprises entre 0.5 et 10 Hz. Les limitations de mesure du couple du rhéomètre (0.1 et $200 \mu\text{N}\cdot\text{m}^{-1}$ avec une résolution de $0.1 \mu\text{N}\cdot\text{m}^{-1}$) ne permettent pas d'étudier une plus grande gamme d'amplitudes de déformation. En pratique, des problèmes d'inertie ne permettent pas de réaliser des mesures pour des fréquences supérieures à 10 Hz. Nous constatons qu'à la différence des modules dilatationnels de surface E^* , les modules de cisaillement G_s^* sont mesurés dans une gamme de fréquences et d'amplitudes similaire à celle des mesures rhéologiques des monocouches de bulles et des mousses.

Les figures 2.15, 2.16 et 2.17 présentent respectivement les viscosités de cisaillement, moyennées sur trois essais, obtenues pour les systèmes SLES–CAPB à 40 % de glycérol, SLES–CAPB–LOH à 0 et 40 % de glycérol. Les systèmes AOK–LOH–POE, SLES–CAPB–LOH à 60 % de glycérol et SLES–CAPB–MAC à 40 % de glycérol sont

résumés dans l'annexe A. Les mesures sont reproductibles à $\pm 5\%$.

De manière remarquable, les interfaces présentent un comportement purement visqueux puisque $\eta_s'' \simeq 0$ quelque soit la fréquence et l'amplitude de cisaillement. De plus ceci est valable pour tous les systèmes étudiés. Lors d'un cisaillement, l'aire de l'interface est conservée et par conséquent la concentration de surface des tensioactifs ne varie pas au cours de la déformation. La réponse en cisaillement ne dépend donc pas des échanges de tensioactifs entre la surface et le liquide, contrairement à la réponse dilatationnelle. Ainsi, nous nous attendons à ce que la viscosité η_s^* ne dépende ni de la présence d'un co-tensioactif insoluble (LOH ou MAC), ni de la concentration en glycérol. C'est bien ce que nous observons pour les solutions SLES–CAPB et SLES–CAPB–LOH avec ou sans glycérol (figures 2.15, 2.16 et 2.17). La viscosité de surface résulte des interactions entre les molécules adsorbées aux interfaces. Or, les surfaces sont saturées en tensioactifs puisque nous travaillons à des concentrations très supérieures à la cmc. Il est donc plausible que les interactions moléculaires au sein de ces couches denses soient similaires pour une famille de tensioactifs donnée. Le glycérol a moins d'affinité pour la surface que les tensioactifs, il y est donc peu adsorbé. Nous déduisons de nos observations que l'utilisation d'un co-tensioactif (LOH ou MAC) affecte peu les interactions moléculaires aux interfaces.

Le système SLES–CAPB à 40% de glycérol (figure 2.15) présente un régime linéaire aux très faibles déformations ($10^{-4} < \gamma_{os} < 10^{-3}$). Au delà, la viscosité η_s' décroît fortement avec l'amplitude pour une fréquence donnée. En outre, η_s' diminue significativement quand la fréquence augmente. La surface se comporte comme un fluide rhéoamincissant. Ces propriétés non-linéaires sont observées pour tous les systèmes étudiés. Notons que pour certains d'entre eux, le régime linéaire est à peine ou pas observé même pour une amplitude $\gamma_{os} = 10^{-4}$ (figures 2.16 et 2.17). Des comportements viscoélastiques interfaciaux non-linéaires ont été observés auparavant pour des mélanges de tensioactifs cationiques et anioniques [44], ainsi que pour des gels viscoélastiques ou des solutions de lipides [45]. Une particularité de nos systèmes est le caractère purement visqueux de leur réponse. Il serait intéressant de comprendre le lien entre la structure des couches adsorbées et cette réponse.

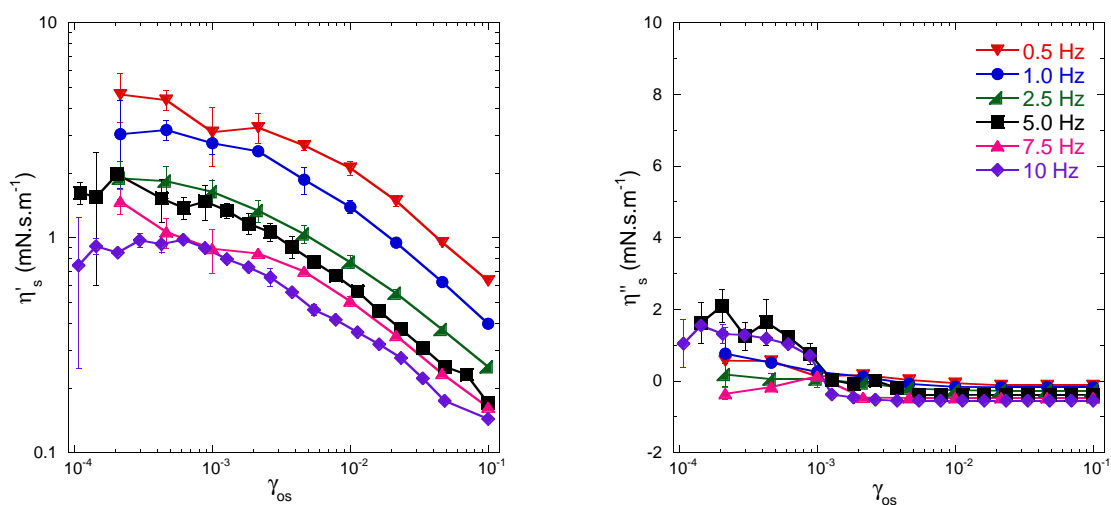


Figure 2.15 Viscosité interfaciale de cisaillement en fonction de l'amplitude de déformation γ_{os} pour différentes fréquences à $T = 22.5 \pm 0.1^\circ\text{C}$ pour le système SLES-CAPB à 40% de glycérol.

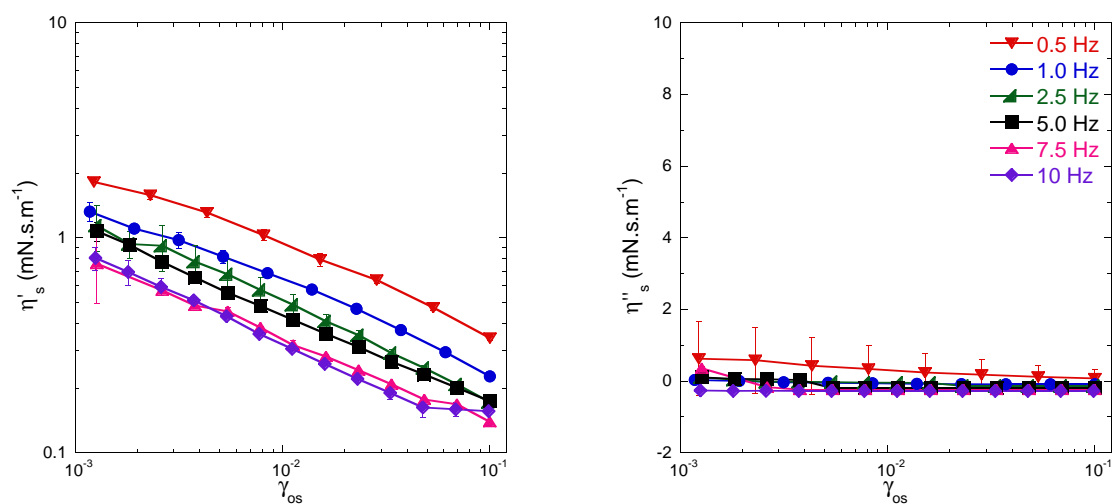


Figure 2.16 Viscosité interfaciale de cisaillement en fonction de l'amplitude de déformation γ_{os} pour différentes fréquences à $T = 22.5 \pm 0.1^\circ\text{C}$ pour le système SLES-CAPB-LOH sans glycérol.

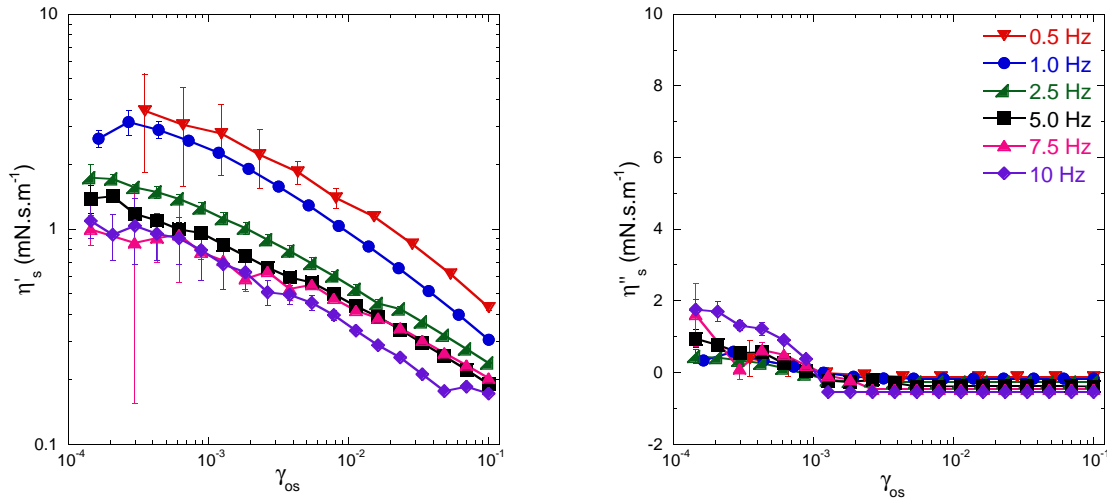


Figure 2.17 Viscosité interfaciale de cisaillement en fonction de l'amplitude de déformation γ_{os} pour différentes fréquences à $T = 22.5 \pm 0.1^\circ\text{C}$ pour le système SLES-CAPB-LOH à 40% de glycérol.

2.5 Conclusions

Nous avons caractérisé la rhéologie interfaciale de dilatation et de cisaillement de nos différents systèmes moussants. Nous avons mesuré le module complexe de dilatation de surface E^* en fonction de l'amplitude et de la fréquence d'oscillation. Bien que la gamme de ces paramètres soit restreinte, cette caractérisation nous permet de comparer la rigidité des systèmes (cf. tableau 2.2). Le système SLES-CAPB est mobile avec un module $|E^*|$ de l'ordre de quelques mN.m^{-1} et le système SLES-CAPB-MAC est le plus rigide de tous ($|E^*|$ est environ 100 fois plus important que pour le système SLES-CAPB). Les solutions SLES-CAPB-LOH ont une rigidité intermédiaire. Ceci se comprend dans la mesure où le MAC est moins soluble que le LOH dans l'eau et a, par conséquent, une plus grande affinité pour les interfaces. Pour tous ces systèmes, la viscosité dilatationnelle (à 0.2 Hz) croît avec la concentration en glycérol, ce qui indique que l'adsorption des tensioactifs est contrôlée, au moins en partie, par la diffusion en volume. Le système AOK-LOH-POE a une rigidité interfaciale intermédiaire avec un module élastique comparable à celui des interfaces mobiles mais son module E'' est plus élevé.

En outre nous avons mesuré la viscosité complexe de cisaillement de surface η_s^* dans une gamme étendue de fréquence et d'amplitude d'oscillation. Toutes nos solutions moussantes ont une réponse purement visqueuse rhéoamincissantes : $\eta_s'' \simeq 0$ et

η'_s décroît avec l'amplitude et la fréquence. Comme nous le verrons au chapitre suivant, cette caractérisation est essentielle pour faire le lien entre la réponse visqueuse des interfaces et la réponse rhéologique des monocouches de bulles.

VISCOÉLASTICITÉ D'UNE MONOCOUCHE DE BULLES

3.1 Introduction

Des études précédentes ont mis en évidence la viscoélasticité des mousses aqueuses, caractérisée par les variations du module complexe de cisaillement $G^* = G' + iG''$ sur une large gamme de fréquences f comprises entre 10^{-4} et 100 Hz [1, 9, 23, 24, 29]. Dans le régime où le mûrissement n'intervient pas, c'est à dire typiquement pour $f > 1$ Hz, une dissipation anormale est observée : G'' varie comme f^Δ avec Δ proche de 0.5. Pour d'autres systèmes mous désordonnés comme les émulsions concentrées [46], les suspensions concentrées de microbilles de gels [47] ou les pâtes molles [32], une dissipation anormale similaire est observée. En conséquence, il a été proposé que des mécanismes à une échelle mésoscopique indépendante des détails de la constitution physico-chimique de ces systèmes, soient à l'origine de cette dissipation anormale. Des modèles basés sur le désordre topologique de la structure, qui est une caractéristique commune à tous ces systèmes prédisent une dissipation anormale résultant de mouvements locaux non-affines (modèles des zones faibles [31] et modèles des modes mous de relaxation [48], cf. paragraphe 1.3.2). Par ailleurs, il a été montré

que la dissipation anormale des mousses dépend fortement de la rigidité des interfaces liquide/gaz [24]. Ceci suggère que les relaxations des interfaces elles-mêmes pourraient-être couplées à celles des mousses [33, 49]. En outre, la rigidité des interfaces détermine les conditions aux limites des écoulements hydrodynamiques dans les films et les bordures de Plateau. Des mécanismes à l'échelle des films [33] ou des bordures de Plateau [36, 41, 50] pourraient aussi être à l'origine de la dissipation visqueuse dans les mousses.

Pour dissocier l'impact de la rigidité des interfaces de celui du désordre sur la réponse viscoélastique des mousses 3D, nous avons étudié un système modèle constitué d'une monocouche de bulles. Ce système est placé dans l'entrefer d'un rhéomètre plan-plan à translation et sa réponse viscoélastique est mesurée en fonction de la fréquence ($0.4 \leq f \leq 130$ Hz) dans la gamme où la dissipation anormale des mousses 3D est observée [24]. Le plateau supérieur du rhéomètre est transparent afin d'observer et d'analyser précisément la structure de la monocouche. L'épaisseur des bordures de Plateau est contrôlée grâce à une membrane insérée dans le plateau inférieur du rhéomètre. Cette membrane osmotique, perméable au liquide moussant mais pas aux bulles, permet d'aspirer ou d'introduire du liquide dans l'échantillon. Ainsi notre montage expérimental permet de mesurer la réponse viscoélastique des monocouches de bulles en fonction de la fréquence, l'amplitude de déformation et la taille des bordures de Plateau. Nos résultats ainsi que l'étude des propriétés interfaciales nous ont permis de développer et de tester des modèles quantitatifs établissant le lien entre la rhéologie interfaciale et la viscoélasticité de la monocouche.

Des monocouches de bulles ont précédemment été étudiées mais dans des configurations différentes. La première consiste à faire flotter les bulles jusqu'à former un radeau compact de bulles à la surface de la solution moussante. Le radeau peut rester à l'air libre ou être confiné sous une plaque de verre [51]. Une configuration alternative consiste à pousser une monocouche dans l'entrefer d'une cellule de Hele-Shaw [52, 53]. Dans les deux cas, les plaques sont fixes et le cisaillement des monocouches a lieu sur le côté des échantillons. La dissipation est alors dominée par les écoulements dans les bordures de Plateau pariétales. L'originalité de nos expériences consiste à mesurer la relation contrainte/déformation d'une monocouche cisillée dans son épaisseur en l'absence de glissement des bordures de Plateau sur les parois du rhéomètre.

Dans cette partie, nous présentons tout d'abord le dispositif expérimental, en

détaillant le fonctionnement du rhéomètre haute fréquence et celui de la cellule osmotique (paragraphe 3.2). Nous expliquons ensuite la fabrication des monocouches de bulles et leur mise en place dans le rhéomètre. Nous décrivons comment le glissement de l'échantillon sur les plateaux a été maîtrisé (paragraphe 3.3). Les résultats expérimentaux et les mécanismes mis en jeu dans la réponse viscoélastique de la monocouche sont présentés dans l'article inséré au paragraphe 3.4. En complément, nous proposons un calcul énergétique de l'élasticité statique d'une monocouche et nous montrons que les mesures sont indépendantes de l'épaisseur de l'échantillon (paragraphe 3.5). Pour finir, nous présentons dans le paragraphe 3.6, les résultats obtenus pour un système avec des interfaces mobiles et nous comparons ces résultats à ceux obtenus dans le cas des interfaces rigides présentés dans le paragraphe 3.4.

3.2 Dispositif expérimental

3.2.1 Rhéomètre haute fréquence

Actuellement, la majorité des rhéomètres commerciaux fonctionne en rotation. Une géométrie plan-plan ne permet pas d'appliquer une déformation homogène sur tout l'échantillon étudié, elle ne convient donc pas à l'étude des monocouches car comme nous le verrons par la suite, la réponse des monocouches n'est pas toujours linéaire même aux toutes petites déformations. Pour imposer un cisaillement homogène dans tout l'échantillon, la seule possibilité est d'utiliser un rhéomètre équipé d'une géométrie plan-plan à translation. De plus, nous souhaitons sonder la réponse viscoélastique des monocouches pour des fréquences supérieures à quelques dizaines de hertz. A notre connaissance, il existe actuellement aucun rhéomètre commercial répondant à ces caractéristiques. Nous avons utilisé un rhéomètre haute fréquence à translation précédemment mis au point au laboratoire [24] et nous avons élaboré des éléments originaux indispensables à notre étude :

- le rhéomètre a été équipé d'un plateau supérieur transparent pour visualiser la structure de la monocouche,
- un système anti-glisse sur les deux plateaux du rhéomètre a été mis au point,
- une cellule d'aspiration osmotique a été insérée dans le plateau inférieur.

Description du dispositif

Le rhéomètre haute fréquence est composé de deux plateaux horizontaux pa-

rallèles, comme schématisé sur la figure 3.1. Chaque plateau est tenu par quatre barres très raides fixées au bâti. Ce système autorise les déplacements horizontaux en translation des plateaux tout en empêchant les mouvements verticaux.

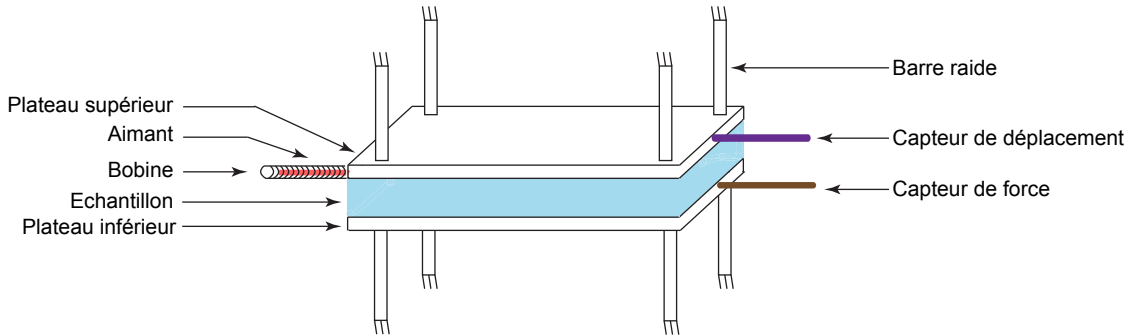


Figure 3.1 Schéma du rhéomètre haute fréquence. Ce montage est placé dans une boîte hermétique dans laquelle l'humidité est contrôlée. La bobine est solidaire du bâti fixe (non représenté) du rhéomètre.

Un aimant fixé sur le côté du plateau supérieur d'un côté est libre de se déplacer au centre d'une bobine. En imposant un courant à la bobine, la plaque supérieure oscille à une fréquence et une amplitude de déplacement contrôlées. Un capteur de déplacement mesure au cours du temps le déplacement du plateau supérieur. Sur le côté du plateau inférieur est placé un capteur de force dont la raideur est beaucoup plus grande que celle des barres. Il mesure la force nécessaire pour maintenir le plateau inférieur immobile lors du cisaillement de l'échantillon. Afin d'augmenter le rapport signal sur bruit, deux détections synchrones sont utilisées pour analyser les signaux des capteurs de force et de déplacement.

Dans le cadre de l'étude des petites déformations dans le régime linéaire, si la déformation $\gamma(t)$ est sinusoïdale d'amplitude $\gamma_0 = A_d/h$, h étant l'épaisseur de l'entrefer, alors la contrainte de cisaillement $\sigma(t)$ est elle aussi sinusoïdale de même pulsation ω (cf. équation 1.22). L'amplitude A_f et la phase φ_f de la force ainsi que l'amplitude A_d et la phase φ_d sont mesurées avec le rhéomètre haute fréquence. L'amplitude de la contrainte est obtenue en multipliant l'amplitude A_f par l'aire de l'échantillon. Nous en déduisons la contrainte de cisaillement :

$$\sigma(t) = \sigma'_o \cos(\omega t) - \sigma''_o \sin(\omega t) \quad (3.1)$$

Le terme en phase avec la déformation décrit la réponse élastique de la monocouche alors que le terme en quadrature de phase décrit la dissipation. Dans la suite, nous appellerons respectivement σ'_o et σ''_o les amplitudes élastique et visqueuse de la contrainte.

Caractérisation du rhéomètre

Ce rhéomètre permet de sonder une gamme de fréquences allant de 0.4 à 130 Hz. Les mesures réalisées en dessous de 0.4 Hz sont trop bruitées car le capteur de force piézoélectrique est inadapté pour des mesures à basse fréquence. Au delà de 130 Hz, il n'est pas possible d'exciter des vibrations d'amplitude suffisante pour réaliser les mesures rhéologiques. Ceci est dû à la résonance des bras supérieurs qui se situe à une fréquence proche de 130 Hz.

La surface des échantillons est donnée par celle du plateau supérieur qui est de 7.10^{-3} m². Le capteur de force piézoélectrique permet de mesurer des forces supérieures à 10^{-4} N. La contrainte minimale qu'il est possible de détecter avec le rhéomètre est donc de 2.10^{-2} Pa. En pratique, les amplitudes minimales que nous mesurons sont en effet proches de cette valeur (cf. figure 7 du paragraphe 3.4 avec $L \simeq 6.5$ m).

Les amplitudes de déplacement pouvant être appliquées sur le plateau supérieur sont comprises entre 1 et 11 μm . L'épaisseur de l'entrefer peut être ajustée entre 1 et 5 mm. Il est donc possible d'étudier une gamme de déformations comprise entre 1.10^{-2} et 2.10^{-4} .

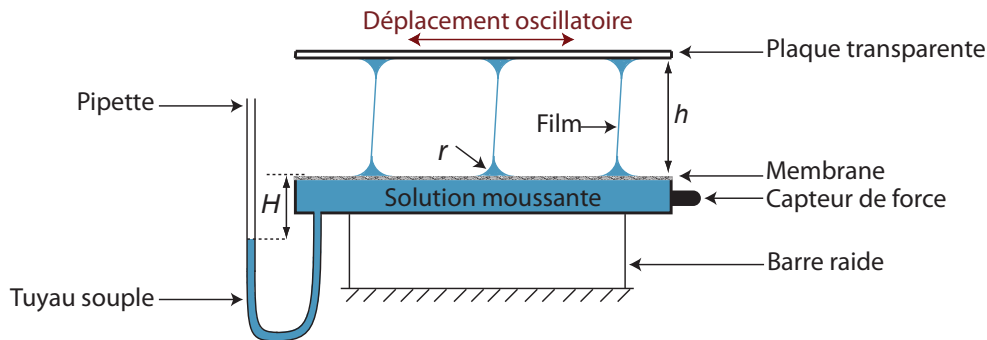
3.2.2 Contrôle de la pression osmotique

Un paramètre important dans l'étude des monocouches est leur teneur en liquide qui détermine la courbure des bordures de Plateau. Nous avons mis au point une cellule osmotique insérée dans le plateau inférieur du rhéomètre qui permet d'aspirer ou d'injecter le liquide moussant dans la monocouche. Par analogie avec les mousses 3D, nous appelons pression osmotique, la dépression qu'il faut imposer pour assécher la mousse (cf. paragraphe 1.1.5).

Le plateau inférieur du rhéomètre est constitué d'une plaque en plastique transparent (PMMA) dans laquelle un circuit de canaux a été creusé. Une grille plane en inox perforée est posée sur le circuit. Cette planéité est indispensable pour assurer l'étanchéité de la cellule osmotique. Une toile en nylon (de maille 30 μm) est tendue

sur la grille et maintenue par une seconde grille perforée. Cette toile est utilisée comme une membrane semi-perméable, pouvant être traversée par la solution moussante mais pas par les bulles. Le dispositif ainsi assemblé est schématisé sur la figure 3.2.b. Les deux grilles apportent un maintien mécanique à la membrane afin qu'elle ne se déforme pas lors de l'assèchement de la mousse.

a)



b)

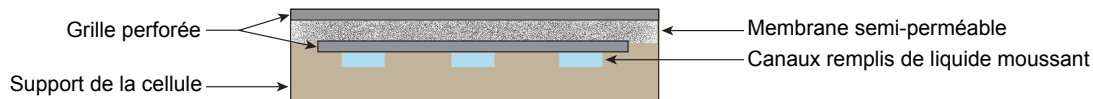


Figure 3.2 a) Schéma de la cellule osmotique placée dans le rhéomètre haute fréquence. La figure b) est un agrandissement de la cellule osmotique. Ce dispositif, intégré dans le plateau inférieur du rhéomètre, permet de contrôler la pression osmotique de la monocouche.

Un tuyau souple en PTFE connecte le circuit des canaux de la cellule osmotique à une pipette utilisée comme réservoir de liquide (cf. figure 3.2.a). En abaissant cette pipette, une succion d'origine hydrostatique est appliquée, ce qui permet d'appliquer à l'échantillon une pression osmotique bien définie. Avant chaque expérience, la cellule osmotique, placée dans le rhéomètre, est remplie de solution moussante. Une fois que la cellule est submergée par la solution, l'échantillon de mousse est déposé dessus.

3.3 Mise en place de la monocouche

3.3.1 Fabrication

La monocouche de bulles est formée à partir d'une mousse monodisperse déposée sur la cellule osmotique. Un tube flexible, bouché à l'une de ses extrémités par un septum, est à moitié remplie de solution moussante. De l'air est injecté dans la solution à l'aide d'une aiguille insérée dans le septum. Sous l'effet de la poussée d'Archimède, les bulles montent à la surface du liquide, puis le long du tube. Au cours de la fabrication, la mousse sortant du tube est déposée directement sur la cellule osmotique. Le diamètre des bulles est d'environ 2.5 mm. En mettant en place délicatement le plateau supérieur du rhéomètre, la mousse est écrasée et forme une monocouche de bulles. Pour ne former qu'une seule couche de bulles, nous choisissons l'épaisseur h de l'entrefer du rhéomètre légèrement inférieure au diamètre des bulles.

La monocouche est en contact avec le réservoir de liquide grâce au tuyau connecté à la pipette (cf. figure 3.2.a). En utilisant le principe des vases communicants, la pression dans les bordures de Plateau P_{Pb} est imposée par la distance H entre les niveaux de liquide dans la pipette et la membrane (figure 3.2.a). La pression osmotique Π est définie par :

$$\Pi = P_o - P_{Pb} \quad (3.2)$$

A l'équilibre hydrostatique, P_{Pb} est donnée par :

$$P_{Pb} = P_o - \rho g H \quad (3.3)$$

La loi de Laplace relie la pression dans les bordures de Plateau à la pression du gaz dans les bulles P_B :

$$P_{Pb} = P_B - \frac{T}{r} \quad (3.4)$$

avec r le rayon de courbure d'une bordure de Plateau (cf. figure 3.2.a).

Nos monocouches sont relativement sèches, les films sont donc plans et la pression est la même dans toutes les bulles. Les bulles à la périphérie de la monocouche sont en surpression par rapport à l'atmosphère :

$$P_B = P_o + \frac{T}{R} \quad (3.5)$$

où R est le rayon de courbure du film en contact avec l'air. En supposant que la

monocouche a une structure hexagonale, $R = 2^{0.5} 3^{-0.25} \sqrt{A}$ avec A l'aire de la bulle [54, 55] et qu'elle soit désordonnée, $R \simeq \sqrt{A}$, nous obtenons :

$$P_B \simeq \frac{2T}{\sqrt{A}} + P_0 \quad (3.6)$$

En utilisant les équations 3.3 à 3.6, le rayon de courbure r des bordures de Plateau en fonction de la dépression $\rho g H$ appliquée s'écrit :

$$r \simeq \frac{T\sqrt{A}}{\rho g H \sqrt{A} + 2T} \quad (3.7)$$

Dans nos expériences, Π varie entre 150 et 1080 Pa, et les rayons de courbures entre 16 et 107 μm .

3.3.2 Observation et analyse de la structure de la monocouche

Eclairage

A l'aide d'une caméra placée au-dessus du rhéomètre, la structure de la mousse est observée à travers le plateau transparent puis son image est analysée. Pour traiter facilement l'image, il est important que l'éclairage soit homogène et que le fond de l'image soit le plus foncé possible. La monocouche est éclairée par un laser Hélium–Néon de puissance 30 mW et de longueur d'onde 633 nm. Pour que l'éclairage de la monocouche soit uniforme, le faisceau sortant du laser est élargi à travers une lentille cylindrique en verre de diamètre 7.9 mm, formant ainsi une nappe laser (cf. figure 3.3). Une lentille convexe de diamètre 12 cm est placée à la distance focale de l'élargisseur de faisceau (30 cm) afin de collimater la lumière. Les films et les bordures de Plateau agissent alors comme un guide d'onde permettant à la lumière de se propager dans toute la monocouche grâce à de multiples réflexions.

Sur l'image de la monocouche de bulles (figure 3.4), nous vérifions tout d'abord qu'une seule couche de bulles soit formée pendant la mise en place de l'échantillon. Dans le cas où il existerait des zones composées de deux couches de bulles, des films seraient alors visibles à travers la première couche. Une fois cette vérification visuelle effectuée, l'image est traitée avec le logiciel ImageJ afin de mesurer la longueur de chaque film et leur orientation par rapport à direction de cisaillement x_1 (figure 3.4).

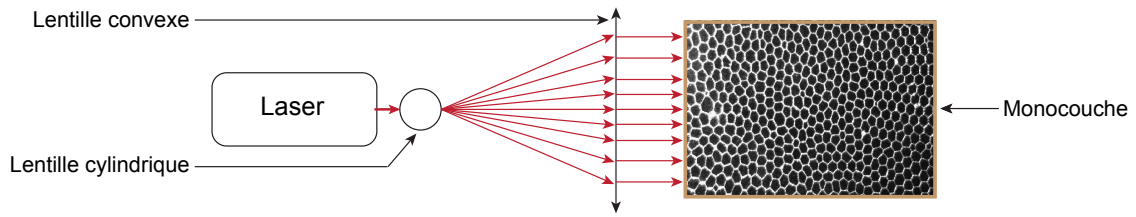


Figure 3.3 Représentation schématique du montage optique permettant de visualiser les films de la monocouche.

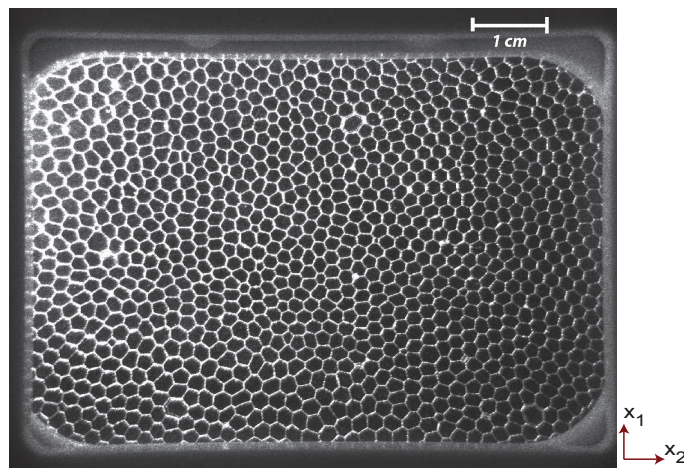


Figure 3.4 Image d'une monocouche de bulles vue de dessus. La monocouche est cisailée dans la direction x_1 .

Traitement d'image

Pour augmenter le contraste de l'image, nous soustrayons le fond de l'image (fonction *subtract background*). Un filtre passe-bande entre 10 et 100 pixels avec une tolérance de 5% est appliqué à l'image avec la commande *FFT Bandpass filter*. Ce filtre supprime le flou de l'image et augmente le contraste des films blancs par rapport au fond noir. Une image légèrement floutée est obtenue, le fond est une nouvelle fois soustrait afin d'augmenter le contraste. Ensuite un seuillage adapté (fonction *Threshold*) est appliqué. Pour traiter l'image, il est nécessaire de travailler avec des films noirs sur fond blanc, la fonction *Invert* permet d'inverser le noir et le blanc d'une image binaire. Lors de l'étape de seuillage, certains films peuvent être rompus. Afin de le corriger, les films sont épaissis par la commande *Dilate*. Pour finir, nous récupérons le squelette du réseau de film grâce à la fonction *skeletonize*. Il peut être nécessaire de retoucher de petites erreurs à l'aide de la fonction pinceau. Après avoir inversé de nouveau le noir et le blanc de l'image, nous obtenons le squelette

représenté sur la figure 3.5 où l'épaisseur de chaque film mesure un pixel.

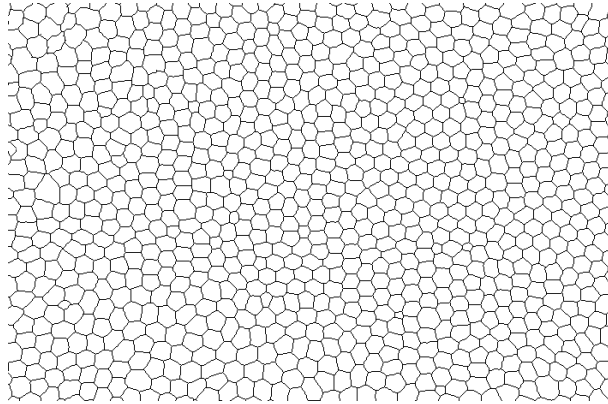


Figure 3.5 *Squelette de la monocouche de la figure 3.4.*

Mesure de la longueur et de l'orientation des films

A partir du squelette de la monocouche, nous mesurons la longueur et l'orientation de chaque film. Pour réaliser ces mesures à l'aide d'un algorithme, il est nécessaire d'isoler chaque film. Nous appliquons au squelette un filtre basé sur un produit de convolution. Pour cela, le squelette de l'image est représenté par une matrice $X \times Y$ où X et Y sont les coordonnées spatiales de chaque pixel. Chaque élément prend la valeur 0 si le pixel correspondant est blanc ou 1 si le pixel est noir. Nous effectuons le produit de cette matrice de convolution par une matrice carrée de 3×3 éléments où chaque coefficient vaut 1. Ce filtre a pour effet de modifier la valeur de chaque pixel en fonction des pixels adjacents. Nous obtenons une nouvelle image où les vertex sont représentés par des pixels foncés et les films par des pixels clairs. Les vertex et les films sont donc différenciés en niveau de gris grâce à ce filtre. En appliquant un seuillage, nous obtenons une image où seuls les vertex sont représentés. Cette cartographie des vertex est alors soustraite à l'image du squelette de la monocouche. En isolant ainsi chaque film, l'image est analysée par le programme afin d'obtenir l'orientation et la longueur de chaque film.

La structure des monocouches n'est pas exactement la même d'une expérience à l'autre. Nous verrons par la suite que la longueur totale des films est un paramètre important pour le comportement mécanique de la monocouche. Pour cette raison, nous la déterminons pour chaque monocouche étudiée. La longueur totale de film est d'environ 6.5 m, lorsque le diamètre des bulles est de 2.5 mm. Comme illustré sur la figure 3.6.a, les films sont orientés aléatoirement. Les bulles sont très peu

polydisperses (cf. figure 3.6.b), ceci montre que les films ne sont pas cassés pendant la mise en place du plateau supérieur du rhéomètre.

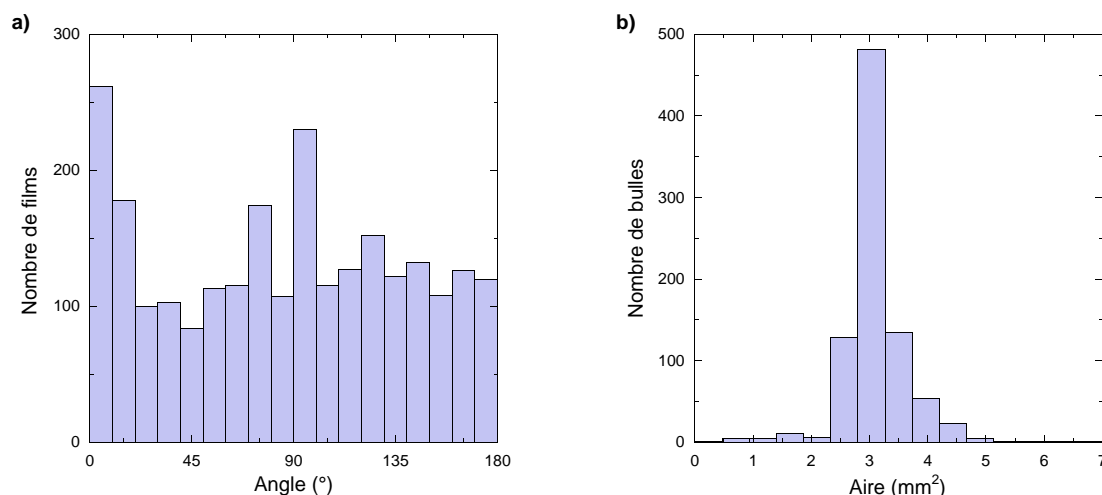


Figure 3.6 *Distribution typique de l'orientation des films a) et de l'aire des bulles b) d'une monocouche.*

3.3.3 Etude du glissement

Avant de mesurer la réponse viscoélastique des monocouches, nous devons nous assurer de l'absence de glissement des bordures de Plateau en contact avec les plateaux du rhéomètre. Pour éliminer ce phénomène, nous appliquons un traitement de surface hydrophobe sur les plaques du rhéomètre et nous vérifions quantitativement son efficacité.

Traitement de surface des plateaux

Pour éliminer le glissement, la surface des plateaux du rhéomètre doit être traitée de façon à ce que :

- la plaque supérieure reste transparente afin d'étudier la structure de la monocouche par analyse d'image,
- le contact du liquide entre la monocouche et la cellule osmotique, contenu dans le plateau inférieur du rhéomètre, soit maintenu.

Pour conserver la transparence du plateau supérieur du rhéomètre (en PMMA), il ne peut être ni sablé, ni rainuré. Nous avons donc choisi de le silaniser afin de le

rendre très hydrophobe. Ainsi les bordures de Plateau sont ancrées sur le plateau du rhéomètre. Avant silanisation, la verrerie et le plateau en PMMA sont nettoyés dans une solution d'Hellmanex II (cf. paragraphe 2.2.2). La plaque en PMMA est traitée par la solution d'Hellmanex pendant 30 min seulement afin d'éviter une détérioration de la surface. La silanisation est réalisée avec du perfluorodecyltrichlorosilane (ABCR). Dans une boîte de Pétri suffisamment large pour recevoir la plaque, 80 mL de toluène sont versés. A l'aide d'une pipette Pasteur, nous ajoutons 12 gouttes de perfluorodecyltrichlorosilane au toluène. La plaque est ensuite placée durant trois minutes dans le mélange, puis elle est rincée abondamment à l'eau ultra-pure et séchée sous un léger débit de diazote. La silanisation du PMMA n'est pas définitive comme l'est celle du verre. Pour cette raison, il est important de vérifier régulièrement que la surface de la plaque soit toujours hydrophobe. Si ce n'est pas le cas, il suffit de nettoyer la plaque à l'Hellmanex II et de la silaniser à nouveau.

Le plateau inférieur du rhéomètre haute fréquence est composé de la cellule osmotique. Pour contrôler précisément l'épaisseur de l'échantillon, il n'est pas possible de déposer directement la mousse sur la grille en inox perforée (cf. paragraphe 3.2). Les bordures de Plateau étant beaucoup plus petites que les trous de la grille, certaines se déposeraient dans les trous et d'autres sur la grille. La longueur des bordures de Plateau pariétales ne serait alors pas correctement définie, ce qui engendrerait des erreurs sur les calculs de déformation de la monocouche. Pour résoudre ce problème, une feuille de papier de verre est tendue sur la grille. Elle est maintenue à l'aide de deux barrettes vissées de chaque côté de la cellule osmotique. Le papier de verre (P240) est constitué de grains mesurant en moyenne $58.5 \mu\text{m}$. La taille des grains est donc du même ordre de grandeur que celles des bordures de Plateau étudiées. Le papier de verre est lui aussi silanisé afin d'augmenter l'ancrage des bordures de Plateau.

La longueur du papier de verre est plus petite que celle de la cellule osmotique, ce qui permet de former, sur les côtés de l'échantillon, un contact liquide entre les bordures de Plateau et le réservoir de liquide. Le temps d'équilibre de la pression hydrostatique dans les bordures de Plateau peut atteindre 40 minutes lorsque la monocouche est fortement asséchée. Avant de commencer les mesures, nous vérifions que l'équilibre est atteint en mesurant la hauteur de liquide dans la pipette au cours du temps. Dans le rhéomètre haute fréquence et sous contrôle de la pression osmotique, les monocouches ne présentent ni drainage, ni coalescence, ni mûrissement.

Elles peuvent donc être conservées plusieurs heures à condition de travailler sous atmosphère humide pour éviter l'évaporation des films.

Etude du glissement en fonction de la fréquence d'oscillation

Afin d'évaluer le glissement, le déplacement des bordures de Plateau supérieures et inférieures est mesuré pour différentes fréquences d'oscillation imposées au plateau supérieur et pour différentes tailles de bordures de Plateau. En l'absence de glissement, le déplacement des bordures de Plateau inférieures doit être nulle et celui des bordures de Plateau supérieures doit être égal à l'amplitude de déplacement du plateau supérieur du rhéomètre. Le déplacement des plaques et des bordures de Plateau est observé sur le côté de l'échantillon par un montage de microscopie en réflexion. Un déplacement micro-contrôle sur trois axes permet de faire précisément la mise au point. L'objectif du microscope est choisi tel que les images soient grossies trente fois.

Le plateau supérieur est mis en mouvement oscillatoire d'amplitude $10\ \mu\text{m}$ pour des fréquences comprises entre 0.4 et 100 Hz. Le déplacement des bordures de Plateau est filmé par stroboscopie. Ensuite, les images sont traitées par ImageJ. Un seuillage est effectué sur la séquence d'images pour améliorer le contraste entre la bordure de Plateau et le fond. Le déplacement est alors mesuré sur la séquence d'images grâce à la fonction *Analyse particle*. Nous avons évalué à 5 % l'incertitude sur les mesures.

Dans la gamme de fréquences étudiées, aucun glissement n'est observé au niveau du plateau supérieur silanisé. Par contre, le glissement des bordures de Plateau sur la plaque inférieure dépend de la taille des bordures de Plateau, de la fréquence de sollicitation et surtout de la composition de l'échantillon. Sur la figure 3.7.a, nous observons que les monocouches SLES-CAPB glissent à basses fréquences. Le déplacement normé est de 10 % pour $f \leq 3$ Hz. Dans le cas SLES-CAPB-LOH (figure 3.7.b), le glissement est moins important (inférieur à 3 %), même à basse fréquence pour une même taille de bordure de Plateau ($r = 114\ \mu\text{m}$). A r donné, les monocouches de SLES-CAPB glissent donc plus que celles avec LOH. Enfin lorsque la teneur en liquide augmente ($r = 630\ \mu\text{m}$ par exemple), le glissement devient problématique.

Cependant, cette méthode permettant d'évaluer l'absence de glissement n'est pas suffisamment précise. Les déplacements que nous voulons mesurer sont inférieurs au

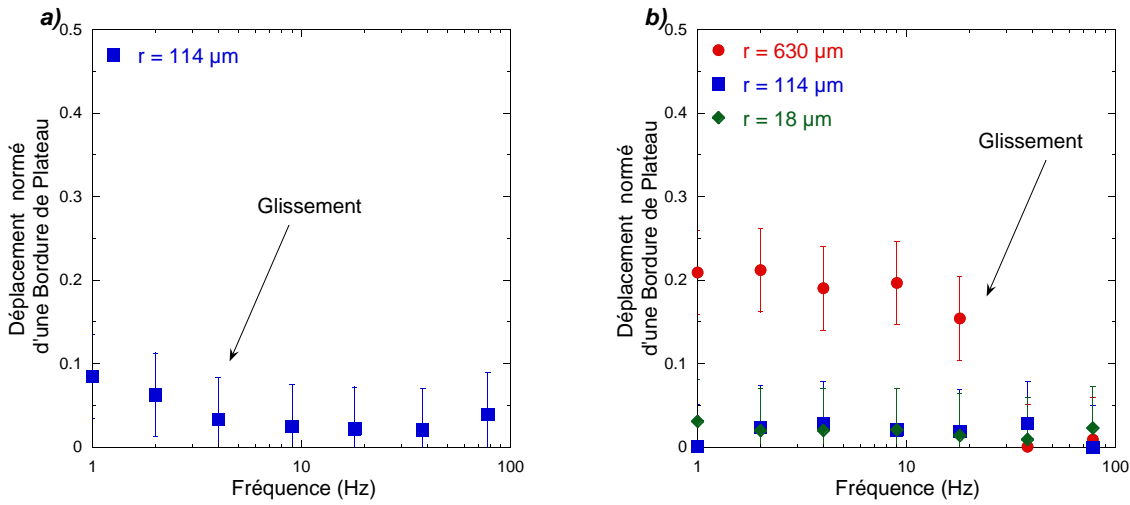


Figure 3.7 Amplitudes de déplacement d'une bordure de Plateau inférieure normée par l'amplitude de déplacement de la plaque supérieure ($A_d = 10 \mu\text{m}$) en fonction de la fréquence d'oscillation. Le rayon de courbure r des bordures de Plateau est contrôlé par la pression osmotique. Les échantillons sont composés de a) SLES-CAPB à 40% de glycérol et b) SLES-CAPB LOH à 40% de glycérol.

micromètre. Il est donc difficile de mesurer avec précision leur amplitude lors d'un mouvement oscillatoire. Pour cette raison une seconde méthode basée sur une marche de déplacement a été mise au point.

Etude du glissement suite à un déplacement constant imposé

En utilisant le même montage optique que précédemment, nous filmons au cours du temps, le déplacement des bordures de Plateau inférieures et supérieures sur la tranche de la monocouche. Initialement, les bordures sont au repos et la plaque supérieure est immobile. A $t = 25 \text{ s}$, une marche d'amplitude $A_d = 4 \mu\text{m}$ est appliquée au plateau supérieur pendant 60 s. La séquence d'images obtenue lors de ces mesures est traitée par ImageJ comme pour les observations précédentes. La bordure de Plateau supérieure est entraînée dans ce mouvement, son déplacement est identique à celui du plateau (cf. figure 3.8.b). Par la suite, la position de la bordure relaxe lentement, sur une durée de 60 s, il y a donc du glissement. La réponse des monocouches est étudiée entre 0.4 et 100 Hz. Sur cette durée de temps, le glissement est donc négligeable. Comme le montre la figure 3.8.c, la bordure de Plateau inférieure reste immobile pendant toute la durée de l'essai, son glissement est donc négligeable.

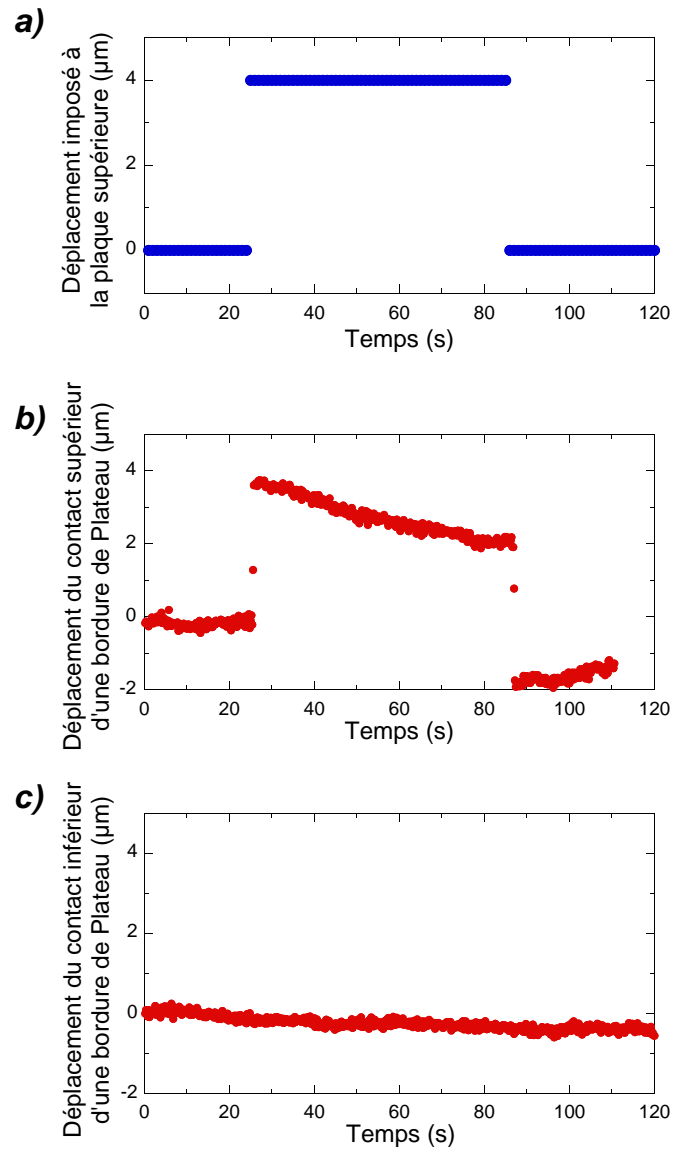


Figure 3.8 *Déplacement des bordures de Plateau SLES-CAPB-LOH à 40% de glycérol en contact avec la plaque supérieure (b) et la plaque inférieure (c), en réponse à un déplacement de $4\ \mu\text{m}$ imposé au plateau supérieur (a) appliqué à $t = 25\ \text{s}$ durant une minute.*

Nous avons systématiquement constaté ce comportement pour des pressions comprises entre 160 et 1024 Pa pour les monocouches de SLES-CAPB-LOH étudiées dans le paragraphe 3.4. En conclusion, les traitements de surface (rugosité et silanisation) s'avèrent efficace pour éliminer le glissement sur l'échelle de temps pertinente pour les mesures rhéologiques. En Annexe B, nous complétons cette analyse par une

évaluation du temps de relaxation des déplacements des bordures de Plateau.

3.4 Article : The dissipative rheology of bubble monolayers

Dans cette partie, nous présentons les résultats obtenus pour les monocouches SLES–CAPB–LOH, correspondant aux interfaces rigides. Ils sont regroupés sous la forme d'un article dans lequel les résultats sont comparés aux prédictions de notre modèle. Celui-ci prédit la réponse quasi-statique élastique d'une monocouche et sa réponse dynamique en fonction de l'élasticité dilatationnelle des interfaces d'une part et de la viscosité de cisaillement des interfaces d'autre part.

The dissipative rheology of bubble monolayers

Cite this: *Soft Matter*, 2013, 9, 886S  verine Costa,^a Sylvie Cohen-Addad,^{ab} Anniina Salonen^c and Reinhard H  hler^{*ab}Received 23rd July 2012
Accepted 30th October 2012
DOI: 10.1039/c2sm26699g

www.rsc.org/softmatter

We confine a monodisperse bubble monolayer between the two parallel plates of a rheometer. One plate is fixed and the other undergoes an oscillatory tangential motion, so that the bubbles are sheared. We measure the shear stress as a function of the imposed strain amplitude and frequency. The interfacial shear and dilational moduli of the foaming solutions are studied in independent experiments. Like a 3D foam, the bubble monolayer consists of soap films connected *via* Plateau borders, but its structure is much simpler, enabling us to study and model the quantitative link between interfacial rheology and the macroscopic mechanical response.

1 Introduction

Liquid foams are concentrated dispersions of gas bubbles in a surfactant solution. Like emulsions, pastes and other jammed packings of soft particles, they can behave like solids or liquids, depending on the applied shear and the dispersed volume fraction.^{1–3} Applying a static strain smaller than the yield strain increases the area of the gas liquid interfaces and thus their energy, leading to an elastic restoring force. This behavior is well described by models and simulations relating the elasticity of a liquid foam to its structure and surface tension.² In contrast, the origin of viscoelastic dissipation that accompanies the solid-like foam response is not yet well understood. The aim of the present study is to gain insight into the link between physicochemical properties of the liquid, relaxations at the bubble scale and the macroscopic mechanical response using a simple model foam of a well defined structure.

Several mechanisms can cause dissipation at the bubble scale, depending on the mechanical response of the gas liquid interfaces that are covered by surfactant monolayers.⁴ A change of interfacial area A induces a variation of surface tension T , due to the modified concentration of surfactants at the interface. This effect is described by the dilational surface modulus $E_d \equiv A\partial T/\partial A$. If the surfactants are soluble, their surface concentration relaxes towards an equilibrium with the bulk phase after a variation of the interfacial area, yielding a viscoelastic interfacial response described by a complex modulus $\tilde{E}_d^* = E_d + iE_d''$. An additional source of dilational viscoelasticity is the internal friction of the surfactant monolayers.^{5,6} Interfaces also provide viscous resistance to shear, characterized by a 2D complex shear viscosity $\eta_s^* = \eta_s' - i\eta_s''$. Due to these viscous and elastic processes in the surfactant layer, interfaces may behave

as if they were mechanically rigid or mobile. Interfacial rigidity has been shown to have a crucial impact on the viscoelastic response of disordered 3D foams^{7,8} in the range 1–100 Hz. If the interfaces are rigid, a macroscopic foam deformation induces dissipative shear flow inside the films⁴ whereas in the case of mobile interfaces dissipation has been predicted to arise from flow in the transition regions between the films and the Plateau borders where three films meet.^{4,9,10} The impact of viscous stretching of the liquid in the films,¹¹ interfacial dilational viscoelasticity^{12,13} and shear flow in films between bubbles that meet in a flow^{13,14} has been studied in many recent models and simulations. The link between these local processes and macroscopic foam viscoelasticity has been predicted to depend on collective relaxation modes of the bubble packing.^{15,16}

Despite the insight provided by the previous studies briefly summarized here, it remains difficult to disentangle the interplay between collective bubble motion, flow in the Plateau borders and films, or surfactant dynamics at the origin of 3D foam viscoelasticity. To break down this challenging problem into simpler ones, the rheology of small bubble clusters has been studied. The dynamic cohesion between two bubbles held in air has been probed experimentally as a function of frequency¹⁷ and linked to macroscopic foam viscoelasticity.¹⁸ Moreover, studies of rearrangement dynamics in small bubble clusters^{19–21} and 3D foams²² have revealed a relaxation time scale that varies over many decades. However, even small clusters have a complex geometry with curved interfaces, and the existing analytical models only capture their structure schematically. In addition, the question arises as to what extent the relaxations of bubble clusters are modified when they are surrounded by a large number of other bubbles, as in a foam. In this paper, we present a new model system that contains a large number of soap films connected *via* Plateau borders, and that is at the same time much simpler than a 3D foam. We study bubble monolayers, confined between parallel transparent plates, with controlled pressure in the liquid continuous phase (*cf.* Fig. 1). 2D foams (without pressure control) have been

^aUniversit   Paris 6, INSP, UMR 7588 CNRS-UPMC, 4 place Jussieu, 75005 Paris, France. E-mail: hohler@insp.upmc.fr

^bUniversit   Paris-Est, LPMDI, 5 Bd Descartes, 77454 Marne-la-Vall  e, France

^cUniversit   Paris-Sud, LPS, UMR 8502 CNRS, B  t 510, 91405 Orsay, France

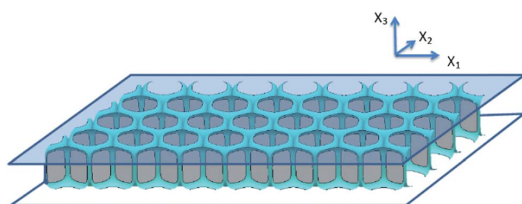


Fig. 1 Structure of a bubble monolayer confined between two parallel plates, obtained by Surface Evolver simulation. The bubbles are separated by soap films, highlighted in gray. Most of the liquid is contained in their junctions, called Plateau borders (drawn in blue). They are either parietal or perpendicular to the plates. In our experiments, the monolayer is sheared in the x_1 direction.

studied in many flow experiments, using Hele Shaw cells or bubble rafts covered by a top plate.^{14,23,24} In these configurations, dissipation is dominated by wall slip at the parietal Plateau borders, tangential to the plates. This phenomenon is interesting in itself, but not relevant to the dissipation in the bulk of flowing 3D foams. In our experiments, only the bottom plate is fixed and the top plate undergoes small amplitude oscillatory motion. Care is taken to eliminate wall slip so that the foam is sheared with a controlled velocity gradient perpendicular to the plates.

The foaming solution that we have chosen contains a mixture of two ionic surfactants and a co-surfactant that is insoluble in pure water and provides rigid interfaces.²⁵ The two surfactants ensure a very good foamability and monolayer stability without any coalescence. It has been shown that the dilatational surface modulus of the surfactant solution can be considerably enhanced by adding a long chain fatty acid or a fatty alcohol as a co-surfactant. To avoid precipitation at temperatures close to room temperature encountered with fatty acids,²⁵ we choose an alcohol.

The paper is organized as follows: in Section 2 we present the foaming solutions, their properties and the methods used to characterize them. Section 3 describes the experimental setup used to produce the bubble monolayers and study their response to oscillatory shear, and Section 4 specifies the simulation technique that we use to study strain induced changes in the bubble geometry. An overview of the results is given in Section 5, followed by discussion and presentation of models in Section 6.

2 Materials and methods

2.1 Foaming solutions

The foaming solution, denoted SLES CAPB LOH, is based on a mixture²⁵ of an anionic surfactant sodium lauryl-dioxyethylene sulfate (SLES) (Stepan Co., USA; commercial name STEOL CS-170) and a zwitterionic surfactant cocoamidopropyl betaine (CAPB) (Goldschmidt, Germany; commercial name Tego Betaine F50). This solution is saturated with 0.1 wt% lauryl alcohol (LOH) as a co-surfactant (Fluka, 97%).

The foaming liquids are prepared as follows: first, we make a concentrated solution of 6.6 wt% SLES, 3.4 wt% CAPB and

Table 1 Bulk and interfacial characteristics of the foaming solutions. The bulk liquid viscosity is denoted η , the surface tension T and the surface dilatational modulus $E_d^* = E_d' + iE_d''$. All the data are measured at a temperature of 22.5 °C

Foaming solution	Glycerol wt%	T (mN m ⁻¹)	η (mPa s)	E_d' (mN m ⁻¹)	E_d'' (mN m ⁻¹)
SLES CAPB LOH	0	19.7 ± 0.7	1.1	11 ± 2	63 ± 1
SLES CAPB LOH	40	22.5 ± 0.5	3.7	15 ± 2	87 ± 6

2 wt% LOH in water (millipore Milli-Q).²⁵ It is stirred and heated at 50 °C until it becomes homogeneous. This solution is diluted to twenty times its original volume either with water or with a water-glycerol mixture (glycerol from Fluka, anhydrous p.a. 99.5% GC), so that the final glycerol concentration is 40 wt%. All foaming liquids are stored at 22.5 ± 0.5 °C and all chemicals are used as received. Bulk and interfacial properties of the foaming solutions are summarized in Table 1.

2.2 Physico-chemical characterization

We measure the surface tension of the foaming solutions using a Wilhelmy plate after an equilibration of 6000 s. The Newtonian bulk viscosity η is measured using a double wall Couette cell (Paar physica MCR 501). The surface dilatational complex modulus E_d^* is determined using an oscillating bubble rheometer (Teclis Tracker), after an equilibration of 250 s. The oscillation frequency is 0.2 Hz, the relative area variation is 1.0% and the initial bubble volume is 3 μ L. The complex shear surface viscosity η_s^* is measured as a function of oscillation frequency and applied strain amplitude γ_{os} with a biconal interfacial viscometer (Paar physica MCR 531) as described previously.²⁶ The half-angle of the bicone is 5° and its penetration depth is 2.205 mm. We place the bicone midplane at the air-liquid interface, determined by the abrupt increase of the normal force measured by the rheometer. The gap between the bicone and the wall of the container that confines the solution is 5.86 mm, the bicone radius is 34.14 mm and the radius of the liquid container is 40.0 mm. Both the interfacial complex shear stress $\sigma_s^* = \sigma_s' + i\sigma_s''$ and the bulk liquid shear stress contribute to the torque measured by the rheometer. σ_s^* is deduced from the torque data analysis based on a calculation by Oh and Slatery.²⁷ The surface shear viscosity η_s' is deduced from σ_s'' by the relation $\sigma_s'' = \eta_s'\omega\gamma_{os}$ where $\omega = 2\pi f$ is the angular frequency. Surface tension, viscosity, dilatational modulus and complex shear viscosity are all measured at a temperature of 22.5 °C.

3 Experimental setup and procedure

3.1 Setup and sample production

Fig. 2 shows a schematic overview of our experimental setup. To prepare a sample, the top plate is removed, and we produce monodisperse bubbles with a diameter of 2 mm by injecting nitrogen gas *via* a needle into the foaming solution. The bubbles are deposited in the middle of the bottom plate, and the resulting foam heap is squeezed by installing the top plate. The gap h between the plates is chosen slightly smaller than the bubble diameter, so that a monolayer is formed. Its area is

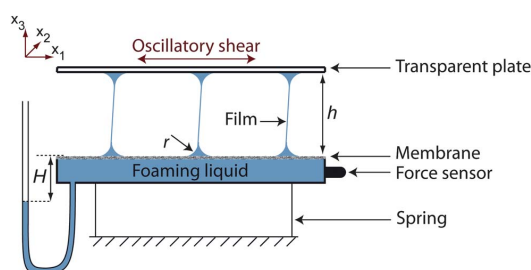


Fig. 2 Schematic section of the sample cell. The gap h between the top and bottom plates bounding the sample is chosen in the range 1.5–2 mm. The Plateau borders have a radius of curvature r , set by the pressure difference between the gas in the bubbles and in the liquid (*cf.* eqn (4)). This pressure difference is controlled by the distance H between the membrane and the liquid level in a pipette. The liquid reservoir is connected to the sample *via* the membrane. Oscillatory motion of the top plate induces a shear strain $\Delta x_1/h$; the resulting tangential stress σ is measured using a force sensor connected to the immobile bottom plate. The bottom plate is held by vertical springs that are much less stiff than the force sensor.



Fig. 3 Top view of a typical bubble monolayer, held in the cell schematically illustrated in Fig. 2. The osmotic pressure is 540 Pa.

$S = 70 \text{ cm}^2$. Fig. 3 shows a typical sample, viewed through the transparent top plate. From such images, we extract the total length L of the soap films in the sample (typically 6 m) and we also characterize the distribution of film orientations which is approximately random, as illustrated in Fig. 4a. The bubble area distribution, illustrated in Fig. 4b, is narrow and remains constant on our experimental time scale. To inhibit evaporation of the monolayer, the air in contact with it is saturated with water vapor.

3.2 Pressure control

The bottom plate bounding the sample contains a membrane, held between two perforated grids. The membrane connects the liquid in the Plateau border network *via* a flexible tube to a pipette in contact with the atmosphere. By choosing the vertical distance H between the liquid level in the pipette and the membrane, we apply a suction pressure Π to the liquid in the monolayer. By analogy with 3D foams, we call $\Pi = P_o - P_{PB}$ the osmotic pressure, where P_o is the atmospheric pressure.²⁸ Π controls the radius of curvature r of the Plateau borders, and thus their liquid content (*cf.* Fig. 2).

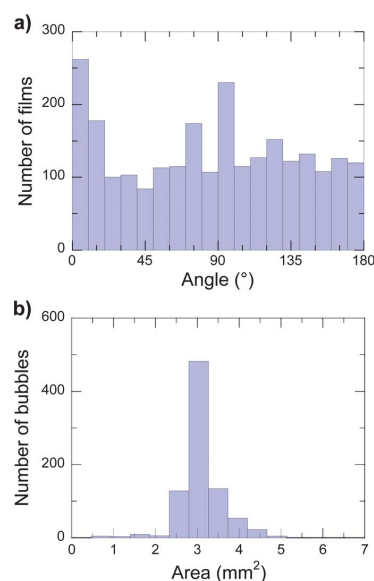


Fig. 4 (a) Typical distribution of film orientations. The angles are measured with respect to the direction x_1 in which the oscillatory shear is applied. (b) Distribution of bubble areas for the same monolayer.

In hydrostatic equilibrium, the liquid pressure in the Plateau borders P_{PB} is given by the expression

$$P_{PB} = P_o - \rho g H \quad (1)$$

By adjusting the vertical position of the pipette, we tune Π in the range 150–1200 Pa. For higher suction pressures, gas invades the pores of the membrane. The gas pressure in the bubbles P_B is essentially constant since films within a monodisperse 2D foam are to a good approximation flat (*cf.* Fig. 3). However, the boundary films where the foam meets the surrounding atmosphere have a cylindrical shape with a radius of curvature R_B . Assuming that the foam in the bulk has a hexagonal structure, $R_B = 2^{1/2} 3^{-1/4} \sqrt{A}$ where A is the bubble area.^{29,30} Since the foam is disordered, we take $R_B \cong \sqrt{A}$ in the following and obtain

$$P_B = \frac{2T}{\sqrt{A}} + P_o \quad (2)$$

where T denotes the tension of a single gas–liquid interface. P_B is linked to P_{PB} *via* the Laplace pressure of the Plateau border interfaces. Since in our experiments the Plateau borders have a slender shape, their curvature is dominated by the radius of curvature r of their cross-section:

$$P_{PB} = P_B - \frac{T}{r} \quad (3)$$

Using eqn (1)–(3) we express r as a function of surface tension and bubble radius:

$$r \cong \frac{T\sqrt{A}}{\rho g H \sqrt{A} + 2T} \quad (4)$$

Eqn (4) shows that for the parameter range investigated in our study, the Plateau border radius r is in the range 16–107 μm , depending on the applied osmotic pressure.

3.3 Measurement of the viscoelastic response

To study the viscoelastic response of the monolayers, we impose to the top plate an oscillatory motion in the x_1 direction (cf. Fig. 2) whose amplitude is chosen in the range 2–10 μm . This corresponds to a strain $\gamma = \gamma_0 \cos \omega t$ (defined as displacement amplitude divided by gap width $h = 2 \text{ mm}$) with γ_0 between 10^{-3} and 5×10^{-3} . The frequency f is fixed between 0.4 and 130 Hz, a range extending beyond the capabilities of most commercial rheometers due to the inertia of these instruments. As described previously,^{7,8} we measure the tangential force necessary to maintain the bottom plate in a fixed position using a lock-in amplifier and deduce the phase and amplitude of the shear stress σ in the monolayer. From these data we determine the elastic stress amplitude σ'_0 and the viscous stress amplitude σ''_0 .

$$\sigma(t) = \sigma'_0 \cos(\omega t) - \sigma''_0 \sin(\omega t) \quad (5)$$

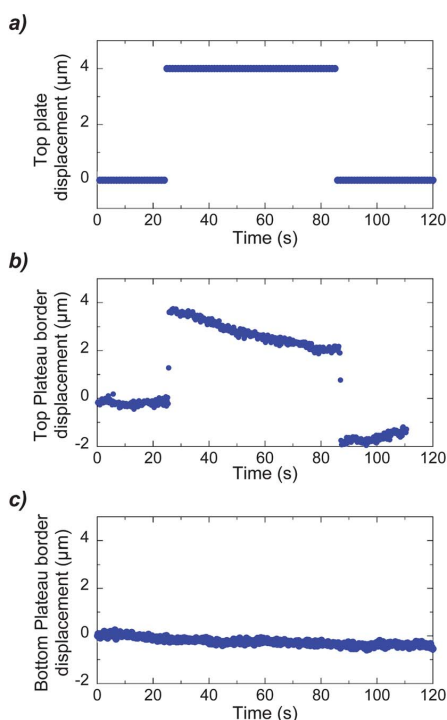


Fig. 5 Displacement of the Plateau border contacts with the top (b) and bottom (c) plates, in response to a displacement of 4 μm of the top plate (a) applied during the time interval lasting from 25 s to 85 s. The foaming liquid composition is SLES CAPB LOH with 40 wt% glycerol. Similar results are obtained with the SLES CAPB LOH solution without glycerol.

For each imposed osmotic pressure, the rheological measurements are performed after a waiting period of 40 minutes, sufficient for the liquid fraction to equilibrate.

To inhibit wall slip, the top plate surface is silanized and the section of the bottom plate below the top plate is covered with silanized sandpaper. The bottom plate is larger than the top plate so that liquid can circulate between the sample and the membrane *via* bubbles outside the gap, on the sides of the sandpaper. The adequacy of these measures is checked by imposing a step displacement of 4 μm to the top plate and monitoring the positions of the contacts of Plateau borders with the top and bottom plates. These observations are made using a video microscope, facing the lateral sample boundaries in the x_2 direction. As shown in Fig. 5, the Plateau border contacts with the bottom plate remain immobile during this experiment. Some slip is observed at the top plate, but it is too slow to be significant for our rheological measurements at frequencies extending down to 0.4 Hz.

4 Simulations

In equilibrium, an assembly of soap films has the smallest total interfacial area compatible with the imposed boundary conditions. Minimizing this area is equivalent to minimizing the total interfacial energy. Based on this principle, we simulate the static equilibrium structure of a dry ordered bubble monolayer confined between two plates and subjected to a constant shear strain. The configuration is the same as in our experiments (cf. Fig. 1). Since the structure obeys Plateau's laws that impose angles of 120° between films joining at Plateau borders, the film deformation is not strictly affine. The aim of the simulations is to determine how accurately the shear stress σ can be predicted by our analytical calculations where we make the simplifying assumption that the deformation is affine.

In the simulation, a hexagonal bubble monolayer of infinite extent is represented by a single unit cell with periodic boundary conditions. Parietal and perpendicular Plateau borders (cf. Fig. 1) have the same length ratio as in our experiments. Initially, the films constituting the unit cell are represented by an assembly of 24 flat triangular facets. We apply to this structure an affine strain. Using a conjugate gradient algorithm implemented in the Surface Evolver software,³¹ the facets are adjusted so that the total area is minimal, for a fixed unit cell volume and for fixed parietal Plateau borders. We calculate the average shear stress in the monolayer, which is due to the surface tension of the films, using the expression derived by Batchelor.³² Then, the mesh is refined and the structure is again relaxed towards a configuration of minimal interfacial area. This iterative procedure is applied three times, and the bubble is finally represented by 1536 facets. The stress values obtained upon successive refinement iterations rapidly converge, and we are thus able to determine the stress in a dry bubble monolayer, induced by a static strain.

5 Results

5.1 Interfacial rheology

The results of our dilational interfacial modulus measurements are presented in Table 1. The moduli E'_d and E''_d are

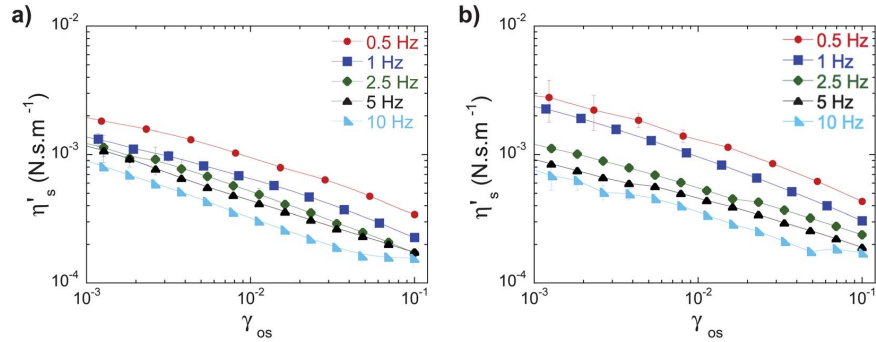


Fig. 6 Real part of the interfacial shear viscosity versus surface strain amplitude for (a) SLES CAPB LOH without glycerol and (b) SLES CAPB LOH 40 wt% glycerol.

much larger than for SLES CAPB solutions without LOH studied previously.²⁵ This rigid interfacial behavior is expected since the LOH molecules are less soluble than the other surfactants. They therefore have a larger affinity for the interface and their adsorption governs the interfacial behavior.³³ Within experimental resolution, there is no elastic shear response $\eta_s'' \cong 0$, and the shear behavior is purely viscous in the investigated range of frequencies 0.5–10 Hz and strain amplitudes $10^{-3} \leq \gamma_{os} \leq 10^{-1}$. Similar trends are observed in Fig. 6 for both solutions: η_s' is of the same order of magnitude and decreases with strain amplitude roughly as $\gamma_{os}^{-1/3}$ at a given frequency. Thus the interfacial shear response is shear thinning. This is reminiscent of the non-linear rheology reported for mixtures of cationic surfactants.²⁶ Moreover, η_s' does not depend strongly on the concentration of glycerol or LOH as expected. Indeed, the interface is sheared at constant area and the response does not involve any surfactant exchange with the bulk.

5.2 Bubble monolayer rheology

Fig. 7 provides an overview of the monolayer stress response for all investigated foaming solutions at an osmotic pressure of approximately 500 Pa. The elastic and viscous stress amplitudes are normalized by the total film length L and plotted as a function of strain amplitude for different frequencies. At the lowest investigated frequencies, of the order of 1 Hz, σ_o scales linearly with γ_o for both samples, as found for a 3D foam in the same range of strains and frequencies. In contrast, we observe at higher frequencies a sublinear variation of σ_o and σ_o'' with γ_o and an increase with frequency.

6 Discussion

6.1 Film deformation

To model the coupling between the interfacial rheology and the monolayer response, we study the deformation of the individual soap films in response to a shear strain γ . We assume $\gamma \ll 1$ as in our experiments. The interfacial area of the Plateau borders is neglected since it is small compared to that of the films in the investigated range of osmotic pressures. We further assume that

the films are pinned at the plates and that a displacement of the top plate induces affine deformations. Since the films are to a good approximation flat, their orientation can be described by the angle θ between their tangent in the X_1, X_2 plane and the X_1 direction (cf. Fig. 8). Positions within a given film are described by the coordinates X and Y , corresponding to cartesian unit basis vectors \vec{e}_x, \vec{e}_y tangent to the film. In the reference state ($\gamma = 0$), $\vec{e}_x = \cos(\theta)\vec{e}_1 + \sin(\theta)\vec{e}_2$ and $\vec{e}_y = \vec{e}_3$. An imposed top plate displacement does not modify \vec{e}_x but it rotates \vec{e}_y . To evaluate this effect, we calculate to the first order in γ the unit tangent vector \vec{e}_p along the Plateau borders bounding the film (cf. Fig. 8)

$$\vec{e}_p = \vec{e}_3 + \gamma\vec{e}_1 \quad (6)$$

Since \vec{e}_y is perpendicular to \vec{e}_x and to the film normal vector $\vec{e}_p \wedge \vec{e}_x$, we obtain \vec{e}_y to the leading order in γ by the following vector product

$$\vec{e}_y \cong \vec{e}_x \wedge (\vec{e}_p \wedge \vec{e}_x) \cong \gamma \sin^2(\theta)\vec{e}_1 - \gamma \sin(\theta)\cos(\theta)\vec{e}_2 + \vec{e}_3 \quad (7)$$

A top plate displacement $\gamma h\vec{e}_1$ induces two kinds of film deformation: the projection of this displacement on the \vec{e}_x direction yields a simple shear strain

$$\gamma_s = \gamma \cos\theta \quad (8)$$

The projection of the top plate displacement on the \vec{e}_y direction stretches the film uniaxially. The stretched length of the film is $h(1 + \gamma^2(\sin^2 \theta)/2)$ yielding a relative change of the film length in the \vec{e}_y direction

$$\delta l/l = \gamma^2(\sin^2 \theta)/2 \quad (9)$$

The affine displacement field within a film reads to the leading order in γ

$$\vec{U}(X, Y) \cong \gamma Y \cos(\theta)\vec{e}_x + \frac{\gamma^2 Y}{2} \sin^2(\theta)\vec{e}_y \quad (10)$$

Uniaxial stretching and simple shear are in general not independent, but their coupling is negligible to the leading order in γ and will not be considered in the following.

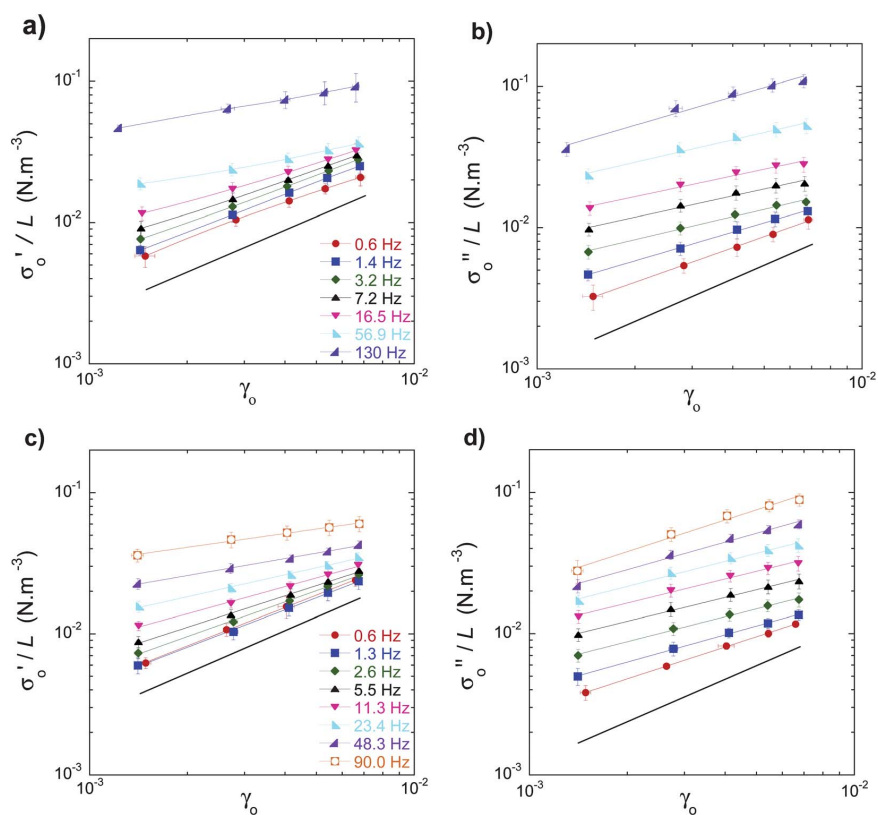


Fig. 7 Elastic σ'_0 and viscous σ''_0 stress amplitudes normalized by the total film length L versus strain amplitude γ_0 for different monolayer compositions and frequencies: (a) and (b) SLES CAPB LOH without glycerol, $\Pi = 490$ Pa, (c) and (d) SLES CAPB LOH 40 wt% glycerol, $\Pi = 540$ Pa. The straight lines have slope 1.

6.2 Quasistatic response

In the quasistatic limit, the interfacial stress is given by the equilibrium tension T . Therefore, the top plate exerts a force $T\delta L\bar{e}_\gamma$ on a film element of length δL . Using eqn (7) we calculate the \bar{e}_1 component of this force which is detected experimentally and obtain $T\gamma\sin^2(\theta)\delta L$. The stress tangent to the top plate is the sum of all film element contributions per unit area, taking into account both faces of each film. The total film length per unit area is L/S . Since the average over $\sin^2\theta$ is close to $1/2$ in view of the approximately isotropic distribution of film orientations (*cf.* Fig. 4a) we obtain the shear stress

$$\sigma = \frac{TL}{S}\gamma \quad (11)$$

Even though the coefficient TL/S relating stress and strain is reminiscent of a shear modulus, such an interpretation would be misleading since the bubble monolayers investigated here cannot be considered as a 3D material.

To determine the impact of quasistatic non-affine deformations that accompany shear and that we have so far neglected, we simulate sheared ordered monolayers as described in Section 4. We apply an affine shear strain $\gamma = 0.01$ and

determine the stress σ . Then, we relax the structure to minimize interfacial energy, leading to a non-affine deformation, and again compute σ . The relative difference between these two stress values is less than 0.01%. We have also studied the

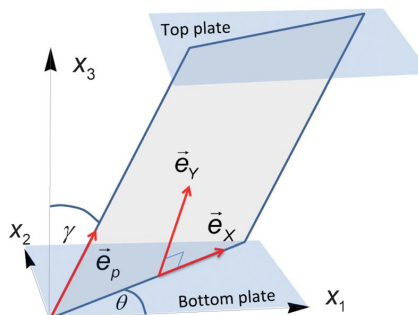


Fig. 8 Angles and unit vectors used to describe the deformation of a soap film which is part of a bubble monolayer (not shown). The film undergoes an affine deformation. It is spanned between the top and bottom plates of the rheometer and laterally bounded by Plateau borders.

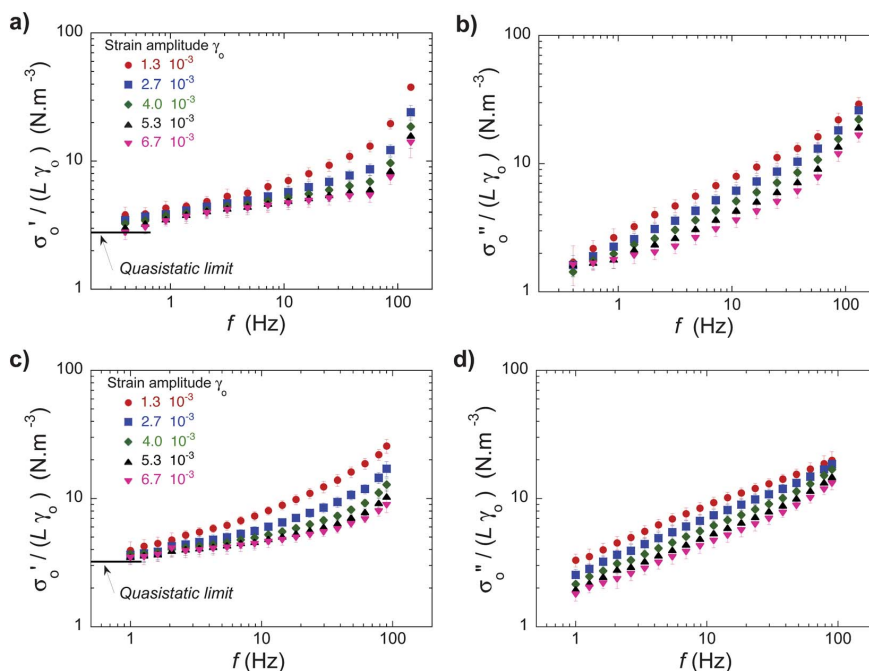


Fig. 9 Elastic and viscous stress amplitudes normalized by strain amplitude γ_0 and film length L versus frequency for the monolayer data of Fig. 7: (a) and (b) SLES CAPB LOH without glycerol ($\Pi = 490$ Pa), (c) and (d) SLES CAPB LOH 40 wt% glycerol ($\Pi = 540$ Pa). The horizontal lines show the prediction T/S (eqn (11)) for the quasistatic elastic response.

deformation of the Plateau borders. In the affine case, they remain straight, but the simulations for $\gamma = 0.01$ reveal a slight curvature of the Plateau borders if the interfacial energy is minimized. However, the rotation of the local tangents to the Plateau border with respect to the direction of \vec{e}_p , obtained in the affine case (*cf.* eqn (6)) is two orders of magnitude smaller than γ . Manifestly, for the small strains investigated here, the boundary conditions of a monolayer with pinned parietal Plateau borders leave very little freedom to relax energy by a non-affine deformation. This is in contrast to 3D foams where affine deformation only provides a rough approximation of the equilibrium structure under shear. Moreover, if instead of assuming an isotropic distribution in eqn (11), we take into account the measured distribution of film orientations (Fig. 4a), we find a modification by no more than 3% of the coefficient TL/S predicted by eqn (11). Since this discrepancy is small, we will assume an isotropic distribution in the following.

Fig. 9 shows that in the limit of low frequency the elastic response $\sigma'_0/\gamma_0 L$ predicted by our simple model without adjustable parameters, eqn (11), captures the experimental results to a good approximation.

6.3 Dynamic response

Both the elastic and the viscous normalized stresses shown in Fig. 9 grow in a sublinear way with frequency. If this viscoelastic effect were related to dissipative flow of the liquid in the Plateau

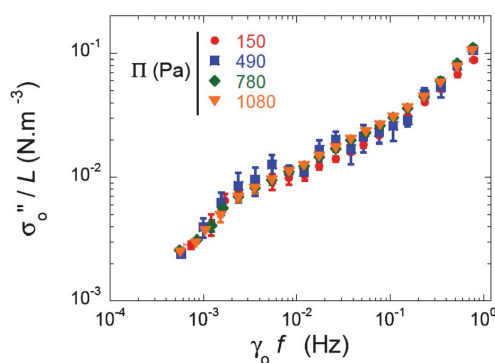


Fig. 10 Bubble monolayer viscous stress amplitude scaled by the total film length L versus strain rate amplitude for a SLES CAPB LOH solution without glycerol. The measurements are carried out for different osmotic pressures, as indicated. Statistical uncertainties larger than the symbol sizes are indicated by error bars.

borders and in the films, changing their size or thickness should have an impact. In Fig. 10, we therefore plot σ''_0/L versus strain rate amplitude $\gamma_0 f$ measured at different osmotic pressures. We see that σ''_0/L does not depend on Π for the SLES CAPB LOH solution without glycerol. The same behavior is obtained with the solution containing glycerol. We conclude that the size

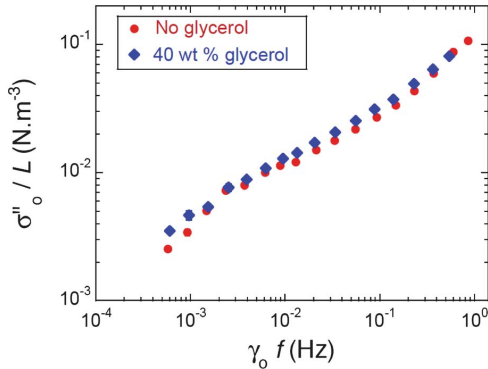


Fig. 11 Bubble monolayer viscous stress amplitude scaled by the total film length L versus strain rate amplitude, for both foaming solutions. The measurements are carried out for different osmotic pressures, in the range 140–1200 Pa. The viscosities of the SLES CAPB LOH solutions are 1.1 mPa s in the absence of glycerol and 3.7 mPa s with 40 wt% glycerol. Statistical uncertainties are smaller than the symbol sizes.

of Plateau borders (cf. eqn (4)) and the film thickness which are both set by Π have no significant impact on the viscous stress of the monolayer. Viscoelastic relaxations could also be related to dissipation in the transition regions between the films and Plateau borders which have been predicted not to depend on the Plateau border size.⁹ We therefore consider the impact of the foaming liquid viscosity. Since σ''_o/L is insensitive to Π , we average the data measured at all pressures and compare σ''_o/L for the two foaming solutions in Fig. 11. Remarkably, the increase of the bulk viscosity by a factor of more than three has no significant impact on these data. All these findings consistently suggest that interfacial shear or dilational viscoelasticity must dominate over the effects of viscous bulk liquid flow.

We now discuss the relationship between the dilational interfacial viscoelasticity and the bubble monolayer dissipation. For an applied strain $\gamma(t) = \gamma_o \cos \omega t$ we determine the modulation of the film lengths in the \vec{e}_γ direction, using eqn (9):

$$\frac{\delta l}{l} = \frac{1}{4} \gamma_o^2 \sin^2(\theta) (1 + \cos 2\omega t) \quad (12)$$

Such oscillatory uniaxial stretching of an elastic interface gives rise to a tensile excess surface stress^{34,35}

$$\sigma_s = (G_s + E_d) \delta l/l \quad (13)$$

To describe viscoelastic interfaces, we introduce the coefficient $M^* = G_s^* + E_d^* = i\eta_s^* \omega + E_d^*$ whose modulus and argument are respectively denoted $|M^*(\omega)|$ and $\phi(\omega)$. Assuming that in the static limit M^* vanishes, we obtain

$$\sigma_s(t) = \frac{\gamma_o^2 \sin^2 \theta}{4} |M^*(2\omega)| \cos(2\omega t + \phi(2\omega)) \quad (14)$$

We extend our quasistatic model (eqn (11)) by taking into account this contribution σ_s in addition to that due to surface tension.^{6,34} After isotropic averaging over film orientations, the following total monolayer shear stress is finally obtained:

$$\sigma_{\text{tot}}(t) = \frac{L}{S} \gamma_o \cos(\omega t) \left(T + \frac{3}{16} \gamma_o^2 |M^*(2\omega)| \cos(2\omega t + \phi(2\omega)) \right) \quad (15)$$

The fundamental component of this oscillatory stress, which is detected using our experimental setup, is given by

$$\sigma(t) = \frac{LT}{S} \gamma_o \cos \omega t + \frac{3L}{32S} \gamma_o^3 |M^*(2\omega)| \cos(\omega t + \phi(2\omega)) \quad (16)$$

The viscous stress amplitude is

$$\sigma''_o = \frac{3L}{32S} \gamma_o^3 |M^*(2\omega)| \sin(\phi(2\omega)) \quad (17)$$

Calculating M^* requires data for E_d^* in the frequency range of our experiment, which have not been published to our knowledge and which cannot be obtained with commercially available devices. We can therefore only make an order of magnitude estimate based on low frequency data: at 0.2 Hz and for an area modulation amplitude of 0.8%, E_d^* is of the order of 10^{-1} N m^{-1} for the investigated solutions (cf. Table 1). At a similar low frequency (0.5 Hz) and amplitude, the interfacial shear viscosity is of the order of $10^{-3} \text{ N s m}^{-1}$ (cf. Fig. 6). With a typical monolayer strain amplitude $\gamma_o = 5 \times 10^{-3}$, eqn (16) predicts a viscous stress amplitude σ''_o/L of the order of 10^{-6} N m^{-3} . This is many orders of magnitude smaller than the measured values shown on Fig. 7, suggesting that the dissipative stress that we observe in sheared monolayers is not due to interfacial dilational dissipation upon affine film stretching. The discrepancy between our estimates and the experimental results is so large that we expect this statement to hold even though E_d^* has so far only been measured at low frequencies.

Since dilational interfacial viscoelasticity is insignificant, we turn to the relationship between interfacial shear viscoelasticity and monolayer dissipation. The affine in-plane shear strain rate in a film of orientation θ is $\dot{\gamma} \cos \theta$ (cf. eqn (8)). For a Newtonian film surface viscosity η'_s , the surface excess shear stress is $\sigma_s = \eta'_s \dot{\gamma} \cos \theta$. The two interfaces of a film element δL exert a force $2\eta'_s \dot{\gamma} \cos(\theta) \delta L$ on the top plate. Projecting this force in the direction of the plate motion \vec{e}_1 , summing over all elements δL , averaging over film orientations and dividing by the sample area S yields the contribution of interfacial shear viscosity to the monolayer stress σ . Neglecting the very small dilational contribution discussed above, we obtain

$$\sigma(t) = \gamma_o \frac{L}{S} (T \cos \omega t - \eta'_s \omega \sin \omega t) \quad (18)$$

If we take into account the nonlinear dependence of η'_s on strain amplitude $\eta'_s(\gamma_o) \sim \gamma_o^{-1/3}$, the average over film orientations yields a modified expression for the stress:

$$\sigma(t) = \gamma_o \frac{L}{S} \left(T \cos \omega t - \frac{4\eta'_s(\gamma_o) \omega \sin \omega t}{\pi} \int_0^{\pi/2} \cos^{5/3}(\theta) d\theta \right) \quad (19)$$

This yields the viscous stress amplitude

$$\sigma''_o \cong 1.1 \frac{L}{S} \eta'_s(\gamma_o) \omega \gamma_o \quad (20)$$

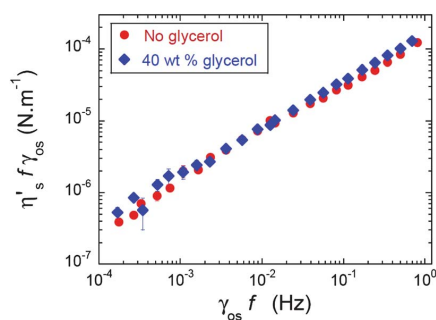


Fig. 12 Surface stress amplitude $\eta'_s f \gamma_{0s}$ versus strain rate amplitude for the two foaming solutions. Same data as Fig. 6. Statistical uncertainties larger than the symbol sizes are indicated by error bars.

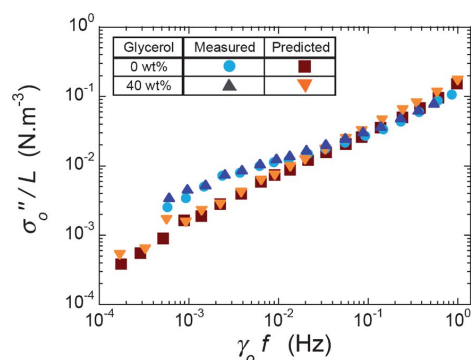


Fig. 13 Comparison between the measured viscous monolayer stress amplitude and the prediction of eqn (20), based on the measured interfacial shear viscosity (cf. Fig. 12). Statistical uncertainties are smaller than the symbol sizes.

According to this simple model, σ''_0/L and the viscous surface stress amplitude $\eta'_s(\gamma_0) f \gamma_0$ are linked by a constant coefficient $c = 2.2\pi/S \approx 990 \text{ m}^{-2}$. To check this prediction we plot $\eta'_s(\gamma_0) \omega \gamma_0$ versus strain rate amplitude $\gamma_0 f$. Fig. 12 shows that remarkably, in this representation, data for both solutions at different frequencies and strain amplitudes form a master-plot. We compare in Fig. 13 the measured viscous stress amplitude of the bubble monolayer and the viscous stress amplitude predicted by eqn (20), using the data shown in Fig. 12. The superposition of these two independent data sets supports our prediction over at least two decades in strain rate amplitude with no adjustable parameter.

These findings provide strong support for the model, but a question remains: according to eqn (19) the elastic stress amplitude σ'_0 should not depend on frequency and strain amplitude, since the interfacial shear response is purely viscous. This is in contrast to the experimental results shown on Fig. 7 where σ'_0 increases with strain amplitude and frequency. To explain this effect, we revisit the assumptions made to derive eqn (19).

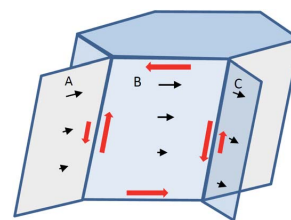


Fig. 14 Schematic view of strained interfaces which are part of a bubble monolayer. The black arrows illustrate the affine surface displacement field assumed in the model leading to eqn (16) and (19). The red arrows represent forces exerted under these conditions by the interfaces A, B and C on their surroundings. These forces are not equilibrated at the junctions between B and its neighbours. Their mismatch drives vertical non-affine flows near the Plateau borders that compress and dilate the interface.

Fig. 14 shows a small part of a monolayer, containing three connected interfaces, denoted A, B and C. We assume that B is aligned with the shear direction ($\theta = 0^\circ$) and that it undergoes an affine shear deformation $\gamma_s = \gamma$, (cf. eqn (8)). In view of the structure illustrated in Fig. 3, A and C have orientations $\theta = \pm 60^\circ$, corresponding to interfacial shear deformations $\gamma_s = \gamma/2$. As a consequence, the affine surface excess shear stress in A and C is much smaller than in film B. Moreover, since the surface excess stress tensor is symmetric, the interfaces must exert forces on their neighborhood (indicated by the thick red arrows on Fig. 14) not only at their contacts with the top and bottom plates, but also at the Plateau borders perpendicular to the plates where neighboring bubbles meet. Since the shear stresses on the interfaces A and C are smaller than in B, the interfacial stress is not equilibrated at the boundaries where A meets B and where B meets C. This mismatch (illustrated on Fig. 14) yields net forces inducing vertical surface flows. They tend to compress and dilate the interfaces, due to the horizontal plates bounding them at the top and at the bottom. This discussion shows that the hypothesis of affine deformation is a useful rough approximation, but that a more accurate analysis reveals corrections, due to a coupling between interfacial shear and dilation, which may be at the origin of the observed viscoelastic increase of σ'_0 with frequency.

7 Conclusion

We have studied the response of bubble monolayers sheared between two parallel plates. In contrast to most previous 2D foam rheology experiments, the parietal Plateau borders are pinned so that dissipation due to wall slip is absent. We demonstrate that for our foaming solutions with rigid interfaces, dissipation due to viscous bulk flow in the films and Plateau borders is negligible compared to interfacial dissipation. Due to the film orientation perpendicular to the confining plates, the coupling of the applied shear to interfacial shear is much stronger than the coupling to interfacial dilation or to flows induced when films are withdrawn from or recede into Plateau borders. Moreover, we have measured the non-linear interfacial shear viscosity in an independent experiment. Based

on these findings, we present and discuss a simple model assuming affine interfacial deformations. Without any adjustable parameters, it quantitatively predicts the quasistatic elastic response as well as the viscous friction of the bubble monolayer over a strain rate amplitude range spanning three decades. However, our simple model does not capture the observed nonlinear increase with frequency and strain amplitude of the monolayer elastic stress amplitude. This may be due to non-affine flows within the interfaces which induce a coupling between the shear and the dilational interfacial deformation. A complete quantitative model connecting the bubble monolayer response to the interfacial rheology would be of great interest, because then, our experimental setup could be used to measure the interfacial rheology of soap films under controlled capillary pressure in an extended frequency range.

To relate our results to disordered 3D foams, a much more complex geometry with arbitrary film orientations has to be considered. This is the subject of ongoing work. However, several conclusions can already be drawn that we expect to be relevant for 3D foams: relaxation mechanisms based on the disorder on the bubble scale aren't the only possible origin of a non-Newtonian viscous friction in a bubble packing. In the investigated monolayers, such a response clearly arises from interfacial dynamics. Moreover, several recent models of viscous friction in foams highlight the importance of nonaffine deformations at the scale of the bubble packing.^{15,16,36} Our study shows that nonaffine deformations on the much smaller scale of the individual bubble interfaces can be crucial for the viscoelastic foam response. This strongly suggests that the range of length scales that should be considered to explain fully the rheological response of foams extends well below the bubble size. Such multiscale dynamics offer a challenging perspective for further experiments and theories.

Acknowledgements

We would like to thank Andrew Kraynik for crucial help with the Surface Evolver simulations and many useful comments. This work was supported by the European Space Agency (contract no. MAP AO 99-108) and the French Space Agency (agreement CNES/CNRS no. 103954).

References

- I. Cantat, S. Cohen-Addad, F. Elias, F. Graner, R. Höhler, O. Pitois, F. Rouyer and A. Saint Jalmes, *Les Mousses*, Belin, Paris, 2010.
- R. Höhler and S. Cohen-Addad, *J. Phys.: Condens. Matter*, 2005, **17**, R1041–R1069.
- D. Weaire and S. Hutzler, *The Physics of Foams*, Oxford University Press, Oxford, 1999.
- D. Buzza, C.-Y. D. Lu and M. E. Cates, *J. Phys. II*, 1995, **5**, 37–52.
- I. B. Ivanov, K. D. Danov, K. P. Ananthapadmanabhan and A. Lips, *Adv. Colloid Interface Sci.*, 2005, **114–115**, 61–92.
- D. Edwards, H. Brenner and D. Wasan, *Interfacial Transport Processes and Rheology*, Butterworth-Heinemann, Stoneham, 1991.
- K. Krishan, A. Helal, R. Höhler and S. Cohen-Addad, *Phys. Rev. E: Stat., Nonlinear, Soft Matter Phys.*, 2010, **82**, 011405.
- S. Costa, R. Höhler and S. Cohen-Addad, *Soft Matter*, 2012, DOI: 10.1039/c2sm26644j.
- L. Schwartz and H. Princen, *J. Colloid Interface Sci.*, 1987, **118**, 201–211.
- D. A. Reinelt and A. M. Kraynik, *J. Colloid Interface Sci.*, 1989, **132**, 491–503.
- A. M. Kraynik and M. G. Hansen, *J. Rheol.*, 1987, **31**, 175–205.
- I. Cantat, *Soft Matter*, 2011, **7**, 448–455.
- N. D. Denkov, S. Tcholakova, K. Golemanov, K. P. Ananthapadmanabhan and A. Lips, *Phys. Rev. Lett.*, **100**, 138301.
- G. Katgert, M. E. Möbius and M. van Hecke, *Phys. Rev. Lett.*, 2008, **101**, 058301.
- A. Liu, S. Ramaswamy, T. G. Mason, H. Gang and D. A. Weitz, *Phys. Rev. Lett.*, 1996, **76**, 3017–3020.
- B. P. Tighe, *Phys. Rev. Lett.*, 2011, **107**, 158303.
- S. Besson and G. Debregeas, *Eur. Phys. J. E: Soft Matter Biol. Phys.*, 2007, **24**, 109–117.
- S. Besson, G. Debregeas, S. Cohen-Addad and R. Höhler, *Phys. Rev. Lett.*, 2008, **101**, 214504.
- A. L. Biance, S. Cohen-Addad and R. Höhler, *Soft Matter*, 2009, **5**, 4672–4679.
- M. Durand and H. A. Stone, *Phys. Rev. Lett.*, 2006, **97**, 226101.
- S. Hutzler, M. Saadatfar, A. van der Net, D. Weaire and S. J. Cox, *Colloids Surf., A*, 2008, **323**, 123–131.
- M. Le Merrer, S. Cohen-Addad and R. Höhler, *Phys. Rev. Lett.*, 2012, **108**, 188301.
- C. Raufaste, A. Foulon and B. Dollet, *Phys. Fluids*, 2009, **21**, 053102–053111.
- S. Cox, D. Weaire and J. A. Glazier, *Rheol. Acta*, 2004, **43**, 442–448.
- K. Golemanov, N. D. Denkov, N. D. Tcholakova, M. Vethamuthu and A. Lips, *Langmuir*, 2008, **24**, 9956–9961.
- D. Varade, D. Carriere, L. R. Arriaga, A.-L. Fameau, E. Rio, D. Langevin and W. Drenckhan, *Soft Matter*, 2011, **7**, 6557–6570.
- S. G. Oh and J. C. Slattery, *J. Colloid Interface Sci.*, 1978, **67**, 516–525.
- R. Höhler, Y. Yip Cheung Sang, E. Lorenceau and S. Cohen-Addad, *Langmuir*, 2008, **24**, 418–425.
- M. F. Vaz, P. Teixeira, F. Graner and S. Cox, *Colloids Surf., A*, 2009, **344**, 33–36.
- M. A. Fortes, F. Morgan and M. Fatima Vaz, *Philos. Mag. Lett.*, 2007, **87**, 561–565.
- K. Brakke, *Exp. Math.*, 1992, **1**, 141.
- G. K. Batchelor, *J. Fluid Mech.*, 1970, **41**, 545–570.
- K. D. Wantke, H. Fruhner and J. Ortegren, *Colloids Surf., A*, 2003, **221**, 185–195.
- L. M. C. Sagis, *Rev. Mod. Phys.*, 2011, **83**, 1367–1403.
- D. Barthes-Biesel, *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.*, 2011, **16**, 3–12.
- B. P. Tighe, E. Woldhuis, J. J. C. Remmers, W. van Saarloos and M. van Hecke, *Phys. Rev. Lett.*, 2010, **105**, 088303.

3.5 Compléments sur l'article

3.5.1 Elasticité quasi-statique

Au paragraphe 3.4, nous avons prédit la réponse quasi-statique d'une monocouche à l'aide d'un raisonnement basé sur les forces exercées sur chaque film. Nous montrons ici qu'un raisonnement basé sur une minimisation de l'énergie de surface de la monocouche conduit au même résultat.

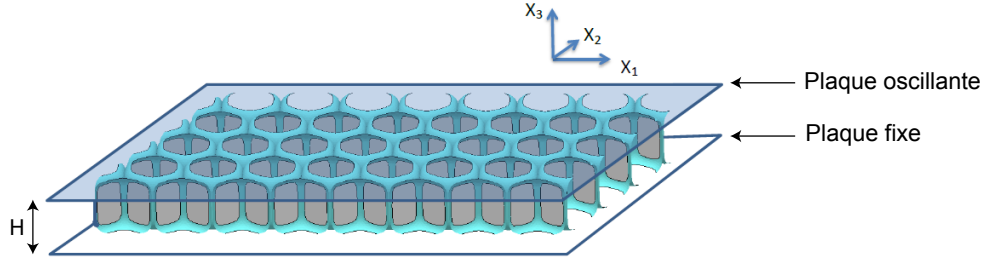


Figure 3.9 Schéma d'une monocouche confinée entre deux plaques. La plaque inférieure est fixe et la plaque supérieure oscille dans la direction x_1 .

Comme précédemment, nous supposons que la déformation des films est affine, hypothèse faite par B. Derjaguin pour prédire le module élastique des mousses 3D [71]. La monocouche est confinée entre les deux plaques parallèles du rhéomètre. Avec les notations du paragraphe 3.4, la déformation γ est donnée par le rapport du déplacement du plateau supérieur du rhéomètre par l'épaisseur de l'entrefer h . Initialement, tous les films sont perpendiculaires aux plateaux du rhéomètre. Le plateau inférieur est fixe alors que le plateau supérieur oscille dans la direction x_1 (figure 3.9). En supposant que la déformation des films est affine, le tenseur gradient de déformation s'écrit [72] :

$$F_{ij} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & \gamma \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad (3.8)$$

L'orientation de chaque film à l'équilibre est décrite par un vecteur normal unitaire $\vec{n} = (\cos \theta, \sin \theta, 0)$, où θ est l'angle que fait chaque film avec l'axe x_1 . La variation relative de l'aire $A(\gamma)/A(0)$ de chaque film s'exprime à l'aide du tenseur

de Finger $B = \overline{F F^T}$ [72] :

$$\left(\frac{A(\gamma)}{A(0)}\right)^2 = \vec{n} \cdot \overline{B} \cdot \vec{n} = (1 + \gamma^2) \cos^2 \theta + \sin^2 \theta \quad (3.9)$$

L'orientation des films est isotrope (cf. figure 3.6) et L est la longueur totale des films en contact avec la plaque supérieure du rhéomètre. En moyenne sur les orientations des films, la variation d'aire s'écrit à l'ordre 2 en γ (dans nos expériences $\gamma \ll 1$) :

$$\left\langle \frac{A(\gamma)}{A(0)} \right\rangle = 1 + \frac{\gamma^2}{4} \quad (3.10)$$

L'énergie interfaciale totale $E(\gamma)$ s'obtient en sommant sur l'aire totale Lh des films. Compte tenu du fait que chaque film a deux interfaces liquide/gaz, nous obtenons :

$$E(\gamma) = \left\langle \frac{A(\gamma)}{A(0)} \right\rangle 2T L h = \left(1 + \frac{\gamma^2}{4}\right) 2T L h \quad (3.11)$$

La contrainte de cisaillement appliquée à la monocouche s'écrit alors :

$$\sigma = \frac{1}{S h} \frac{\partial E(\gamma)}{\partial x_1} = \frac{T L}{S} \gamma \quad (3.12)$$

Cette relation est identique à l'équation 11 du paragraphe 3.4 prédite en calculant les forces exercées sur chaque film. Même si la monocouche de bulles ne peut pas être considérée comment un matériau 3D, le coefficient TL/S qui a la dimension d'une densité d'énergie interfaciale, est l'équivalent du module de cisaillement d'un matériau.

3.5.2 Amplitudes des trois premières harmoniques

Au paragraphe 3.4, nous avons vu que la viscoélasticité des monocouches est non-linéaire avec la fréquence et l'amplitude de déformation. Nous avons mesuré les amplitudes harmoniques de la contrainte aux fréquences ω , 2ω et 3ω grâce à la détection synchrone du rhéomètre haute fréquence et nous les avons comparées à l'harmonique fondamentale. Dans les limites de résolution expérimentale, nous observons que les amplitudes des harmoniques 2ω et 3ω sont trop faibles pour être mesurées.

3.5.3 Influence de l'épaisseur de l'entrefer sur la réponse de la monocouche

Les mesures réalisées avec le système SLES–CAPB–LOH avec ou sans glycérol ont montré une dépendance de la viscoélasticité avec l'amplitude de déformation γ_o . Pour varier γ_o , il est possible de modifier l'amplitude de déplacement du plateau supérieur (comme dans le paragraphe 3.4) ou bien de varier la hauteur de l'entrefer h . Dans ce paragraphe, nous présentons les résultats obtenus pour un entrefer de 2 mm et nous les comparons à ceux obtenus dans le paragraphe 3.4 pour un entrefer de 1.5 mm.

Sur la figure 3.10, nous observons que l'amplitude des contraintes de cisaillement élastique et visqueuse évolue non linéairement avec la fréquence. Comme pour les systèmes présentés précédemment, la limite quasi-statique est atteinte pour les petites fréquences d'oscillation. Afin de s'assurer que les mesures ne dépendent pas de la hauteur de l'entrefer, nous avons comparé l'évolution de σ'_o et σ''_o avec γ_0 pour les deux monocouches d'épaisseur 1.5 et 2 mm. La figure 3.11 présente la réponse de la contrainte de la monocouche de SLES–CAPB–LOH à 0% de glycérol pour une pression osmotique $\Pi = 480$ Pa. Pour les trois fréquences étudiées, nous observons que le changement d'entrefer ne modifie pas les valeurs des contraintes mesurées. Ceci est vrai pour toutes les fréquences et les pressions osmotiques étudiées. Sur la figure 3.12, nous obtenons la même courbe maîtresse en traçant σ_o/L en fonction de $\gamma_o f$ pour une épaisseur d'entrefer de 1.5 et 2 mm. Ce qui confirme que la viscoélasticité est indépendante de l'épaisseur de la monocouche.

3.6 Viscoélasticité d'une monocouche pour un système mobile

Au paragraphe 3.4, nous avons étudié la réponse viscoélastique des monocouches de bulles avec des interfaces liquide/gaz rigides (SLES–CAPB–LOH). Pour comprendre, l'impact de la rhéologie interfaciale sur la rhéologie des monocouches, nous nous sommes aussi intéressés à la réponse d'une monocouche avec des interfaces mobiles (SLES–CAPB). La figure 3.13 présente pour ce système, l'amplitude de la contrainte de cisaillement en fonction de l'amplitude de déformation et de la

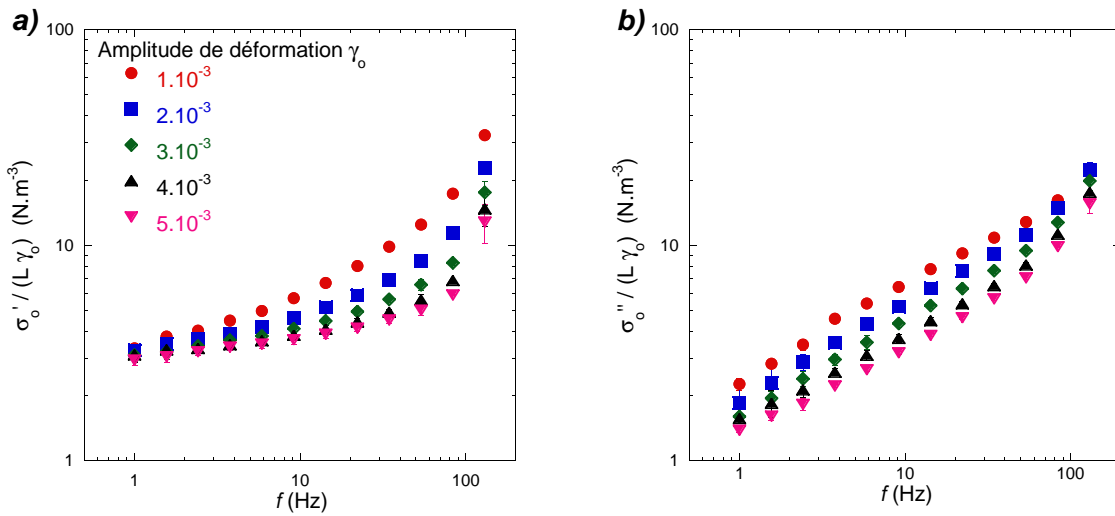


Figure 3.10 Amplitudes de la contrainte de cisaillement normées par l'amplitude de déformation γ_0 et la longueur totale de film L en fonction de la fréquence pour le système SLES-CAPB-LOH sans glycérol. La pression osmotique est $\Pi = 480 \text{ Pa}$ et l'épaisseur de l'entrefer est de 2 mm .

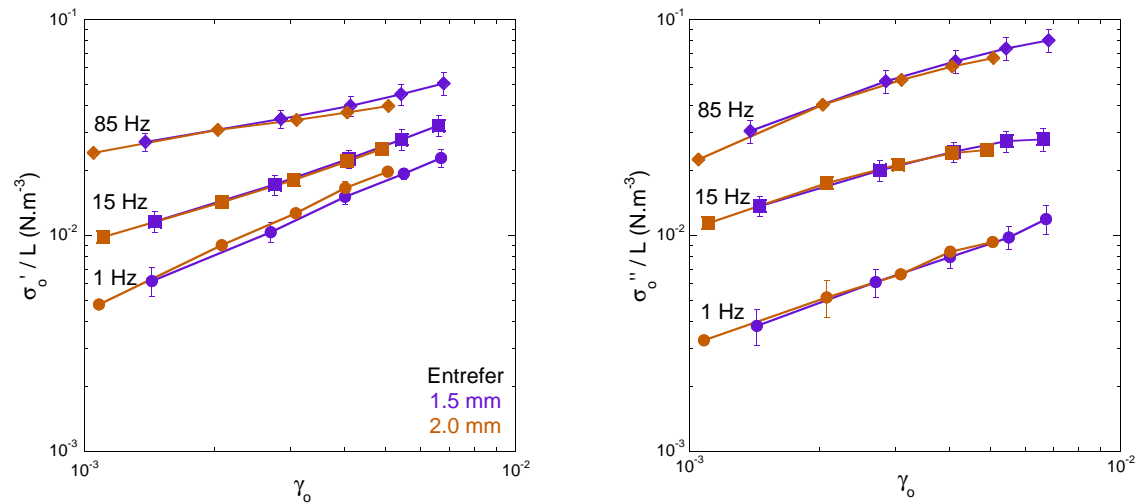


Figure 3.11 Amplitudes de la contrainte de cisaillement normées par la longueur totale de film L en fonction de l'amplitude de déformation pour une monocouche SLES-CAPB-LOH à 0% de glycérol pour un entrefer de 1.5 et 2 mm. La pression osmotique est $\Pi = 480 \text{ Pa}$.

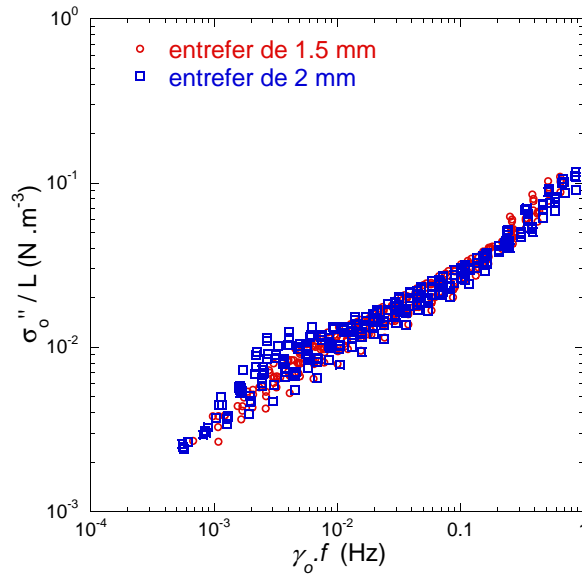


Figure 3.12 *Contrainte visqueuse de cisaillement normée par la longueur totale de film en fonction du taux de déformation pour une monocouche SLES–CAPB–LOH à 0 % de glycérol. Les courbes regroupent les mesures effectuées pour différentes pressions osmotiques comprises entre 140 et 1200 Pa et deux épaisseurs d'entrefer comme indiqué sur la figure.*

fréquence d'oscillation : σ'_o et σ''_o varient linéairement avec l'amplitude de déformation γ_o . De plus, σ''_o varie peu avec la fréquence. Ce comportement est très différent de celui obtenu pour les interfaces rigides (cf. figure 7 du paragraphe 3.4) .

Sur la figure 3.14, nous voyons que les grandeurs $\sigma'_o/(\gamma_o L)$ et $\sigma''_o/(\gamma_o L)$ sont indépendantes de l'amplitude de déformation pour les monocouches SLES–CAPB. Elles dépendent faiblement de la fréquence d'oscillation alors que pour les monocouches avec interfaces rigides, les grandeurs augmentent avec la fréquence et diminuent avec γ_o (cf. figure 9 du paragraphe 3.4). $\sigma'_o/(\gamma_o L)$ est proche de la limite quasi-statique. $\sigma''_o/(\gamma_o L)$ est beaucoup plus faible pour cette monocouche que pour celles avec LOH. Cependant, il est à noter que pour des fréquences inférieures à 5 Hz, la réponse élastique décroît avec la fréquence. Nous pensons que cette décroissance est due à un glissement résiduel des bordures de Plateau sur les plateaux du rhéomètre aux basses fréquences. En effet, nous avons vu au paragraphe 3.3.3, que les bordures de Plateau pour le système SLES–CAPB glissent légèrement pour des fréquences inférieures à 3 Hz. Nous supposons que cet effet a été sous-estimé.

La réponse des monocouches de SLES–CAPB ne présente pas de dépendance en fréquence ni en amplitude de déformation. Pour cette raison, il n'est pas possible

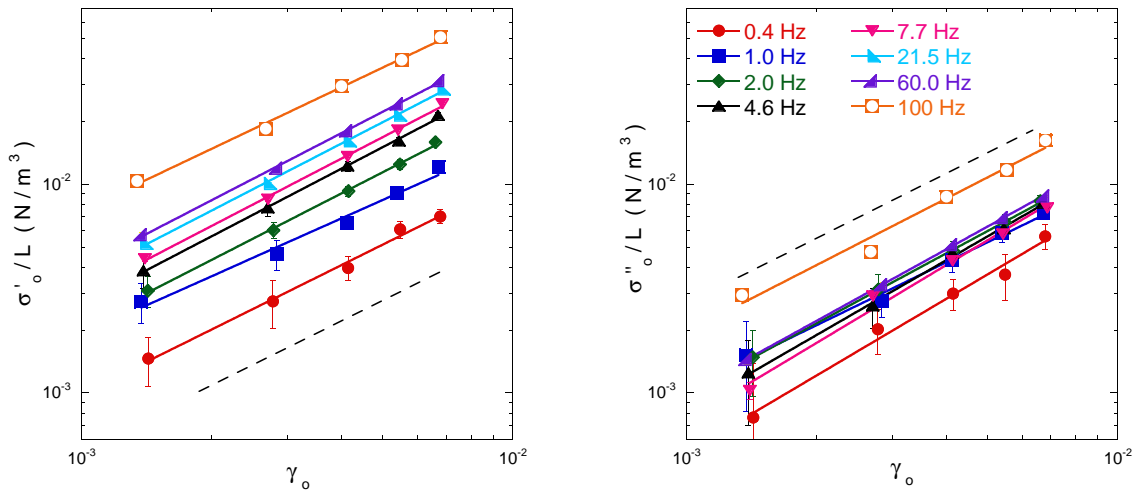


Figure 3.13 Amplitudes élastique σ'_o et visqueuse σ''_o de la contrainte de cisaillement normées par la longueur totale de film L en fonction de l'amplitude de déformation γ_o pour une monocouche SLES-CAPB à 40% de glycérol ($\Pi = 540 \text{ Pa}$). Les droites pontillées sont de pente 1.

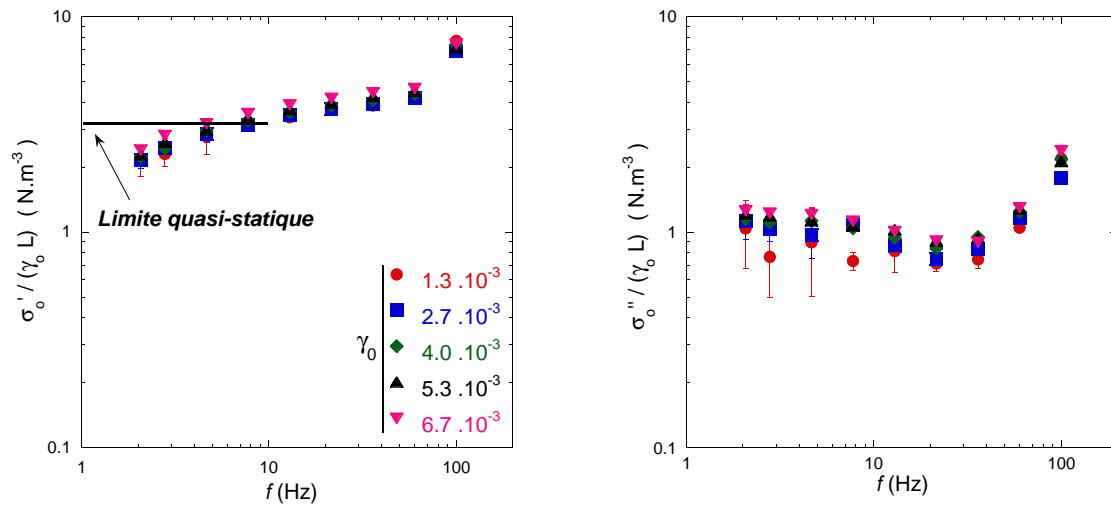


Figure 3.14 Amplitudes élastique σ'_o et visqueuse σ''_o de contraintes de cisaillement normées par $\gamma_o L$ en fonction de la fréquence pour une monocouche SLES-CAPB avec 40% de glycérol à $\Pi = 540 \text{ Pa}$.

de regrouper les données sur une courbe maîtresse représentant σ''/L en fonction de $f\gamma_o$ comme cela a été fait pour les monocouches avec LOH (cf. figure 11 du paragraphe 3.4). Bien que les réponses viscoélastiques des monocouches pour les systèmes mobiles et rigides soient différentes, la viscosité de cisaillement de surface des deux systèmes est similaire (cf. paragraphe 2.4). Cela suggère que dans le cas des interfaces mobiles, la réponse de la monocouche n'est pas dominée par le cisaillement des interfaces. Reste la dilatation des interfaces qui est intrinsèquement faible dans ces systèmes et qui n'est, par géométrie, que faiblement couplée à la viscoélasticité de la monocouche (cf. section 6.3 du paragraphe 3.4). Par ailleurs, le module de dilatation de surface E présente des variations au cours du temps : E' et E'' sont constants pendant environ 10 minutes, puis ils croient brutalement (cf. figure A.4). Une telle cinétique est similaire à celle observée pour d'autres mélanges de tensioactifs (anioniques et cationiques) [44] et dont l'origine est mal comprise. Compte tenu que les mesures rhéologiques sur les monocouches durent plusieurs heures après la mise en place de l'échantillon, cette cinétique ou une échelle de temps comparable fait que le système SLES–CAPB n'est pas un bon modèle avec les interfaces mobiles. A l'avenir, nous proposons d'étudier des systèmes dont l'élasticité dilatationnelle est stable au cours du temps.

3.7 Conclusion

Pour étudier la réponse viscoélastique des monocouches de bulles, nous avons mis en place un dispositif expérimental permettant de contrôler la pression osmotique des échantillons dans le rhéomètre. Après avoir caractérisé la structure de la mousse, nous avons étudié l'évolution de la contrainte avec la fréquence d'oscillation et l'amplitude de déformation. Dans le cas des interfaces rigides, nous avons montré que la viscoélasticité de la monocouche ne dépend ni de la viscosité de la solution moussante, ni de la teneur en liquide de l'échantillon ; la dissipation est corrélée à la viscosité de cisaillement interfaciale. Les monocouches avec des interfaces mobiles présentent une réponse viscoélastique très différente bien que leur viscosité de cisaillement interfaciale soit similaire. Les contraintes de cisaillement élastiques et visqueuses normées par l'amplitude de déformation et la longueur totale de film ne présentent pas d'évolution avec la fréquence ni l'amplitude de déformation. Les mécanismes de dissipation associés restent à élucider dans ce cas.

Nos travaux montrent que les relaxations viscoélastiques des monocouches de bulles dépendent fortement de la rigidité des interfaces. Lorsque leur élasticité dilatationnelle est élevée (typiquement $\sim 50-100 \text{ mN.m}^{-1}$ à 0.2 Hz), la dissipation dans les monocouches s'interprètent par le cisaillement des films. Les monocouches et les interfaces présentent les mêmes non-linéarités en amplitude et en fréquence. Nous proposons un modèle qualitatif du couplage interface/monocouche qui rend bien compte de la dissipation. Toutefois, il ne prédit pas la réponse élastique dynamique de la monocouche qui est sans doute due à un couplage avec l'élasticité dilatationnelle des interfaces : les côtés des films proches des bordures de Plateau verticales doivent être soumis à une dilatation qui compense la différence de contrainte de cisaillement de part et d'autre de chaque bordure. Ce couplage reste difficile à décrire quantitativement.

Notre dispositif expérimental peut aussi être considéré comme un nouveau rhéomètre interfacial. Il est en effet très sensible à la réponse des interfaces qui est amplifiée par la longueur considérable des films (plusieurs mètres). Enfin, la géométrie des films, qui sont tous verticaux, est propre aux monocouches. Dans une mousse 3D désordonnée, les orientations des films sont aléatoires et la dilatation des films peut alors être couplée au premier ordre au cisaillement imposé. Comme le module dilatationnel des interfaces est toujours supérieur au module de cisaillement interfacial dans le cas rigide, cet effet domine les relaxations des mousses 3D, comme nous l'étudions dans le chapitre 4 qui suit.

COUPLAGE ENTRE RELAXATIONS DES MOUSSES 3D DÉSORDONNÉES ET LA RHÉOLOGIE INTERFACIALE

4.1 Introduction

L'objectif de ce chapitre est d'étudier les relaxations viscoélastiques linéaires des mousses 3D désordonnées et leur couplage avec la rigidité des interfaces. Nous étudions le module complexe de cisaillement de mousses de structures similaires mais de propriétés interfaciales différentes. Ceci nous permet d'établir un critère robuste pour identifier les mécanismes de dissipation en fonction de la constitution physico-chimique des mousses. Nos résultats sont aussi discutés dans le cadre des modèles récents de la viscoélasticité des empilements mous désordonnés.

Le paragraphe 4.2 est constitué d'un article qui rassemble nos travaux sur la viscoélasticité des mousses avec des interfaces rigides. Le paragraphe 4.3 complète la description des mousses étudiées (élaboration, caractérisation...) ainsi que la méthode expérimentale. Enfin nous présentons au paragraphe 4.4 des données complémentaires à l'article.

4.2 Article : The coupling between viscoelastic relaxations in 3D foams and interfacial rheology

The coupling between foam viscoelasticity and interfacial rheology

Cite this: *Soft Matter*, 2013, **9**, 1100

S  verine Costa,^a Reinhard H  hler^{ab} and Sylvie Cohen-Addad^{*ab}

We study the impact of interfacial rheology on the linear viscoelastic relaxations of disordered 3D foams. Their complex shear modulus $G^* = G' + iG''$ is measured as a function of frequency, bubble size, liquid viscosity and surface dilatational modulus. We show that for foams with very rigid interfaces the variations of G^* with frequency f between 1 and 100 Hz deviate from the behavior $G^* \sim \sqrt{if}$ previously predicted as a generic consequence of topological disorder and observed for foams with mobile or moderately rigid interfaces. Our experiments demonstrate that the relaxations slow down as the bubble size or the foaming liquid viscosity increases. We show under which conditions, depending on the interfacial rigidity, the loss factor G''/G' can be collapsed on master curves by applying a scale factor to the frequency. The dependence of this scale factor on the bubble size and viscosity constitutes a robust criterion helping to identify the dominant dissipation mechanism.

Received 16th July 2012
Accepted 24th October 2012

DOI: 10.1039/c2sm26644j

www.rsc.org/softmatter

1 Introduction

Aqueous foam is a close packing of gas bubbles in a surfactant solution. For a static applied stress below a threshold called yield stress, the bubbles are jammed and an elastic mechanical behavior is observed due to the strain induced increase of gas-liquid interfacial energy.^{1–3} Upon deformation, the bubbles move relative to each other and mechanical energy is dissipated, owing to viscous friction both in the bulk liquid and at the liquid-gas interfaces. The solid-like mechanical behavior of foam at amplitudes sufficiently small for the response to be linear can be described by the complex shear modulus $G^*(f) = G'(f) + iG''(f)$ whose variations with frequency f are a hallmark of the underlying relaxation processes.

Bulk and interfacial dissipations are coupled because in the presence of adsorbed surfactants, a liquid-gas interface does not behave as a free surface: straining such an interface can induce surface stresses due to viscous friction in the surfactant layer or due to surfactant concentration gradients. The surface dilatational elastic modulus E measures the resistance of the interface against the changes of area. E relates a relative variation of interfacial area A of a given surface element to the change of its surface tension T :⁴ $E = dT/d(\ln A)$. To capture dissipation owing to surfactant transport or intrinsic interfacial friction, the surface stress can be written as the sum of an elastic and a viscous contribution respectively. They are characterized by the real and imaginary parts of the complex surface dilatational modulus E^* that depends on frequency

f : $E^*(f) = E'(f) + iE''(f)$. Interfacial shear moduli are usually much smaller than dilatational moduli.⁵ The absolute value $|E^*|$ is often used as a global measure of interfacial rigidity, taking into account both elastic and viscous effects. Synthetic surfactants such as SDS or TTAB for instance yield mobile, highly compressible interfaces characterized by a low interfacial modulus $|E^*|$, typically of the order of 1–10 mN m⁻¹.⁶ However, if these surfactants are mixed with a cosurfactant of low solubility in water such as a fatty alcohol or a fatty acid, the interfacial modulus $|E^*|$ is enhanced by several orders of magnitude, and the interfaces show a rigid quasi incompressible mechanical behavior.^{7–9} Applying a macroscopic shear to a foam induces local deformations of the interfaces. Therefore, the bulk rheological behavior is expected to be coupled to that of the interfaces.^{4,6,10,11} Indeed, interfacial rigidity has been observed to govern the dynamics of bubble rearrangements in 2D and 3D foams^{12–14} as well as their flow behavior.⁶ Here, we focus on the impact of interfacial rheology on their linear viscoelastic response. In this regime, the foam structure is only weakly perturbed by the applied shear that does not induce any bubble rearrangements.

In a previous study, we have evidenced a strong influence of the interfacial rigidity on fast viscoelastic relaxations in 3D foams (*i.e.* typically for frequencies between 1 Hz and 100 Hz).¹⁵ For a given bubble size, gas volume fraction, surface tension and bulk liquid viscosity, foams with mobile interfaces dissipate much less mechanical energy compared to a foam with rigid interfaces. Moreover, in this frequency range the loss modulus of several foams follows a scaling $G''(f) \sim f^\Delta$ with an exponent Δ close to $1/2$.^{15–17} This behavior is anomalous in the sense that for dissipation in a Newtonian fluid, one would have expected $\Delta = 1$. Remarkably, similar anomalous dissipation has

^aUniversit   Paris 6, UMR 7588 CNRS-UPMC, INSP, 4 place Jussieu, 75005 Paris, France. E-mail: sylvie.cohen-addad@insp.upmc.fr

^bUniversit   Paris-Est, LPMDI, 5 Bd Descartes, 77454 Marne-la-Vall  e, France

been observed in various complex fluids such as concentrated emulsions,^{18,19} soft pastes²⁰ or microgel suspensions.²¹ The common point between these materials is that they are jammed disordered packings of soft units dispersed in a viscous liquid. This feature has inspired models that explain the behavior $G^*(f) \sim \sqrt{if}$ as a generic consequence of the disorder in jammed packings. The specific physico-chemical properties of the packing are predicted to determine only a global frequency scale of the distribution of relaxation modes.^{18,22} The questions how far the generic response extends to high frequencies and how the extent of the predicted generic regime depends on the physico-chemical properties of the sample have so far not been investigated.

In this paper, we report an experimental study of the linear viscoelastic foam response as a function of the physico-chemical constitution of the foaming solution and of the foam structure, in order to provide a new validation test for generic models of viscoelastic relaxations in soft sphere packings. The paper is organized as follows: in Section II, we review previous theoretical models and experiments. Section III describes the materials and methods. Results are presented in Section IV and discussed in Section V. We show: (i) that foams with very rigid interfaces exhibit anomalous dissipation but that the variations of G^* with frequency, measured between 1 and 100 Hz deviate from the behavior predicted by the weak region model and (ii) how the scaling of the loss factor G''/G' with bubble size and liquid viscosity allows possible relaxation processes to be identified.

II Previous experimental observations and models of dissipation in foams and other soft sphere packings

II.1 Experimental observations

In the static limit, the storage modulus denoted G_0 scales as the density of surface energy. For a polydisperse foam it is given by the semi-empirical law:^{3,23}

$$G_0 \cong 2.8(T/d_{32}) \phi(\phi - \phi^*) \quad (1)$$

where d_{32} is the mean Sauter diameter (defined as the ratio of the third to the second moment of the bubble size distribution), T is the solution surface tension, and $\phi^* \cong 0.64$ is the random close packing fraction.

The aging process called coarsening induces intermittent local bubble rearrangements that relax mechanical energy. Simulations and experiments have shown that as a consequence, a coarsening foam, subjected to a small stress, flows like an extremely viscous Newtonian fluid, at a rate proportional to the average frequency of coarsening-induced bubble rearrangements.^{24,25} In an oscillatory experiment in the linear regime, the same process gives rise to a peak of the loss modulus, typically in the milli Hertz range.¹⁷

In the intermediate range of frequencies (typically 0.1–1 Hz) an additional linear relaxation has been identified: an applied step strain, of small amplitude so that it does not induce any change of the topology, first produces an approximately affine

deformation. The foam then relaxes towards a non-affine equilibrium structure of minimal surface energy density. The characteristic time of this process is governed by the ratio of interfacial dilatational viscosity and surface tension.²⁴ To gain further insight, the response of a two-bubble cluster subjected to an oscillatory uniaxial compression of small amplitude has been studied as a simplified model system.²⁶ The comparison between the cluster response and experiments with foams produced with the same surfactant solution showed that the variation of G^* with frequency up to a few Hertz can be related to the variations of the contact angle between the two bubbles. The dynamic behavior of this contact angle was explained as a consequence of surfactant transport and dissipation at the gas-liquid interfaces. Moreover, the dependence of the loss modulus measured at 1 Hz in the linear regime on the bubble size, film thickness and liquid fraction has been studied. However no relaxation mechanisms explaining these findings have been identified.²³

Viscoelastic dissipation in soft sphere packings has been investigated in the range 1–100 Hz using conventional rheometry,^{15,17,27} up to 10 kHz using a piezo-rheometer,¹⁹ and up to 10^7 Hz with a microrheology probe.^{18,21,28} These experiments have shown qualitatively similar response in foams,^{15–17} aqueous suspensions of polymer-protected silica nanoparticles,²⁰ concentrated microgel dispersions^{21,28} and concentrated emulsions with sub-micron sized droplets. At frequencies of the order of 1 Hz the storage modulus G' is weakly frequency dependent and $G'' \ll G'$. With increasing frequency, G'' rises following a scaling $G'' \sim f^{1/2}$ and G' shows a similar behavior. In the case of emulsions in which a frequency range of 7 decades was explored, an additional contribution to G'' was identified that increases linearly with frequency.¹⁸

The variations of the complex shear modulus of aqueous foam with high interfacial modulus $|E^*|$ have been found experimentally to be described by the relationship:

$$G^*(f) = G_0 \left(1 + \sqrt{if/f_c} \right) + i2\pi\eta_\infty f \quad (2)$$

in the frequency range $1 < f < 100$ Hz, for a fixed gas volume fraction $\phi \cong 0.93$.¹⁵ The three parameters in eqn (2) are the low frequency modulus G_0 given by eqn (1), the high-frequency viscosity η_∞ , and the characteristic frequency f_c which is found to decrease with the bubble diameter d as $1/d^2$.¹⁵

II.2 Models of viscoelastic relaxations based on the topological disorder

Two models predicting anomalous dissipation in viscous disordered soft sphere packings have been proposed.^{18,22} Liu *et al.*'s starting point is the observation that disorder generates non-affine displacements of the spheres in response to macroscopic shear, as confirmed in simulations.^{18,29,30} To model this feature the system is described as an ensemble of mesoscopic regions behaving as anisotropic “weak planes”, where the spheres slide against each other. Since the elastic restoring force is weak, the relaxation is expected to be much slower than that of the individual spheres. Owing to the orientational disorder of the weak planes, a distribution of the relaxation

frequencies is predicted, leading to the scaling expressed by eqn (2). The frequency f_c is taken as a phenomenological parameter since the local mechanism of relaxation is not specified. Tighe has proposed a different mechanism yielding a similar behavior, based on the physics of the jamming transition.²² He has analyzed the floppy relaxation modes whose density of states increases as the packing fraction approaches the transition. A regime of anomalous dissipation where $G' \approx G'' \propto f^{1/2}$ is predicted but it is restricted to a very narrow range of the dispersed phase volume fractions, typically $\phi - \phi_c < 0.01$. Therefore this model cannot be applied to the relatively dry foams considered in our study.

In the case of foams (and emulsions) local mechanisms of relaxations have been analyzed by Buzza *et al.*¹⁰ Depending on the foam gas volume fraction and on the interfacial rigidity, the dominant dissipation processes can occur either in the thin contact films separating neighboring bubbles or in their junctions, called Plateau borders. At equilibrium, the film thickness δ is set by the balance between disjoining pressure and capillary pressure. It is typically of the order of 20–50 nm. The radius of the contact film R_c is set by the bubble diameter and increases with ϕ . For large interfacial rigidity, tangential relative bubble motion induces dissipative shear flow of the liquid in the films. Additional dissipation can arise due to the dilatational viscosity κ of the interfaces. The following scaling law for the effective foam viscosity η_b is predicted, combining dissipation due to the shear flow in the films and interfacial viscous friction and omitting dimensionless geometrical coefficients:¹⁰

$$\eta_b \approx \eta d \delta + \kappa d \quad (3)$$

η is the bulk viscosity of the solution and d the bubble diameter. In contrast, for mobile interfaces, shear flow in the Plateau borders is expected to dominate the dissipation, yielding an effective viscosity:¹⁰

$$\eta_b \approx \eta + \kappa/d \quad (4)$$

Foam elasticity can arise from the equilibrium surface tension as in eqn (1) or from the dilatational modulus of the liquid–gas interfaces E^* . E^* strongly depends on the surfactant exchanges between the adsorbed monolayer and the liquid underneath that are controlled by diffusion and adsorption/desorption barriers at the interface. In the high frequency limit, there is not sufficient time for surfactant exchanges to occur and the interface behaves as an insoluble monolayer: E' tends towards the limiting elasticity E_∞ that depends on the monolayer equation of state and E'' is reduced to the contribution of the intrinsic surface viscosity κ , $E'' = 2\pi f \kappa$. At low frequency, the monolayer has time to reach equilibrium. Therefore, it does not resist against deformation so that E' and E'' both tend to zero. Thus E^* reflects relaxation processes at the interface as well as intrinsic interfacial viscous friction. Assuming that the foam viscoelasticity arises from the interfacial viscoelasticity, one would expect the scaling:^{10,26}

$$G^* \approx E^*/d \quad (5)$$

Note that for a polydisperse foam, the bubble size d should be replaced by the Sauter diameter d_{32} . In this case, the dependence of the surface modulus E^* on the frequency could be at the origin of the anomalous dissipation of foams or emulsions.

III Materials and methods

III.1 Foaming solutions

We use three foaming solutions constituted of different surfactant mixtures, all at concentrations well above the critical micellar concentration. A first solution, denoted as AOK-PEO-LOH, contains the anionic surfactant sodium α -olefine sulfonate (AOK, Witko Chemicals), the co-surfactant lauryl alcohol (LOH) (Fluka, 97%, Cat. no. 44110) and the hydrosoluble polymer polyethylene oxide ($M_w = 2 \times 10^6$ g mol⁻¹, Sigma-Aldrich, ref. 372803), at respective concentrations: 1.5 wt%, 0.2 wt% and 0.4 wt%. The solution is prepared by dissolving the AOK surfactant in water and then adding LOH. It is heated at 60 °C and stirred for one hour. Finally PEO is incorporated, and the solution is gently stirred overnight. It is stored at 40 °C, no longer than a few days.

A second foaming solution, denoted as SLES-CAPB-MAC, is based on a mixture of three surfactants:³¹ an anionic surfactant sodium lauryl-dioxyethylene sulfate (SLES, from Stepan Co., USA; commercial name STEOL CS-170), a zwitterionic surfactant cocoamidopropyl betaine (CAPB, from Goldschmidt, Germany; commercial name Tego Betaine F50), and a less soluble co-surfactant myristic acid (MAC from Fluka, 98.0%, Cat. no. 70082). It also contains glycerol (Fluka, anhydrous p.a. 99.5% GC, Cat. no. 49770) at different specified concentrations. A third foaming solution, called SLES-CAPB-LOH, contains SLES and CAPB surfactants with the same concentrations as in the previous solution, and it is saturated with LOH (Fluka as above). It also contains glycerol. To make the SLES-CAPB-MAC (resp. SLES-CAPB-LOH) solutions we prepare a concentrated solution of 6.6 wt% SLES, 3.4 wt% CAPB and 0.4 wt% MAC (resp. 2 wt% LOH) in water. It is gently agitated and heated at 40 °C for a few minutes. Then it is diluted 20 times with a water–glycerol mixture to achieve the desired final concentrations of glycerol and surfactants (0.33 wt% SLES, 0.17 wt% CAPB, 0.02 wt% MAC or 0.1 wt% LOH).

The solutions are kept at $\theta = 22.5 \pm 0.5$ °C. We use ultrapure water (Millipore milli-Q) and all the products are used as received. Prior to foaming, all the solutions are gently mixed.

III.2 Bulk and interfacial properties of the foaming solutions

The physico-chemical properties of the foaming solutions are varied in several ways. The bulk viscosity η is tuned by choosing the glycerol concentration, while the interfacial rigidity, characterized by the surface dilatational complex modulus E^* , is varied by changing the co-surfactant (either LOH or MAC). Bulk viscosity, surface tension and dilatational modulus are determined at the same temperature $\theta = 22.5$ °C at which all the rheological foam measurements are performed. The bulk and

Table 1 Bulk and interfacial characteristics of the foaming solutions with different glycerol concentrations. The surface tension T is measured using a Wilhelmy plate tensiometer, after an equilibration lasting about 6000 s. The bulk viscosity η is measured using a double wall Couette cell using a shear rheometer (Paar Physica MCR 501). The surface dilatational modulus $E^* = E' + iE''$ is measured at a frequency $f = 0.2$ Hz using an interfacial rheometer (see text). The uncertainties on T , E' and E'' are estimated as the standard deviation, deduced from 3 to 5 different measurements. All the data are measured at a temperature of 22.5 °C

Foaming solution	Glycerol conc. (wt%)	T (mN m ⁻¹)	η (mPa s)	E' (mN m ⁻¹)	E'' (mN m ⁻¹)	$ E^* $ (mN m ⁻¹)
AOK-PEO-LOH	0	20.5 ± 0.5	1.8	3 ± 3	39 ± 6	39
SLES-CAPB-LOH	30	21.6 ± 0.5	2.5	10 ± 6	94 ± 10	94
SLES-CAPB-LOH	40	22.5 ± 0.5	3.7	15 ± 2	87 ± 6	88
SLES-CAPB-LOH	60	23.3 ± 1.2	10.5	27 ± 6	130 ± 12	132
SLES-CAPB-MAC	40	24.1 ± 1.8	3.7	36 ± 6	174 ± 14	178
SLES-CAPB-MAC	60	26.0 ± 1.6	10.5	95 ± 17	306 ± 21	320

interfacial properties of the foaming solutions are summarized in Table 1.

The dilatational modulus E^* is determined using an interfacial rheometer (Tracker from Teclis). For the SLES-CAPB-LOH and SLES-CAPB-MAC solutions, it is measured at the surface of an air bubble oscillating in a reservoir of solution, with a bubble volume of 3 μ l, a frequency of 0.2 Hz, and a relative area variation of 0.8%. For the AOK-PEO-LOH solution, which is slightly turbid, the pendant drop configuration is chosen, with a droplet volume of 5 μ l, a frequency 0.2 Hz, and a relative area variation of 1.0%. The measurements are averaged over 300 s. For the SLES-CAPB-LOH solutions, E' increases slightly with the glycerol concentration and all the moduli E'' have large values of the order of 100 mN m⁻¹. The SLES-CAPB-MAC solutions have larger moduli compared to that of the SLES-CAPB-LOH solutions of the same glycerol concentration. Thus SLES-CAPB-LOH and SLES-CAPB-MAC solutions exhibit a rigid interfacial behavior as expected upon the addition of a less soluble co-surfactant. For comparison, without any LOH or MAC, SLES-CAPB solutions with the same glycerol concentration have small moduli E' and E'' both in the range 4–8 mN m⁻¹ at 0.2 Hz which corresponds to mobile interfacial behavior.^{6,15,31} The AOK-PEO-LOH solution has an intermediate interfacial behavior with a small E' and a rather large E'' .

III.3 Foam generation

Using the solutions described in Table 1, we have produced six different foams. They are generated by mixing the solution with nitrogen gas in a column filled with glass beads as described in ref. 32. The foam is injected directly into the gap of a rheometer that is filled in less than 50 seconds. The gas and liquid flow rates are adjusted to obtain the same gas volume fraction $\phi = (93.0 \pm 0.5)\%$ for all samples. The obtained foams are poly-disperse, and their initial arithmetic mean bubble diameter d is in the range 80 to 140 μ m, depending on the foaming liquid. As the foam ages, the mean bubble size increases due to coarsening, and a small vertical gradient of gas volume fraction develops due to liquid drainage. We characterize the evolution of the foam structure with time in a transparent cell whose geometry is close to that of the rheometer gap. Using videomicroscopy, the size distributions of bubbles located either near the top or near the bottom of the cell are studied as a function of foam age. Since the speed of coarsening for a given bubble size increases with the gas volume fraction, the impact of drainage can be detected by comparing the bubble size distributions at the top and at the bottom. Up to a foam age where the difference between the average bubble diameters at the top and bottom plates reaches 20%, the sample is considered to have homogeneous d and ϕ . The relative uncertainty of

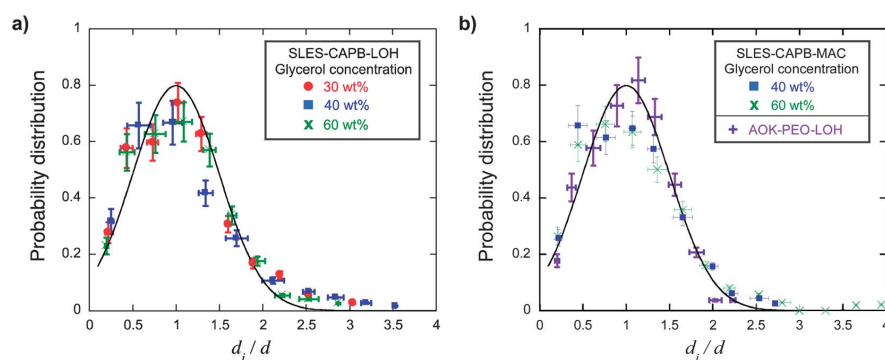


Fig. 1 Normalized distributions of the normalized bubble diameter d_i/d , for the foam samples, with different liquid compositions described in Table 1. Each distribution is determined from an ensemble of 1500 bubbles. The error bars indicate the statistical uncertainty. The continuous line represents a Gaussian distribution with standard deviation $\mu_2 = 0.50$ (see text).

$\pm 10\%$ on d is similar to the typical relative measurement precision of G_o . Thus we determine the foam's complex shear modulus G^* at well-defined average bubble diameters d and gas volume fraction ϕ .

III.4 Foam structure

The impact of aging on the bubble size distribution is studied for each foam composition. From image analysis, we determine the normalized probability distribution P of the bubble diameter d_i normalized by the arithmetic mean diameter d at a given age. We observe that this normalized distribution is independent of the age, for a given foam constitution. This is a feature similar to the scaling state expected after long coarsening times.³³ Fig. 1 shows the probability distributions obtained for all the investigated foam constitutions. Remarkably, these distributions are similar to each other and can be described empirically by a Gaussian law: $P(d_i/d) = (\sqrt{2\pi}\mu)^{-1} \exp(-(d_i/d - 1)^2 / (2\mu^2))$. We characterize them by the normalized second moment of the distribution, $\mu_2 = \sqrt{\langle d_i^2 \rangle / d^2 - 1}$, and find in all cases $\mu_2 \cong 0.50 \pm 0.05$. This value of μ_2 is close to that measured in the bulk of 3D foams in the scaling state.³⁴ Note that for such a distribution, the ratio of the Sauter mean diameter to the arithmetic mean diameter is approximately equal to 1.4. This means that for the investigated foams the shear modulus G_o (eqn (2)) can equivalently be expressed in terms of d instead of d_{32} with a simple change of the numerical prefactor. In the following, we will use d as a measure of the average bubble size.

III.5 Rheological measurements

We use a sliding plate rheometer to measure the complex shear modulus of foams in the frequency range $1 < f < 100$ Hz, as described in the Annex (section VII). Measurements at strain amplitudes between 0.0018 and 0.0026 yield the same complex shear moduli, showing that these experiments are performed in the linear response regime. These amplitudes are well below the yield strain which is of the order of 0.2 for our samples.³ The gap

width is $w = 3.9$ mm, more than 20 times the bubble size. To prevent wall slip, closely spaced grooves are cut into plates in contact with the foam. They are 300 μm deep and oriented perpendicular to the shear direction. The air in contact with sample in the rheometer is saturated with humidity to avoid evaporation of the foaming liquid. All measurements are performed at a temperature of 22.5 ± 0.5 °C.

IV Results

In the following, we show the variations of the storage and loss moduli with frequency for foams of different compositions and average bubble sizes, whose characteristics are specified in Section III.

IV.1 AOK-PEO-LOH foams

For the AOK-PEO-LOH foam (Fig. 2a and b), we observe a monotonous increase of G' with the frequency between 1 and 100 Hz and a softening of the foam with increasing bubble diameter. In this frequency range, the loss modulus increases following a power law close to $G'' \propto f^{1/2}$ and it is almost independent of the bubble size. A qualitatively similar behavior has previously been reported for Gillette foam that also has a large interfacial rigidity.¹⁵ The results for AOK-PEO-LOH foam can be described by eqn (2) with $\eta_\infty = 0$ as shown in Fig. 2. The parameters G_o and f_c can be fitted to each dataset (G' , G'') obtained for the different bubble diameters d , by minimizing the least square differences with 95% confidence interval. We obtain: $G_o \cong 0.012/d$ (with G_o in Pa and d in m), which is within 10% the relationship expected according to eqn (1) with $d_{32}/d = 1.4$ for this foam structure (*cf.* Section III.4). The variations of the characteristic frequency are given by: $f_c \cong G_o^2/(A + BG_o^2)$ with $A \cong 1400 \pm 300 \text{ Pa}^2 \text{ s}$ and $B \cong 0.11 \pm 0.05 \text{ s}$. This dependence is very similar to that found previously for Gillette foam.

IV.2 SLES-CAPB-LOH foams

For the SLES-CAPB-LOH foams, we observe in Fig. 3 large increases of both G' and G'' with frequency that are qualitatively

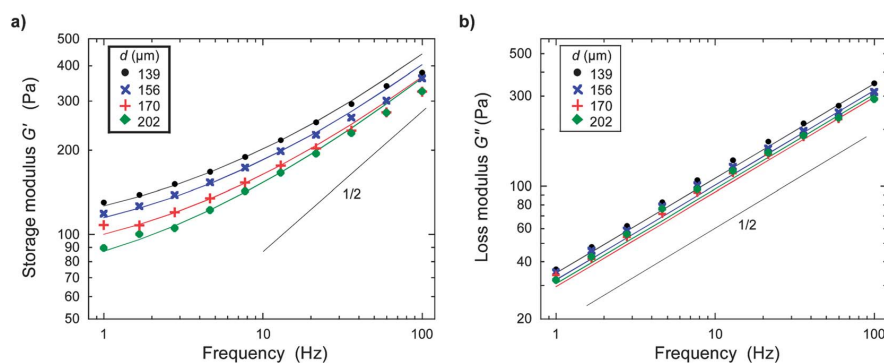


Fig. 2 Variations of the storage (a) and loss (b) moduli with frequency for AOK-PEO-LOH foams of different average bubble diameters as indicated. The continuous lines correspond to fits of eqn (2) for each bubble size, with $\eta_\infty = 0$. The straight lines have slope $1/2$.

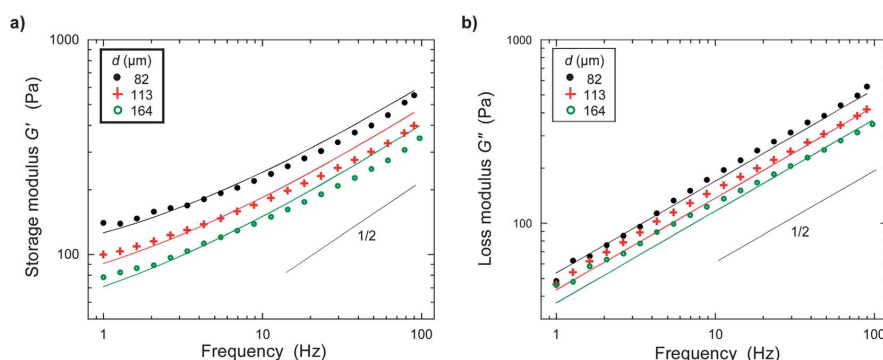


Fig. 3 Variations of the storage (a) and loss (b) moduli with frequency for SLES-CAPB-LOH foams and 60 wt% glycerol concentration with different average bubble diameters as indicated. The continuous curves correspond to the best fit to eqn (2) for each bubble size, with $\eta_\infty = 0$. The straight lines have slope $1/2$.

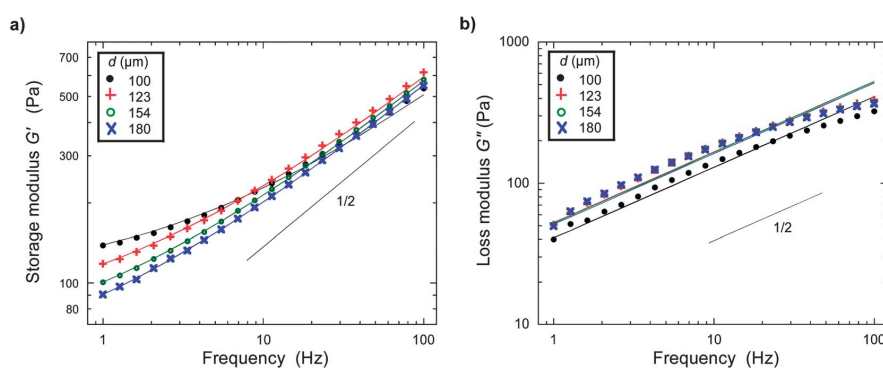


Fig. 4 Variations of the storage (a) and loss (b) moduli with frequency for SLES-CAPB-MAC foams with 60 wt% glycerol concentration and for different bubble sizes as indicated. The continuous lines correspond to the best fit of eqn (2) for each bubble size, with $\eta_\infty = 0$. The straight lines have slope $1/2$.

similar to those observed for the AOK-PEO-LOH foam. However, the variations of G' and G'' cannot be satisfactorily described by eqn (2) in the entire range of frequency and for each bubble size. Deviations at large frequency for G' (and at low frequencies for G'') are obtained. Above 10 Hz, the trend is a variation $G'' \propto f^\Delta$ with $\Delta < 1/2$. These deviations increase markedly as d increases. Similar data are obtained with other bubble sizes within this diameter range, and with different glycerol contents 30 wt%, 40 wt% or 60 wt%.

IV.3 SLES-CAPB-MAC foams

We now consider the third family of foams constituted of SLES-CAPB-MAC solutions and different glycerol concentrations. Among the foams studied here, these exhibit the most rigid interfaces with the largest E' and E'' values (cf. Table 1). As shown in Fig. 4 for 60 wt%, G'' tends to level-off for frequencies above about 20–30 Hz. Therefore a set of (G' , G'') data for a given bubble size cannot be described by eqn (2) even with $\eta_\infty = 0$. The fitted curves reproduce the variations of $G'(f)$, but not those of $G''(f)$ and the fitted values of the static elasticity G_0 are not compatible with those expected according to eqn (1) and the

foam characteristics. Similar results are obtained for the other foaming solution with 40 wt% glycerol.

IV.4 Summary of the influence of the interfacial rigidity

Our systematic study of foams with rigid liquid–gas interfaces of gradually increasing dilatational surface modulus $|E^*|$ (cf. Table 1) shows that the variations of $G^*(f)$ are not always compatible with the prediction of the weak planes model given by eqn (2). For the foam that has the smallest interfacial rigidity (AOK-PEO-LOH), the variations $G^*(f)$ can be described by eqn (2) as previously found for Gillette foam.¹⁵ The variations of the fitted parameters G_0 and f_c with bubble size are also similar to those of the Gillette case. However, for the other foams with larger interfacial rigidity (SLES-CAPB-LOH and SLES-CAPB-MAC), the variations $G^*(f)$ cannot be described by eqn (2). The most striking discrepancies are the deviations of $G''(f)$ in the upper range of frequencies where $G'' \propto f^\Delta$ with $\Delta < 1/2$. This effect that has, to our knowledge, not been reported previously becomes more pronounced as the interfacial rigidity $|E^*|$ increases.

V Discussion

V.1 Viscoelastic loss factor

To get more insight into the characteristic frequency scale that governs the relaxations and to test the influence of the bubble size and of the bulk liquid viscosity, we study the variations of the loss factor G''/G' with frequency. We also test our G''/G' data against the theoretical predictions of the weak planes model, which assigns the anomalous frequency dependence of the modulus to the topological disorder (cf. Section II). Fitting this model to experimental data by adjusting only one parameter (the frequency scale) instead of two (the frequency and modulus scales, cf. Section IV) provides a much more selective validation test. According to the weak planes model,¹⁸ assuming $\eta_\infty = 0$ as suggested by our data, the loss factor is predicted to depend on a single free parameter f_c :

$$\frac{G''(f)}{G'(f)} = \frac{\sqrt{f/(2f_c)}}{1 + \sqrt{f/(2f_c)}} \quad (6)$$

In the high frequency limit, G''/G' tends towards 1, whereas for $f \ll 2f_c$, the loss factor increases with frequency as $G''/G' \approx \sqrt{f/(2f_c)}$. Thus, data obtained for a given foam composition and different bubble sizes should collapse on a master curve that can be constructed by applying a factor to the frequency scale.

AOK-PEO-LOH FOAM. Fig. 5a shows the loss factors obtained for the AOK-PEO-LOH foam and different bubble sizes. At high frequency (close to 100 Hz), G''/G' tends toward 1 whereas at low frequency, its variations are compatible with a power law $G''/G' \propto f^{1/2}$ as predicted by the weak plane model (eqn (6)). Besides, we note that the loss factor G''/G' shifts toward smaller frequencies as bubble size increases, which means that relaxations slow down. This prompts us to test whether a frequency scale factor can be empirically determined so that the data obtained with different bubble sizes collapse onto a master curve. We choose a reference dataset corresponding to a given bubble diameter, denoted as d_{ref} . Then, for each of the other bubble sizes, we determine the dimensionless scaling factor, denoted as Ω , that needs to be applied to the

frequency scale for the G''/G' data to superpose on the reference one. Therefore $\Omega(d_{\text{ref}}) = 1$ and Ω increases with d . For the AOK-PEO-LOH foam, Fig. 5b shows that the G''/G' data versus the scaled frequency $f\Omega$ collapse indeed remarkably well onto a master curve. The equation of the master curve is thus given by eqn (6) with f replaced by $f\Omega$. By fitting the characteristic frequency f_c to the master curve, one obtains: $f_c = 2.3 \pm 0.1$ Hz which is consistent within a 95% level of confidence with the value found when fitting the complex modulus $G^*(f)$ for $d_{\text{ref}} = 139 \mu\text{m}$ directly to eqn (2). The variations of Ω with d are displayed in Fig. 8 and will be discussed in Section V.2.

SLES-CAPB-LOH FOAMS. Fig. 6a shows the loss factor versus frequency for the SLES-CAPB-LOH foam and the 60 wt% glycerol concentration. As for the AOK-PEO-LOH foam, relaxation slows down with increasing bubble size, as indicated by the shift of G''/G' toward smaller frequencies. We determine the scaling factor Ω as described above, with the reference bubble size $d_{\text{ref}} = 132 \mu\text{m}$. As shown in Fig. 6b, the data remarkably collapse onto a master curve over the whole range of frequencies and bubble sizes. The variations of Ω with d are represented in Fig. 8. In contrast to the AOK-PEO-LOH system, the master curve G''/G' versus $f\Omega$ does not fit the prediction of the weak planes model (eqn (6)).

We now study the effect of the bulk liquid viscosity as the amount of glycerol in the SLES-CAPB-LOH foams is varied. Similar master curves are obtained for each concentration 30 wt%, 40 wt% and 60 wt% (cf. Fig. 7a). For each of them, the frequency scaling factor Ω is determined with the same reference size ($d_{\text{ref}} = 132 \mu\text{m}$). The variations of Ω with d are represented in Fig. 8 for all of these foams. We see that all the data remarkably fall on a common curve, which implies that Ω is independent of the foaming liquid viscosity η . As illustrated by the fit shown in Fig. 8, its dependence on d turns out to be quadratic $\Omega(d) = (d/d_{\text{ref}})^2$. Inspection of Fig. 7a then shows that, for a given bubble size, the master curves are shifted toward lower frequencies as an effect of the increase of the viscosity η . In order to test if a change of η results in a mere rescaling of frequencies, we now check whether the master curves can be collapsed by multiplying $f\Omega(d)$ by a new scaling factor depending on η only that we call $H(\eta)$. As seen in Fig. 7b, such is indeed the case. Moreover $H(\eta)$ increases

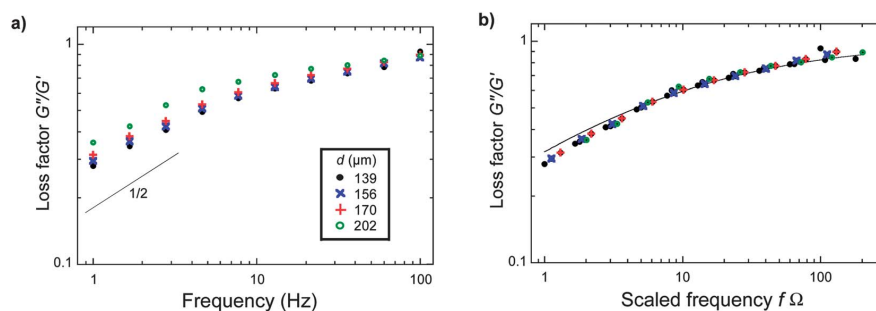


Fig. 5 (a) Loss factor versus frequency for AOK-PEO-LOH foams of different bubble sizes d . Same data as in Fig. 2. (b) Loss factor versus scaled frequency $f\Omega$. The dimensionless factor Ω is determined such that the data superpose to those for $d_{\text{ref}} = 139 \mu\text{m}$ which is chosen as the reference. Same bubble diameters as in (a). The continuous curve corresponds to the loss factor predicted by the weak plane model eqn (6) with the fitted parameter $f_c = 2.3$ Hz.

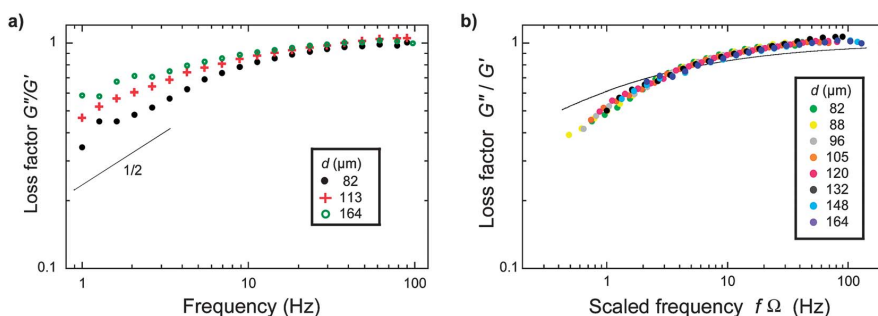


Fig. 6 (a) Loss factor versus frequency for SLES-CAPB-LOH foams with 60 wt% glycerol concentration, for different bubble sizes d . Same data as in Fig. 3. (b) Loss factor versus scaled frequency $f\Omega$ (determined with $d_{ref} = 132 \mu\text{m}$). The continuous line illustrates the best fit to the loss factor eqn (6) with the fitted frequency $f_c = 0.2$ Hz.

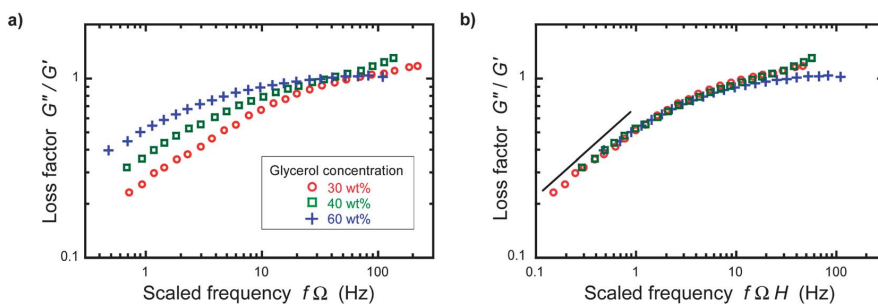


Fig. 7 (a) SLES-CAPB-LOH foams: variations of the loss factor with the scaled frequency for the same reference bubble size ($d_{ref} = 133 \mu\text{m}$) but different bulk viscosities η corresponding to the indicated glycerol concentrations. Each dataset is obtained by applying the frequency scaling $\Omega(d)$. d varies between 80 μm and 200 μm . Statistical error bars are of the size of the symbols or smaller. (b) Same data represented versus the frequency rescaled by the factor $H(\eta)$ depending on the bulk viscosity η . The foam with 60 wt% glycerol is arbitrarily chosen as the reference ($H = 1$ for $\eta_{ref} = 10.5$ mPa s). The straight line has slope $1/2$ and is a guide to the eye.

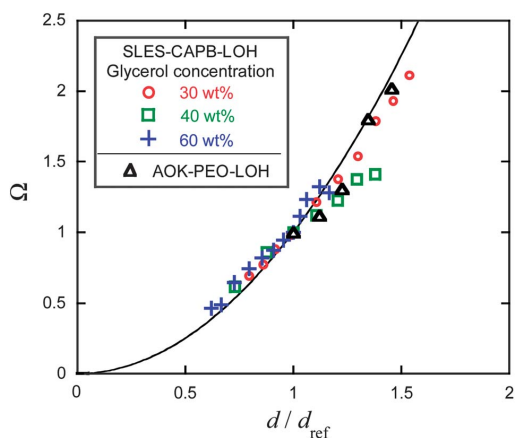


Fig. 8 Variations of the frequency scaling factor Ω with the average bubble diameter d normalized by the reference diameter d_{ref} for four different foams. $d_{ref} = 139 \mu\text{m}$ for the AOK-PEO-LOH foam (as in Fig. 5) and $d_{ref} = 133 \mu\text{m}$ for the SLES-CAPB-LOH foams and the different glycerol concentrations (as in Fig. 7). The continuous line represents the parabolic law: $\Omega = (d/d_{ref})^2$.

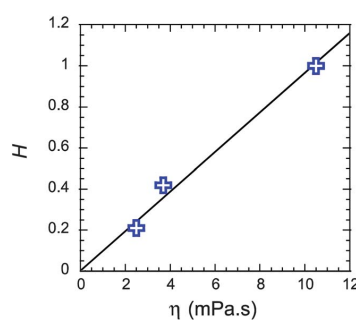


Fig. 9 Frequency scaling factor H versus bulk viscosity of the foaming solution η for the SLES-CAPB-LOH foams. The reference corresponds to 60 wt% glycerol concentration. The factors H are those used for determining the master curve in Fig. 7b. Straight line: $H = \eta/\eta_{ref}$.

linearly with η (cf. Fig. 9). Thus for these SLES-CAPB-LOH foams, the effects of bubble size and liquid viscosity can be fully taken into account with the help of a frequency scaling factor which factorizes as follows:

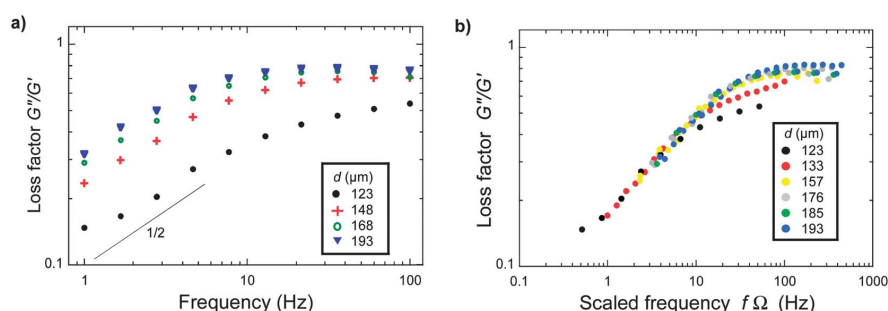


Fig. 10 (a) Loss factor versus frequency for SLES-CAPB-MAC foams with 40 wt% glycerol concentration, for different bubble sizes as indicated. (b) Loss factor versus scaled frequency $f\Omega$ with $d_{\text{ref}} = 133 \mu\text{m}$.

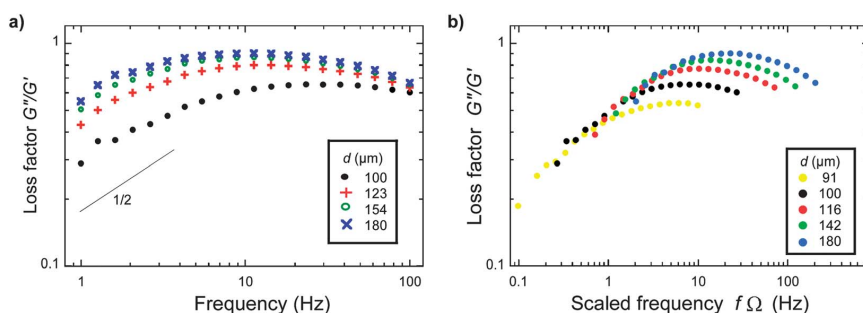


Fig. 11 (a) Loss factor versus frequency for SLES-CAPB-MAC foams with 60 wt% glycerol, for different bubble sizes as indicated. Same data as in Fig. 4. (b) Loss factor versus scaled frequency $f\Omega$ with $d_{\text{ref}} = 133 \mu\text{m}$.

$$\tilde{\Omega}(d, \eta) = \Omega(d)H(\eta) = \frac{\eta}{\eta_{\text{ref}}} \left(\frac{d}{d_{\text{ref}}} \right)^2 \quad (7)$$

We note that this result is robust with respect to the particular choice of the average bubble size (either d or d_{32}) since in our foams $d \propto d_{32}$ (cf. Section III.4).

SLES-CAPB-MAC FOAMS. Fig. 10 and 11 show the variations of the loss factor with frequency for SLES-CAPB-MAC foams and two different glycerol concentrations. We recall that these foams exhibit the highest interfacial rigidity $|E^*|$ among those we have studied (cf. Table 1). For 40 wt%, we observe an increase of G''/G' that may be compatible with a power law $f^{1/2}$, but only over a very limited frequency range (cf. Fig. 10a). As shown in Fig. 10b, a collapse of the data after size scaling as above can be achieved only for this low range of frequencies. Above about 10 Hz, G''/G' levels off and remains well below one, which is not compatible with the weak planes model (eqn (6)). For 60 wt% glycerol concentration, these trends get even more pronounced. The loss factor goes through a maximum whose value increases with bubble size, at a frequency which decreases as d grows (cf. Fig. 11a). Thus relaxation slows down with increasing bubble size. Moreover, for a given bubble size, the maximum of G''/G' is reached at a smaller frequency for 60 wt% than for 40 wt% indicating a slowing down of the relaxations with increasing bulk viscosity. However, as in the case of 40 wt%

it is not possible to superpose the data onto a master curve by a frequency scaling factor (cf. Fig. 11b).

To summarize, all our data reveal two common trends: the relaxations slow down with increasing bubble size (consistently with ref. 15) and bulk viscosity of the foaming solution. However there are qualitative differences among the investigated foams, depending on their interfacial rigidity. For the AOK-PEO-LOH foam only, the loss factor is compatible with the prediction of the weak planes model (eqn (6)) and the data can be collapsed onto a master curve by applying a bubble size dependent scaling factor $\Omega(d)$ to the frequency. For the SLES-CAPB-LOH foams, the loss factor is not compatible with the weak planes model. The data follow a master curve when the frequency is scaled by a factor $\Omega(d)H(\eta)$ as described by eqn (7). For the SLES-CAPB-MAC foams, which have the highest interfacial rigidity, no master curve can be obtained. This means that there is more than one characteristic frequency of the viscoelastic response. A second frequency scale is set by the maximum of the loss factor which depends on interfacial rigidity.

V.2 Bulk shear flow in the films

The master curves (Fig. 5b, 6b and 7) show that the relaxation frequency spectrum is governed by a characteristic frequency that scales as $\tilde{\Omega}(d, \eta)$ given by eqn (7). As recalled in Section II, a

shear deformation applied to a foam with rigid interfaces induces tangential relative bubble motions and shear flow in the films. The effective foam viscosity is given by eqn (3). The energy dissipated per unit volume due to surface friction scales with the specific surface area. Thus for a polydisperse foam, the average bubble size d in the second term of eqn (3) should be replaced by the Sauter mean diameter d_{32} . However, for the strain concentration factor d/δ in the first term of eqn (3), it is not obvious which average should be used in the polydisperse case. In this context it is very important that all the samples used in our study have the same bubble size distribution (*cf.* Section III.4). Therefore all averages (Sauter, arithmetic or any other) differ by a constant factor that is the same for all our samples. This allows us to disentangle the impact of polydispersity and interfacial rheology on our scaling analysis of viscoelastic foam response and to express all scalings in terms of the arithmetic mean diameter d . However, we note that the question which bubble size averages are most suitable in eqn (3) is an important perspective for further work.

Foam elasticity may be due to surface tension (eqn (1)) or interfacial elasticity (eqn (5)). In both cases, the storage modulus will scale like the specific surface area $\propto 1/d_{32}$ for a polydisperse foam. The factor Ω should thus depend on bubble size, liquid viscosity and surface viscosity κ . Since in our case $d \propto d_{32}$, Ω can be equivalently expressed in terms of d :

$$\Omega = \frac{\eta d^2 / \delta + \kappa}{\eta d_{\text{ref}}^2 / \delta + \kappa} \quad (8)$$

The film thickness δ is set by the equilibrium between the disjoining pressure and the capillary pressure, which depends in turn on the bubble size at fixed gas volume fraction. However, since the derivative of the disjoining pressure with δ is very large, we expect that δ remains constant, of the order of 20–50 nm in the investigated range of d . Thus for a given foaming solution in which η and κ are fixed, Ω should vary quadratically with the bubble size. If the contribution due to the surface dilatational viscosity κ is negligible, we expect:

$$\Omega = (d/d_{\text{ref}})^2 \quad (9)$$

Such a dependence is indeed in agreement with the results shown in Fig. 8, and with previous results obtained for Gillette foam that also has rigid interfaces.¹⁵ Remarkably, all these foams with different bulk and surface viscosities have the same variations $\Omega(d)$. This would not be the case if the contribution of κ were significant. Moreover, if the interfaces were mobile one would expect $\Omega = d/d_{\text{ref}}$, according to eqn (4). This scaling that has indeed been observed for foams with mobile interfaces¹⁵ is not compatible with our data. A linear fit to the data shown in Fig. 8 would yield an unphysical negative intercept with the Ω axis.

By definition, the factor H must scale as the ratio of the foam viscosity (given by eqn (3)) to some elastic modulus, normalized by the same ratio for the reference foam. Thus H must be given by $T_{\text{ref}}\eta/(T\eta_{\text{ref}})$ or $E_{\infty, \text{ref}}\eta/(E_{\infty}\eta_{\text{ref}})$ if the elasticity is governed respectively by surface tension or limiting surface elasticity. T_{ref} and $E_{\infty, \text{ref}}$ are the surface tension and limiting elasticity of the reference foaming solution. The SLES-CAPB-LOH foams have

almost the same surface tension independently of the amount of glycerol (*cf.* Table 1). Therefore, the linear variation of H with η shown in Fig. 9 is compatible with the scaling with surface tension. We cannot perform the same analysis for E_{∞} since it cannot be inferred from measurements of E^* at frequencies below 1 Hz.

Finally, let us estimate the frequency of the relaxation driven by surface tension and hindered by bulk shear flow in the contact films, following the scaling approach of Buzza *et al.*¹⁰ We assume that, for a bubble of diameter d , the local shear rate amplitude is increased by a factor d/δ compared to the applied macroscopic shear rate amplitude $\dot{\gamma}$. The volume of a film is $\approx \delta d_c^2$ where the diameter of the film d_c depends on d and ϕ . Thus the energy dissipated per unit time and volume in the foam is $\approx \eta(d/\delta)^2 \dot{\gamma}^2 (\delta d_c^2)/d^3$. This yields the scaling of the effective viscosity with bubble and film diameters: $\eta_b \approx \eta d_c^2/(\delta d)$. If the dependence of d_c on the gas volume fraction is omitted and the surface viscosity κ is neglected, this relation is similar to eqn (3). A simulation using Surface Evolver³⁵ shows that for a monodisperse foam with an f.c.c. structure, $d_c \cong 0.36 d$ for $\phi = 93\%$ as in this study. If we assume that the elasticity is given by the static modulus G_o (eqn (1)), we can estimate a relaxation frequency:

$$f_o = G_o/(2\pi\eta_b) \approx \alpha(\phi)T\delta/(\eta d^2) \quad (10)$$

where $\alpha(\phi)$ is a prefactor depending on the gas volume fraction and is of the order of 0.2 at $\phi = 93\%$. For the SLES-CAPB-LOH foam with 60 wt% glycerol and $d_{\text{ref}} = 133 \mu\text{m}$, assuming $\delta = 20\text{--}50 \text{ nm}$, we can estimate the relaxation frequency f_o of the order of 1 Hz, which is indeed in the range investigated here. However this estimate is likely to be oversimplified, as it cannot explain the observed frequency dependence of G^* .

A criterion for the transition between rigid and mobile interfacial behaviors in the context of linear viscoelasticity can be derived using the following scaling argument. A contact film with rigid interfaces subjected to oscillatory shear must resist the viscous stress $\sigma_v \propto \eta(d/\delta)\dot{\gamma}f$, where $\dot{\gamma}$ is the applied shear strain amplitude.¹⁰ In contrast, a film with mobile interfaces resists dilation owing to its surface elasticity E_{∞} . The surface tension variation along a sheared film is of the order of $E_{\infty}\gamma$,¹⁰ yielding a Marangoni stress $\sigma_E \propto E_{\infty}\gamma/d$. A rigid behavior is expected to dominate if $\sigma_E \gg \sigma_v$ and it should be observed for frequencies below f_E such that:

$$f_E \propto E_{\infty}\delta/(\eta d^2) \quad (11)$$

Since for rigid interfaces we have $E_{\infty} \gg T$, we expect according to eqn (10) and (11) that $f_o \ll f_E$, as required for a relaxation based on shear flow in the films. In contrast, for mobile interfaces we usually have $E_{\infty} \ll T$ (see ref. 6) and this mechanism should not occur. This is consistent with our previous observations of foam relaxations with mobile interfaces.¹⁵

V.3 Interfacial relaxations

Another possible relaxation mechanism may arise from the dilation or compression of the interfaces. The resulting surface

tension variations are relaxed as surfactant transport reestablishes the equilibrium surfactant concentration at the interface. Such transport can be controlled by diffusion from the bulk and/or adsorption at the interfaces, which sets the characteristic time scale of surface relaxation. If the exchange is dominated by the diffusion process, the dilatational surface modulus E^* strongly varies with the oscillation frequency. For a submicellar solution, it is described by the Lucassen–van den Tempel model:^{36,37}

$$E^* = E_\infty \frac{1 + \sqrt{if_{\max}/f}}{1 + \sqrt{2f_{\max}/f + f_{\max}/f}} \quad (12)$$

with the characteristic frequency f_{\max} defined as $f_{\max} = (D/2\pi)(dc/d\Gamma)^2$. c is the bulk surfactant concentration, Γ the surface surfactant concentration, and D the diffusion coefficient of a surfactant molecule in the foaming solution. As the frequency increases, E' goes through a maximum for $f = f_{\max}$, which can typically range between 1 Hz and a few hundred Hertz depending on the nature and concentration of the surfactant (see for instance ref. 38). In the limit of high frequency ($f \gg f_{\max}$), E^* tends towards the limiting elasticity ($E' = E_\infty$ and $E'' = 0$). Conversely, at low frequency, surfactants have time to diffuse from the bulk, yielding a viscoelastic response of the interface with:

$$E^* \cong E_\infty \sqrt{if/f_{\max}} \quad (13)$$

Although the surface elasticity of our foaming solutions is likely to be driven by LOH (or MAC) adsorption–desorption,⁹ so that the model (eqn (12)) may not strictly apply here, we expect that surfactant exchanges are driven by bulk diffusion and thus, $f_{\max}^{-1} \propto \eta$. This is reminiscent of the variation of the characteristic relaxation time with viscosity ($H \propto \eta$) that we observe for foams (cf. Fig. 9).

If we assume that the complex modulus G^* arises from both the surface tension (dominating G^* at low frequency) and the elasticity of the interfaces, we can use eqn (1) and (5) to write the following simple scaling, omitting dimensionless prefactors:

$$G^* \approx \frac{T}{d_{32}} + \frac{E_\infty}{d_{32}} \quad (14)$$

We recall that for our samples $d_{32} \propto d$. In the limit $f \ll f_{\max}$, the surface modulus is given by eqn (13), and the modulus G^* should be given by:

$$G^* \approx \frac{T}{d} + \frac{E_\infty}{d} \sqrt{if/f_{\max}} \quad (15)$$

The frequency dependence (if)^{1/2} in eqn (15) is in qualitative agreement with our experimental results for AOK-PEO-LOH foams. However, the loss factor G''/G' should be independent of the bubble size. This feature is incompatible with the slowing down observed with increasing bubble size. If the interfacial relaxation is controlled not only by bulk diffusion but also by surface diffusion or adsorption–desorption barriers to the interface, E^* may also depend on the surface diffusion coefficient or the adsorption/desorption rate.³⁹ However the functional form of E^* with frequency should be the same as in eqn (12) and G''/G' would still be independent of d . Thus the

dependence of the loss factor on bubble size argues against the simple correlation between the interfacial elasticity E^* and the bulk shear modulus G^* described by eqn (14).

VI Conclusions

We generate foams of the same liquid volume fraction and the same bubble size distribution, but different surfactant mixture solutions. By adding either dodecanol or myristic acid as co-surfactants, we tune the surface dilatational modulus in the range of moderate to high interfacial rigidity. The complex shear modulus G^* of these foams is measured as a function of frequency, bubble size and liquid viscosity. For moderate interfacial rigidity, the dependency of the loss factor G''/G' on the bubble size and viscosity can be reduced to a frequency scaling factor $\Omega \sim \eta d^2$. This is in agreement with a relaxation mechanism where viscous resistance is due to the bulk shear flow in the thin liquid films separating neighboring bubbles. The corresponding relaxation frequency is of the order of magnitude required to explain the observed macroscopic viscoelastic response. For high interfacial rigidity, the impact of bubble size and viscosity on G^* is no longer captured by a single frequency scaling factor. Only in one of the three investigated surfactant systems we find scaling properties of G^* compatible with the weak planes model. The observed impact of interfacial rigidity demonstrates that the relaxation frequency spectrum of foams cannot be explained as a generic consequence of structural disorder.

Disentangling the respective impacts of interfacial and structural relaxations on foam viscoelasticity will require more information about the interfacial rheology of the films in the relevant frequency range. The film thickness also matters, since it limits the depth of the surfactant reservoir coupled to the interface. Films of thicknesses comparable to those in 3D foams should be probed. However, such measurements cannot be performed with commercially available interfacial rheometers. Finally, the effect of liquid content will be worthwhile to investigate since collective relaxations may arise in the vicinity of the jamming transition. This opens challenging perspectives for further theoretical and experimental work.

VII Annex: low inertia rheometer

The rheometer is constituted of two horizontal parallel plates (width $l = 100$ mm, length $L = 70$ mm) separated by a gap of width w . The upper plate undergoes an imposed sinusoidal horizontal translation. Its amplitude A and its frequency f are measured using a LVDT transducer connected to a Lock in amplifier (EGG 7220). The lower plate is held in a fixed position by a stiff force piezoelectric transducer (Kistler 5011). It measures the force necessary to inhibit horizontal motion, and this signal is detected by a second Lock-in amplifier (EGG 7220), whose phase reference is provided by the displacement signal. To determine the complex shear modulus G^* at high frequencies, inertial forces in the sample must be taken into account. In their presence, the strain is not homogeneous, but it propagates

in the sample like a transverse acoustic wave. We analyze this effect using a method inspired by Bohme and Stenger.⁴⁰

Let us call z an axis perpendicular to the plates, with $z = 0$ on the fixed plate and $z = w$ at the oscillating plate. The displacement $X^*(z, t) = X_0^*(z)e^{i2\pi ft}$ induced by the propagation of a transverse wave in a material of complex shear modulus G^* and density ρ_f is described by the wave equation:

$$\rho_f \frac{\partial^2 X^*(z, t)}{\partial t^2} = G^* \frac{\partial^2 X^*(z, t)}{\partial z^2} \quad (16)$$

The complex wave vector k^* is given by:

$$k^* = 2\pi f \sqrt{\frac{\rho_f}{G^*}} \quad (17)$$

In our experiments, foams typically have $\rho_f = 70 \text{ kg m}^{-3}$, $G' = 500 \text{ Pa}$ and $G'' = 500 \text{ Pa}$ at 100 Hz. Therefore we have $|k^*|^{-1} \cong 5 \text{ mm}$ which is of the same order of magnitude as the gap width. This means that the strain in the sample is not homogeneous. It must be determined from the stationary solution $X_0^*(z)$ of eqn (16) satisfying the boundary conditions $\text{Re}[X_0^*(0)] = 0$ and $\text{Re}[X_0^*(w)] = A$:

$$X_0^*(z) = A \frac{\exp(ik^*z) - \exp(-ik^*z)}{\exp(ik^*w) - \exp(-ik^*w)} \quad (18)$$

We deduce from eqn (18) the strain amplitude in the immediate neighbourhood of the fixed plate:

$$\gamma^* \equiv \left(\frac{\partial X_0^*}{\partial z} \right)_{z=0} = \frac{2ik^*A}{\exp(ik^*w) - \exp(-ik^*w)} \quad (19)$$

The strain in the sample, given by $\gamma = \text{Re}[\gamma^*]$, is different from the ‘‘apparent’’ strain amplitude $\gamma_{\text{app}} = A/w$. Note that γ_{app} is a real quantity, because the displacement signal is chosen as a phase reference in our experiments. From the displacement and force measurement, we deduce the strain γ_{app} , the shear stress at the fixed plate $\sigma(t) = \text{Re}[\sigma_0^* e^{i\omega t}]$ and the apparent shear modulus of the sample:

$$G_{\text{app}}^* = \frac{\sigma_0^*}{\gamma_{\text{app}}} \quad (20)$$

Moreover, since the response is linear, we have: $\sigma_0^* = G^* \gamma^*$. Thus, using eqn (19) and (20), we obtain a relationship between G_{app}^* and the shear modulus G^* of the foam. We recall that k^* is a function of G^* (eqn (17)):

$$G_{\text{app}}^* = \frac{2i\omega k^* G^*}{\exp(ik^*w) - \exp(-ik^*w)} \quad (21)$$

Using the known values ρ_f , w , f and the measured G_{app}^* , we solve eqn (21) numerically to determine G^* .

In our sliding-plate geometry, the sample surfaces normal to the shear direction are in contact with air and must be free of stress. Therefore, simple shear strain is expected only at some distance from the boundary, which is of the order of the gap width.⁴¹ Thus the shear modulus deduced from the ratio of the tangential force to the total plate surface underestimates the true modulus by a factor $\approx (1 - 2w/l)$, which is close to 0.9 in our geometry.

We have tested the rheometer, between 1 Hz and 100 Hz, by measuring the complex modulus of Newtonian liquids such as glycerol and honey: we have found a storage modulus G' equal to zero within experimental resolution and a loss modulus G'' increasing linearly with the frequency as expected. The viscosity deduced from G'' was equal to that measured independently using a commercial rheometer (Bohlin CVOR150).

Acknowledgements

We thank C. Caroli, M. Goldmann, D. Langevin, O. Pitois and C. Monteux for stimulating discussions, H. Sizon for help in setting up the experiment, and S. Le Tirilly for help with dilatational surface elasticity measurements. This work was supported by the European Space Agency (contract no. MAP AO 99-108) and the French Space Agency (agreement CNES/CNRS no. 103954).

References

- 1 I. Cantat, S. Cohen-Addad, F. Elias, F. Graner, R. Höhler, O. Pitois, F. Rouyer and A. Saint-Jalmes, *Les Mousses, Structure et Dynamique*, Paris, Belin, 2010.
- 2 D. Weaire and S. Hutzler, *The Physics of Foams*, Clarendon Press, Oxford, 1999.
- 3 R. Höhler and S. Cohen-Addad, *J. Phys.: Condens. Matter*, 2005, **17**, R1041–R1069.
- 4 D. A. Edwards, H. Brenner and D. T. Wasan, *Interfacial Transport Processes and Rheology*, Butterworth-Heinemann, Stoneham, 1991.
- 5 L. M. C. Sagis, *Rev. Mod. Phys.*, 2011, **83**, 1367–1403.
- 6 N. D. Denkov, S. Tcholakova, K. Golemanov, K. P. Ananthpadmanabhan and A. Lips, *Soft Matter*, 2009, **5**, 3389–3408.
- 7 N. F. Djabbarah and D. T. Wasan, *Chem. Eng. Sci.*, 1982, **37**, 175–184.
- 8 A. G. Brown, W. C. Thuman and J. W. McBain, *J. Colloid Sci.*, 1953, **8**, 491–507.
- 9 K. D. Wantke, H. Fruhner and J. Ortegren, *Colloids Surf., A*, 2003, **221**, 185–195.
- 10 D. M. A. Buzza, C.-Y. D. Lu and M. E. Cates, *J. Phys. II*, 1995, **5**, 37–52.
- 11 A. M. Kraynik and D. Reinelt, *J. Fluid Mech.*, 1990, **215**, 431–455.
- 12 M. Durand and H. A. Stone, *Phys. Rev. Lett.*, 2006, **97**, 226101.
- 13 A.-L. Biance, S. Cohen-Addad and R. Höhler, *Soft Matter*, 2009, **5**, 4672–4679.
- 14 M. Le Merrer, S. Cohen-Addad and R. Höhler, *Phys. Rev. Lett.*, 2012, **108**, 188301.
- 15 K. Krishan, A. Helal, R. Höhler and S. Cohen-Addad, *Phys. Rev. E: Stat., Nonlinear, Soft Matter Phys.*, 2010, **82**, 011405.
- 16 S. Cohen-Addad, H. Hoballah and R. Höhler, *Phys. Rev. E: Stat. Phys., Plasmas, Fluids, Relat. Interdiscip. Top.*, 1998, **57**, 6897–6901.
- 17 A. D. Gopal and D. J. Durian, *Phys. Rev. Lett.*, 2003, **91**, 188303–188304.

4.2 Article : The coupling between viscoelastic relaxations in 3D foams and interfacial rheology

- 18 A. J. Liu, S. Ramaswamy, T. G. Mason, H. Gang and D. A. Weitz, *Phys. Rev. Lett.*, 1996, **76**, 3017–3020.
- 19 P. Hébraud, F. Lequeux and J.-F. Paliarne, *Langmuir*, 2000, **16**, 8296–8299.
- 20 C. Derec, A. Ajdari, G. Ducouret and F. Lequeux, *Phys. Rev. E: Stat., Nonlinear, Soft Matter Phys.*, 2003, **67**, 061403.
- 21 M. Cloitre., Yielding, Flow, and Slip in Microgel Suspensions: From Microstructure to Macroscopic Rheology, in *Microgel Suspensions: Fundamentals and Applications*, ed. H. W. Alberto Fernandez-Nieves, J. Mattsson and D. A. Weitz, Wiley, 2011, pp. 285–311.
- 22 B. P. Tighe, *Phys. Rev. Lett.*, 2011, **107**, 158303.
- 23 S. Marze, R. M. Guillermic and A. Saint-Jalmes, *Soft Matter*, 2009, **5**, 1937–1946.
- 24 S. Cohen-Addad, R. Höhler and Y. Khidas, *Phys. Rev. Lett.*, 2004, **93**, 028302.
- 25 S. Vincent-Bonnieu, R. Höhler and S. Cohen-Addad, *Europhys. Lett.*, 2006, **74**, 533–539.
- 26 S. Besson, G. Debregeas, S. Cohen-Addad and R. Höhler, *Phys. Rev. Lett.*, 2008, **101**, 214504.
- 27 T. G. Mason, M.-D. Lacasse, G. S. Grest, D. Levine, J. Bibette and D. A. Weitz, *Phys. Rev. E: Stat. Phys., Plasmas, Fluids, Relat. Interdiscip. Top.*, 1997, **56**, 3150–3166.
- 28 F. Monti, *PhD Thesis: Microrhéologie de suspensions colloïdales non ergodiques: relaxations locales, dynamiques lentes et vieillissement*, Université Pierre et Marie Curie, Paris 6, 2010.
- 29 D. J. Durian, *Phys. Rev. E: Stat. Phys., Plasmas, Fluids, Relat. Interdiscip. Top.*, 1997, **55**, 1739–1751.
- 30 W. G. Ellenbroek, E. Somfai, M. van Hecke and W. van Saarloos, *Phys. Rev. Lett.*, 2006, **97**, 258001.
- 31 K. Golemanov, N. D. Denkov, S. Tcholakova, M. Vethamuthu and A. Lips, *Langmuir*, 2008, **24**, 9956–9961.
- 32 F. Rouyer, S. Cohen-Addad, M. Vignes-Adler and R. Höhler, *Phys. Rev. E: Stat., Nonlinear, Soft Matter Phys.*, 2003, **67**, 021405.
- 33 W. W. Mullins, *J. Appl. Phys.*, 1986, **59**, 1341–1349.
- 34 J. Lambert, R. Mokso, I. Cantat, P. Cloetens, J. A. Glazier, F. Graner and R. Delannay, *Phys. Rev. Lett.*, 2010, **104**, 248304.
- 35 K. Brakke, *Exp. Math.*, 1992, **1**, 141.
- 36 J. Lucassen and M. Van Den Tempel, *Chem. Eng. Sci.*, 1972, **27**, 1283–1291.
- 37 E. H. Lucassen-Reynders., *Anionic Surfactants. Surfactant Science Series*, ed. M. J. Schick and F. M. Fowkes, New York, Marcel Dekker, 1981, vol. 11.
- 38 C. Stubenrauch and R. Miller, *J. Phys. Chem. B*, 2004, **108**, 6412–6421.
- 39 F. Monroy, J. Giermanska Kahn and D. Langevin, *Colloids Surf., A*, 1998, **143**, 251–260.
- 40 G. Bohme and M. Stenger, *J. Rheol.*, 1990, **34**, 415–424.
- 41 C. Macosko, *Rheology, Principles, Measurements And Applications*, New York, Wiley-VCH, 1994.

4.3 Mousses et méthode expérimentale

4.3.1 Générateur à colonne poreuse

Les mousses sont fabriquées à l'aide d'un générateur à colonne poreuse [80] permettant de contrôler la fraction volumique de gaz et la taille des bulles. Ce générateur permet de fabriquer une grande quantité de mousse rapidement (environ 50 cm^3 par minute), ce qui est nécessaire pour remplir l'entrefer du rhéomètre en un délai négligeable devant le temps de vieillissement de la mousse.

La colonne est constituée d'un empilement compact de billes de verre, dont la taille est choisie en fonction de la taille des bulles désirée. La solution moussante et le gaz sont mélangés en tête de colonne, puis poussés à travers l'empilement de billes (cf. figure 4.1). Au cours de ce trajet, les grosses bulles se fragmentent en plus petites. Le débit de liquide et la pression de gaz sont ajustés de façon à contrôler la taille des bulles ainsi que la fraction volumique de gaz de la mousse produite (nous avons choisi $\Phi = 0.93 \pm 0.005$ pour toutes les mousses).

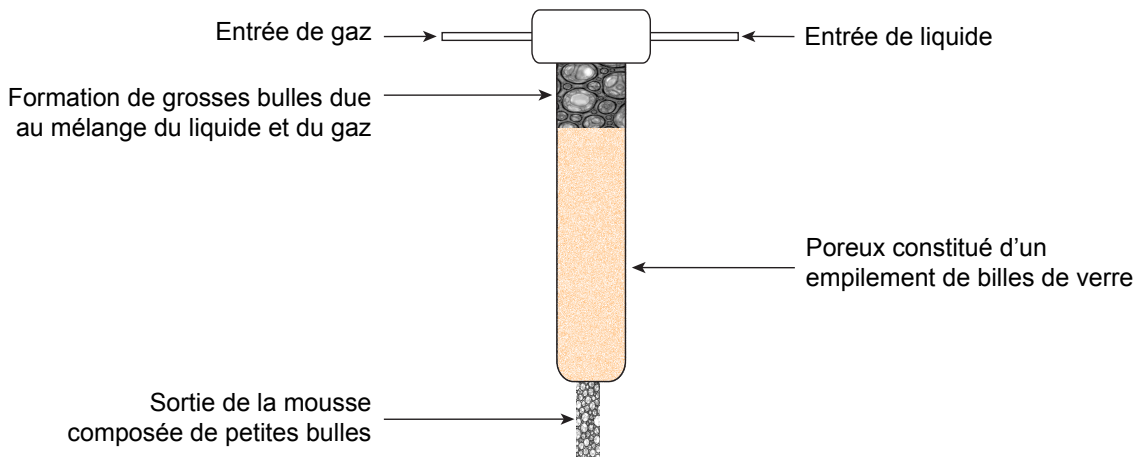


Figure 4.1 Schéma du générateur à colonne poreuse. Ses caractéristiques sont précisées dans le tableau 4.1.

4.3.2 Evolution temporelle de la structure des mousses

Nous avons vu dans le paragraphe 1.1.6 que les mousses vieillissent. Le mûrissement et le drainage ont pour conséquence de modifier la taille des bulles et la fraction volumique au sein de l'échantillon. Nous tirons profit de cette croissance

Tensioactifs	Glycérol (%)	$h_c \times d_c$ (cm × cm)	d_{bille} (μm)	m_{bille} (g)	P (bar)	D_{liq} (mm ³ .s ⁻¹)
AOK-LOH-POE	0	9 × 1	350-390	9	2.2	73
SLES-CAPB	60	13.5 × 2	540-580	57	2.4	138
SLES-CAPB-LOH	30	9 × 1	400-420	10	2.4	86
	40	9 × 1	400-420	10	2.6	53
	60	13.5 × 2	536-630	60	2.3	95
SLES-CAPB-MAC	40	13.5 × 2	790-800	61	1.35	132
	60	13.5 × 2	530-580	60	2.3	106

Tableau 4.1 *Caractéristiques du générateur à colonne poreuse et paramètres de fonctionnement. h_c et d_c sont la hauteur et le diamètre de la colonne, d_{bille} et m_{bille} sont le diamètre et la masse totale des billes de verre utilisées dans la colonne poreuse, P est la pression de diazote et D_{liq} est le débit de solution moussante.*

de taille de bulles afin d'étudier au cours d'une même expérience l'influence de la taille des bulles sur le module complexe de cisaillement. Le drainage tend à rendre la fraction volumique de gaz hétérogène au sein de l'échantillon. Cet artefact qui s'amplifie progressivement limite la durée de nos expériences. Nous présentons par la suite comment les effets du drainage et du mûrissement ont été évalués.

A la sortie du générateur à colonne poreuse, la mousse est placée dans une cellule constituée de deux plaques en verre séparées par des joints en caoutchouc de 5 mm d'épaisseur. La cellule est fixée horizontalement. Ainsi, la mousse dans cette cellule remplit un espace de géométrie et d'orientation comparable à l'entrefer de notre rhéomètre (cf. paragraphe 3.2.1). Pour évaluer les effets du drainage et du mûrissement sous ces conditions, des images des bulles en contact avec les plaques en verre supérieure et inférieure sont prises au cours du temps. Chaque image contient environ 200 bulles, leur diamètre est mesuré par traitement d'image à l'aide du logiciel ImageJ.

La probabilité de trouver une bulle de diamètre moyen d_i compris entre d et $d + \epsilon$ est :

$$\mathcal{P}(d_i) = \frac{N_i}{N} \quad (4.1)$$

où N_i est le nombre de bulles de cet ensemble et N le nombre total de bulles. Le diamètre moyen des bulles est différent selon la solution moussante utilisée et l'âge de la mousse. Pour pouvoir comparer les échantillons, les distributions de taille de bulles sont normées par le diamètre moyen. La densité de probabilité de trouver une bulle de diamètre normé d_i/d s'écrit :

$$\mathcal{P}\left(\frac{d_i}{d}\right) = \frac{N_i d}{N \epsilon} \quad (4.2)$$

A partir de ces expressions, nous avons étudié l'évolution de la structure de chaque mousse.

Croissance des bulles

Sous l'effet du mûrissement couplé au drainage, la différence de taille de bulles entre le bas et le haut de l'échantillon augmente. En effet, le mûrissement est d'autant plus rapide que la mousse est sèche, la taille moyenne des bulles au niveau de la paroi supérieure est plus grande que celle proche de la paroi inférieure. Pour que l'effet du drainage soit négligeable dans les mesures de rhéologie, nous avons limité leur durée afin que l'écart entre les diamètres moyens des bulles en haut et en bas de la cellule soit inférieur à 20 %. Cette valeur est largement inférieure à l'écart-type des mousses étudiées (cf. section III.4 du paragraphe 4.2).

Lorsque le mécanisme de vieillissement dominant est le mûrissement, la croissance des bulles devient statistiquement auto-similaire dans la limite des temps longs [26]. Sous ces conditions, la distribution des tailles de bulles normées par le diamètre moyen est indépendante du temps et des conditions initiales, le diamètre moyen des bulles augmente en suivant une loi parabolique [81] :

$$d = \sqrt{d_o^2 + Kt} \quad (4.3)$$

avec d_o le diamètre initial des bulles, K une constante et t l'âge de la mousse.

Le diamètre moyen des bulles est mesuré pour les couches de bulles respectivement en contact avec les plaques de verre inférieure et supérieure. A partir de ces données, l'évolution du diamètre moyen des bulles dans la mousse est obtenue comme représenté sur la figure 4.2 pour une solution moussante AOK-LOH-POE. Des variations similaires sont obtenues pour les autres solutions moussantes. Les lois de variation des diamètres de bulles sont résumées dans le tableau 4.2.

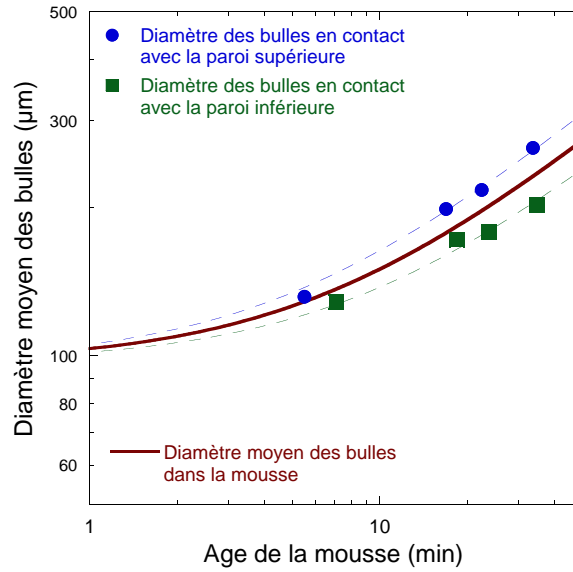


Figure 4.2 Evolution du diamètre moyen des bulles dans une mousse AOK-LOH-POE de fraction volumique en gaz $\Phi = 0.93$. La courbe continue a pour équation $d = \sqrt{99^2 + 1153t}$ avec d en micromètres et t l'âge de la mousse en minutes.

Solution moussante	Glycérol (%)	Diamètre moyen des bulles (μm)
AOK-LOH-POE	0	$\sqrt{99^2 \pm 1153t}$
SLES-CAPB	60	$\sqrt{85^2 \pm 286t}$
SLES-CAPB-LOH	30	$\sqrt{69^2 \pm 805t}$
	40	$\sqrt{64^2 \pm 409t}$
	60	$\sqrt{71^2 \pm 198t}$
SLES-CAPB-MAC	40	$\sqrt{94^2 \pm 773t}$
	60	$\sqrt{85^2 \pm 278t}$

Tableau 4.2 Le diamètre moyen des bulles suit une croissance parabolique tel que $d = \sqrt{d_0^2 + Kt}$ avec d_0 le diamètre des bulles à la sortie du générateur poreux ($t = 0$), K une constante de même dimension qu'un coefficient de diffusion et t l'âge de la mousse en minutes.

Distribution de taille de bulles

A partir de l'analyse des images, la distribution des tailles de bulles normées est déterminée pour chaque mousse. Nous observons que la distribution normée est indépendante de l'âge de la mousse comme nous l'attendons pour une croissance auto-similaire. La figure 1 du paragraphe 4.2 présente la distribution des tailles de bulles normée, pour les mousses présentant des interfaces rigides. Une loi gaussienne décrit empiriquement les distributions des tailles de bulles pour ces mousses :

$$\mathcal{P}\left(\frac{d_i}{d}\right) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\mu_2} \exp\left[-\frac{1}{2\mu_2^2}\left(\frac{d_i}{d} - 1\right)^2\right] \quad (4.4)$$

où μ_2 est l'écart-type normé

$$\mu_2 = \sqrt{\frac{\langle d_i^2 \rangle}{d^2} - 1} = 0.5 \pm 0.05 \quad (4.5)$$

Les écarts-types mesurés sont proches de ceux obtenus en volume pour les mousses 3D par Lambert et al [82].

La figure 4.3 montre l'évolution de d et de μ_2 ainsi que la distribution des tailles de bulles obtenue pour les mousses SLES-CAPB. Nous observons que d croît selon

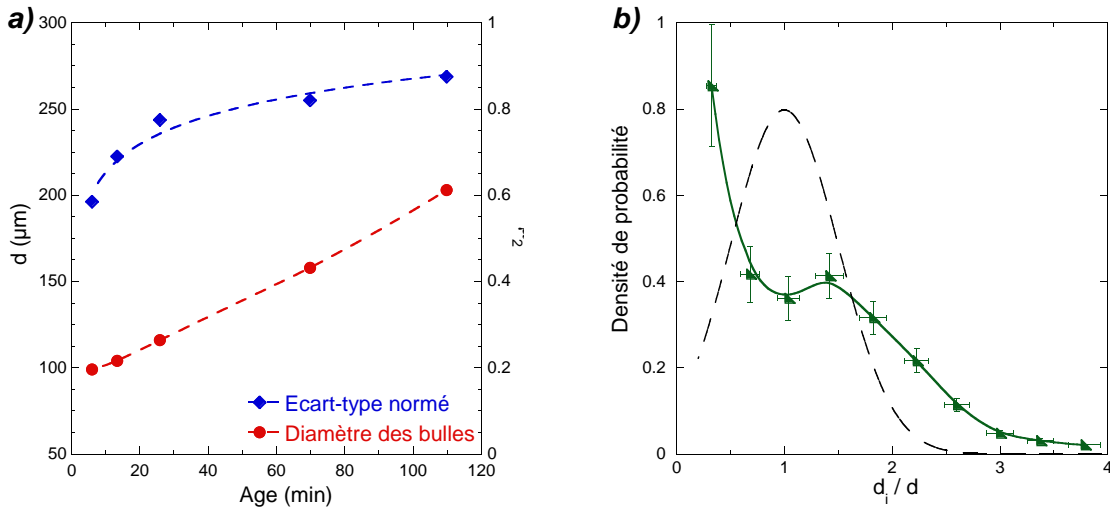


Figure 4.3 a) Evolution temporelle du diamètre moyen des bulles et de l'écart-type normé pour une mousse SLES-CAPB à 60 % de glycérol. b) Distribution de tailles de bulles. La courbe pointillée correspond à la gaussienne (équation 4.4) qui décrit les mousses avec interfaces rigides.

une loi parabolique comme pour les autres mousses, mais de manière inattendue, μ_2 est beaucoup plus élevé. En effet, la distribution des tailles de bulles est très différente d'une loi gaussienne. Elle présente un pic pour $d_i/d \simeq 0.4$ et elle est étirée vers les grandes bulles. Pour autant, cette distribution ne dépend pas de l'âge de la mousse. La différence caractéristique entre cette mousse comparée aux précédentes est la mobilité des interfaces. Mais la relation entre rigidité interfaciale et distribution des tailles de bulles n'est pas comprise.

4.3.3 Méthode expérimentale pour la rhéométrie

Mise en place des échantillons

Pour étudier la réponse viscoélastique des mousses polydisperses jusqu'à 100 Hz, nous avons utilisé le rhéomètre haute fréquence présenté dans le paragraphe 3.2.1. Les mousses étudiées ont des diamètres de bulles compris entre 80 et 200 μm . Pour éviter le glissement des échantillons contre les parois du rhéomètre, les plaques supérieure et inférieure sont rainurées dans la direction perpendiculaire au cisaillement imposé afin de former des dents de hauteur 300 μm .

Avant de mettre en place l'échantillon, le plateau supérieur du rhéomètre est positionné et l'entrefer est réglé. Un moule en forme de U est placé autour des plaques afin de cloisonner latéralement le volume de l'échantillon. Un tube souple, branché à la sortie du générateur à colonne poreuse, est introduit entre les deux plaques du rhéomètre. Une fois l'échantillon mis en place, le tube est retiré délicatement pour ne pas former d'hétérogénéités dans l'échantillon. Le surplus de mousse dépassant de l'entrefer est raclé. Pour limiter l'évaporation de la mousse au cours des mesures, la cellule du rhéomètre est fermée et des éponges humides sont placées sur les parois.

Traitement des données expérimentales

L'élasticité statique des mousses dépend de la tension de surface, de la fraction volumique et de la taille des bulles (cf. équation 1.20). Les deux premiers paramètres ne varient pas au cours des mesures rhéologiques. Par contre, la taille des bulles évolue sous l'effet du mûrissement. Chaque balayage en fréquence dure entre 5 et 12 minutes. Plusieurs balayages sont effectués pour observer l'évolution de la réponse viscoélastique avec la taille des bulles.

Nous souhaitons étudier l'évolution des modules de cisaillement complexes avec

la fréquence pour une taille de bulle moyenne fixée. Pour cela, nous mesurons G^* en fonction de l'âge de la mousse pour un ensemble de fréquences fixes, appliquées en alternance. Puis nous déterminons l'âge de la mousse correspondant au diamètre de bulle souhaité, et nous considérons les deux mesures de G^* réalisées aux âges s'en rapprochant le plus. Par interpolation, nous obtenons ainsi G^* pour le diamètre de bulle choisi, pour chaque fréquence.

4.4 Compléments sur l'article

Dans ce paragraphe, nous complétons les données présentées dans l'article. Nous montrons tout d'abord que la réponse viscoélastique des mousses est bien linéaire avec l'amplitude de déformation. Ensuite, nous étudions l'évolution des modules de cisaillement pour le système SLES–CAPB–LOH à 60 % de glycérol pour des fréquences comprises entre 0.01 et 100 Hz. Pour finir, nous présentons les résultats non-présentés dans l'article pour les solutions de SLES–CAPB–LOH à 30 et 40 % de glycérol et de SLES–CAPB–MAC à 40 % de glycérol. Dans l'annexe C, nous présentons les mesures obtenues pour des liquides visqueux Newtoniens qui nous ont permis de vérifier le bon fonctionnement de notre rhéomètre et de sa chaîne de mesure.

4.4.1 Linéarité de la réponse

Afin de tester la linéarité de la réponse, nous avons mesuré les modules viscoélastiques pour différentes amplitudes de déformation γ_o pour deux systèmes : AOK–LOH–POE et SLES–CAPB–LOH à 60 % de glycérol (figures 4.4 et 4.5). Nous avons varié l'amplitude de déformation en modifiant l'amplitude de déplacement du plateau supérieur pour un même entrefer ($h = 3.86$ mm). γ_o se situe dans une gamme comprise entre 3.10^{-4} et 2.10^{-3} , ce qui est bien inférieure au seuil d'écoulement de ces mousses ($\gamma_y \simeq 0.2$) [1]. Dans ce régime, la déformation appliquée n'engendre pas de réarrangements [40]. Comme nous le voyons sur les figures 4.4 et 4.5, les modules G' et G'' sont indépendants de l'amplitude de déformation quelque soit la taille des bulles, ce qui confirme que les mesures sont réalisées dans le régime linéaire.

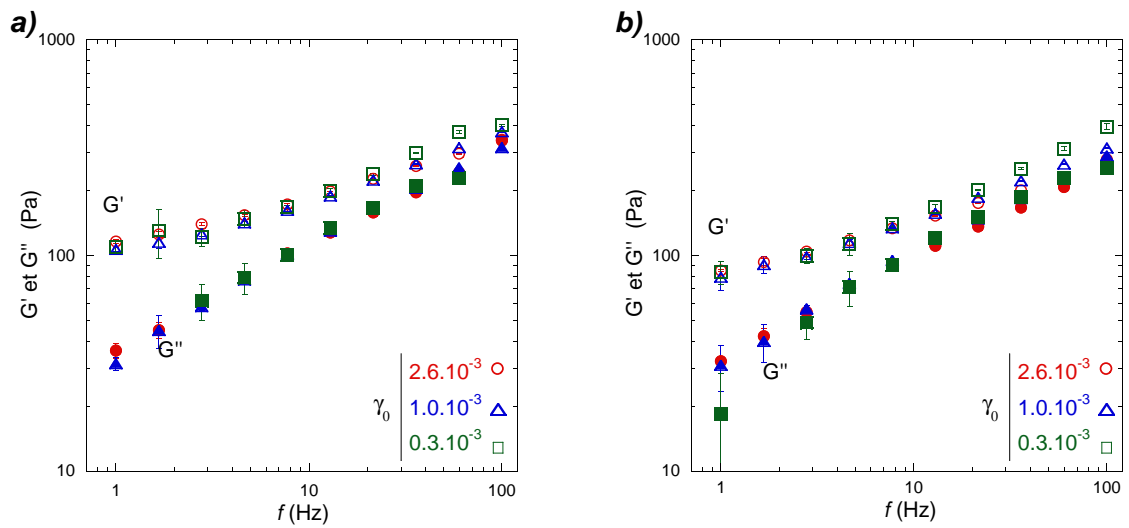


Figure 4.4 Modules de cisaillement mesurés pour différentes amplitudes de déformation d'une mousse AOK-LOH-POE. Le diamètre moyen des bulles est : a) $d = 139 \mu\text{m}$ et b) $d = 170 \mu\text{m}$.

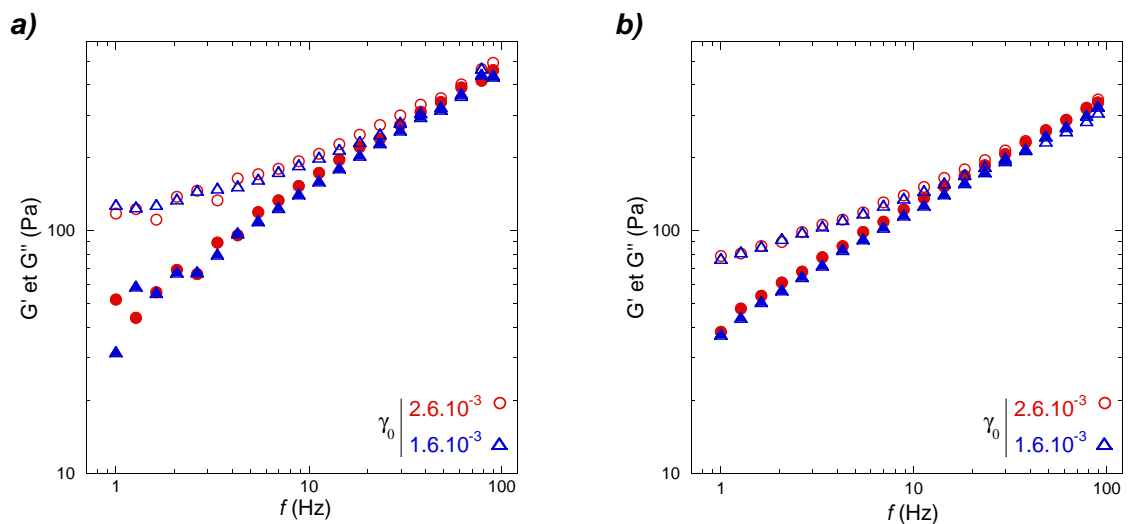


Figure 4.5 Modules de cisaillement mesurés pour différentes amplitudes de déformation d'une mousse SLES-CAPB-LOH à 60% de glycérol. Le diamètre moyen des bulles est : a) $d = 80 \mu\text{m}$ et b) $d = 125 \mu\text{m}$.

4.4.2 Modules de cisaillement d'une mousse SLES–CAPB–LOH entre 0.01 et 100 Hz

Aux basses fréquences, il est attendu que les relaxations soient gouvernées par la dynamique du mûrissement. Nous nous sommes approchés de ce régime en mesurant le module des mousses entre 0.01 et 10 Hz à l'aide d'un rhéomètre commercial (Bohlin CVOR150). Nous utilisons une géométrie cône-plan (diamètre 60 mm, angle du cône 4°, surfaces rainurées). Ainsi en reliant ces mesures à celles effectuées entre 1 et 100 Hz avec notre rhéomètre "haute fréquence" pour une même mousse, nous obtenons une réponse sur quatre décades en fréquence. La figure 4.6 montre que les données obtenues avec les deux instruments, pour une mousse SLES–CAPB–LOH à 60% de glycérol se superposent très bien, et ce pour différentes tailles de bulles. Nous notons que le plateau G_o attendu pour G' aux faibles fréquences est à peine atteint à 0.01 Hz. La dissipation anormale est observée pour $f \geq 0.1$ Hz et pour $d = 86 \mu\text{m}$, G'' passe par un minimum pour $f < 0.1$ Hz. Pour les diamètres supérieurs, obtenus pour une durée de mûrissement plus longue, le plateau de G'' se décale vers les basses fréquences, c'est bien l'effet du mûrissement attendu. La fréquence des réarrangements diminue quand l'âge de la mousse augmente et le pic de G'' se décale vers les basses fréquences [9].

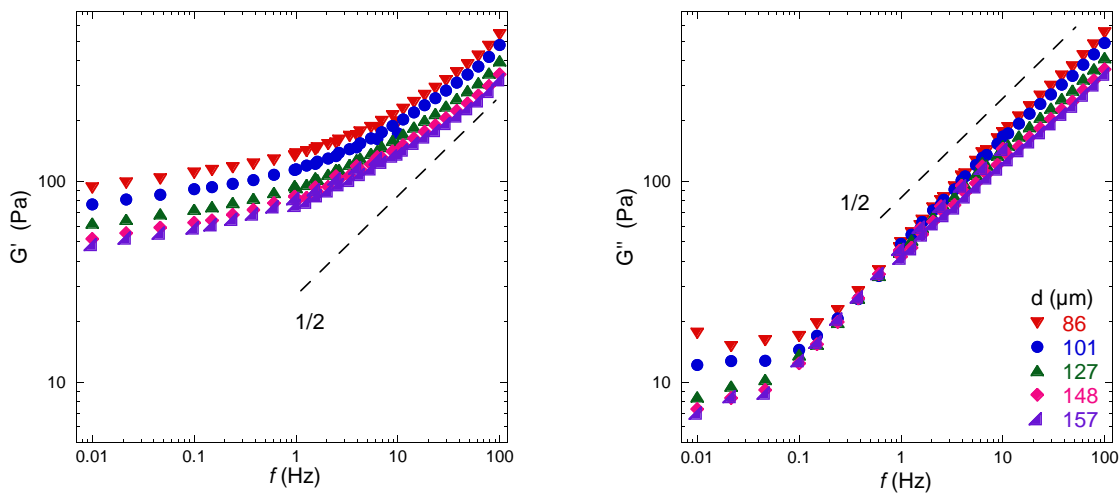


Figure 4.6 Modules G' et G'' en fonction de la fréquence pour une mousse SLES–CAPB–LOH à 60% de glycérol pour différents diamètres moyens de bulles, mesurés avec un rhéomètre cône-plan entre 0.01 et 10 Hz et avec un rhéomètre "haute fréquence" entre 1 et 100 Hz. Les droites pointillées sont de pente 1/2.

4.4.3 Viscoélasticité des mousses SLES–CAPB–LOH et SLES–CAPB–MAC

Dans ce paragraphe, nous présentons les résultats obtenus pour les systèmes SLES–CAPB–LOH à 30 et 40 % de glycérol et SLES–CAPB–MAC à 40 % de glycérol qui n'ont pas été développés dans l'article.

SLES–CAPB–LOH à 30 % de glycérol

La figure 4.7 montre les modules viscoélastiques en fonction de la fréquence pour différentes tailles de bulles pour le système SLES–CAPB–LOH à 30 % de glycérol. Comme pour le système SLES–CAPB–LOH à 60 % de glycérol présenté sur la figure 3 du paragraphe 4.2, nous observons que les modules G' et G'' ne peuvent pas être décrits par le modèle des zones faibles (équation 1.25).

La figure 4.8 présente l'évolution le facteur de perte en fonction de la fréquence. Comme pour le système SLES–CAPB–LOH à 60 % de glycérol, présenté sur la figure 6 du paragraphe 4.2, les relaxations ralentissent lorsque la taille des bulles augmente. Le facteur d'échelle en fréquence Ω est obtenu pour un diamètre de bulles de référence $d_{ref} = 133 \mu\text{m}$. Nous notons que les données se regroupent bien sur une unique courbe maîtresse pour toutes les fréquences et les tailles de bulles étudiées. Les variations $\Omega(d)$ sont présentées sur la figure 8 du paragraphe 4.2.

SLES–CAPB–LOH à 40 % de glycérol

La figure 4.9 montre les modules viscoélastiques G' et G'' pour le système SLES–CAPB–LOH à 40 % de glycérol en fonction de la fréquence, pour différentes tailles de bulles. Comme pour les systèmes SLES–CAPB–LOH à 30 et 60 % de glycérol présentés précédemment, nous observons que les modules G' et G'' ne peuvent pas être décrits par le modèle des zones faibles (équation 1.25).

La figure 4.10 présente l'évolution du facteur de perte en fonction de la fréquence. Comme pour les systèmes SLES–CAPB–LOH à 30 et 60 % de glycérol, les relaxations ralentissent lorsque la taille des bulles augmente. Le facteur d'échelle en fréquence Ω est obtenu pour un diamètre de bulles de référence $d_{ref} = 133 \mu\text{m}$. Les variations avec d sont portées sur la figure 8 du paragraphe 4.2. Nous notons que les données se regroupent bien sur une unique courbe maîtresse pour toutes les fréquences et les tailles de bulles étudiées.

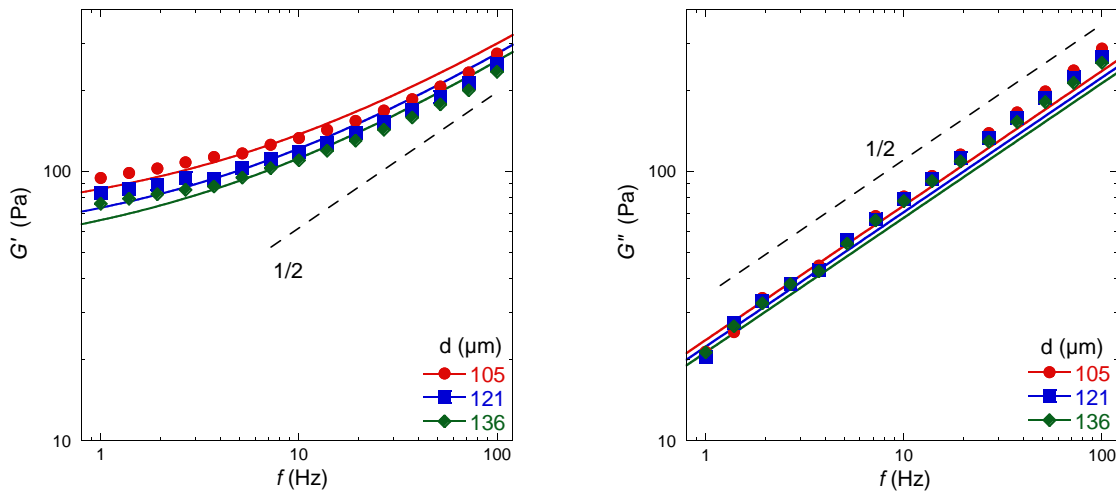


Figure 4.7 Modules G' et G'' en fonction de la fréquence pour une mousse SLES–CAPB–LOH à 30% de glycérol, pour différents diamètres moyens de bulles. Les courbes continues correspondent au meilleur ajustement des paramètres de l'équation 1.25 (modèle des zones faibles) avec $\eta_\infty = 0$, pour chaque diamètre de bulles. Les droites pointillées sont de pente 1/2.

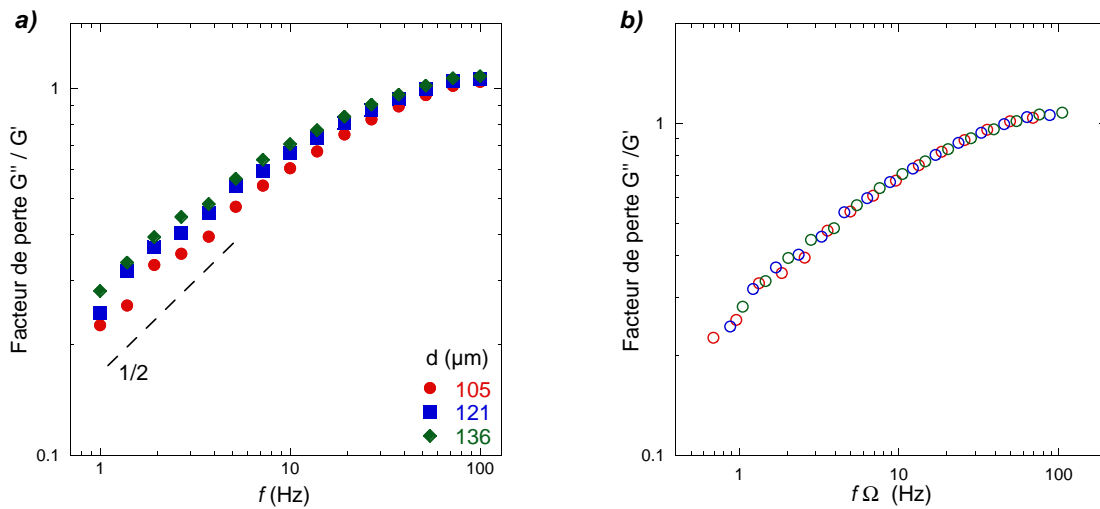


Figure 4.8 a) Facteur de perte G''/G' en fonction de la fréquence pour une mousse SLES–CAPB–LOH à 30% de glycérol et différentes tailles de bulles. b) Les mêmes données sont représentées en fonction de $f\Omega$. Le facteur adimensionné Ω est déterminé afin que toutes les données se superposent aux données de références obtenues pour $d_{ref} = 133 \mu\text{m}$.

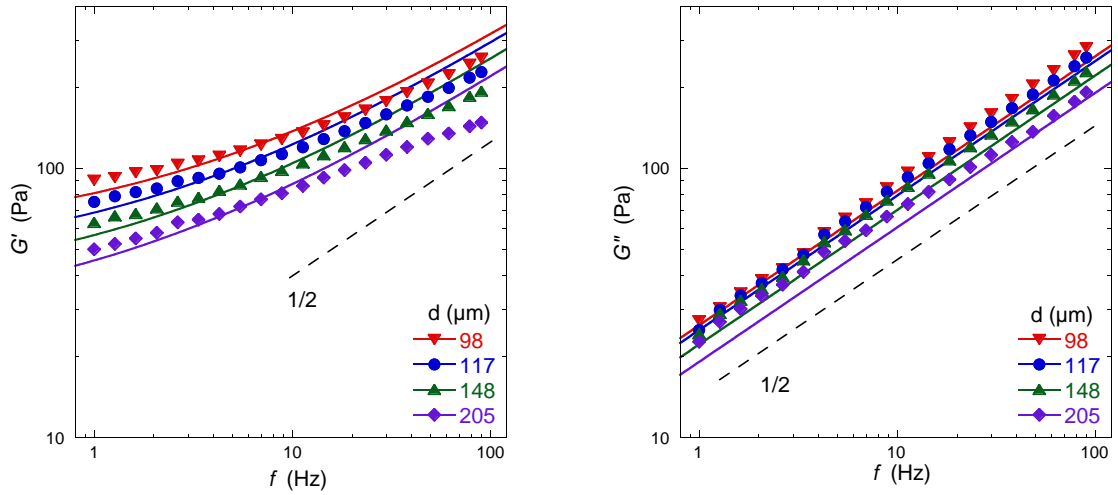


Figure 4.9 Modules G' et G'' en fonction de la fréquence pour une mousse SLES-CAPB-LOH à 40% de glycérol pour différents diamètres moyens de bulles. Les courbes continues correspondent au meilleur ajustement des paramètres de l'équation 1.25 (modèle des zones faibles) avec $\eta_\infty = 0$, pour chaque diamètre de bulles. Les droites pointillées sont de pente 1/2.

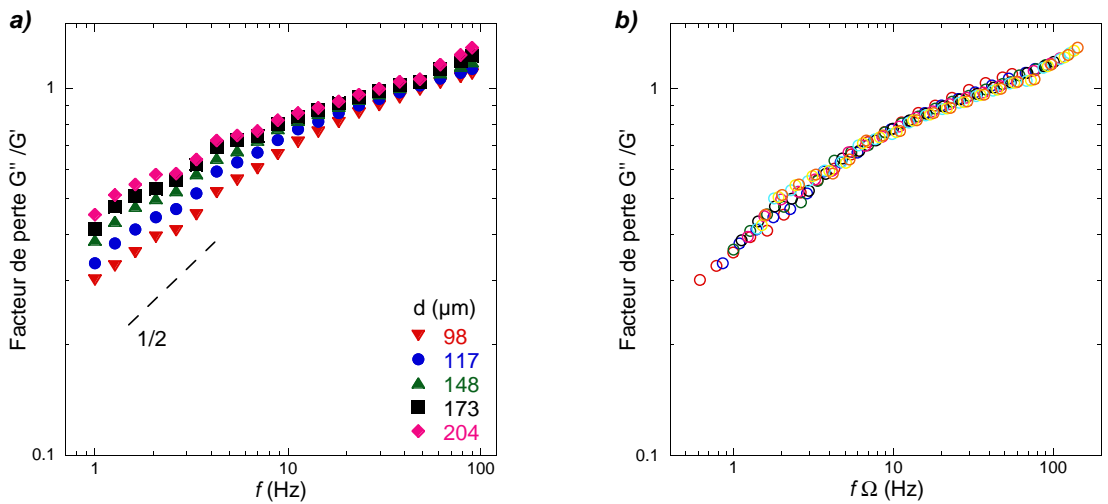


Figure 4.10 a) Facteur de perte G''/G' en fonction de la fréquence pour une mousse SLES-CAPB-LOH à 40% de glycérol et différentes tailles de bulles. b) Les mêmes données sont présentées en fonction de $f\Omega$. Le facteur adimensionné Ω est déterminé afin que toutes les données se superposent aux données de référence obtenues pour $d_{ref} = 133 \mu\text{m}$.

SLES–CAPB–MAC à 40% de glycérol

La figure 4.11 présente les modules viscoélastiques en fonction de la fréquence pour différentes tailles de bulles pour le système SLES–CAPB–MAC à 40% de glycérol. Comme pour le système SLES–CAPB–MAC à 60% de glycérol présenté sur la figure 4 du paragraphe 4.2, nous observons que les modules G' et G'' ne peuvent pas être décrits par l'équation 1.25. Nous observons aussi que G''/G' se stabilise pour des fréquences supérieures à 30 Hz.

L'évolution des facteurs de perte pour les systèmes SLES–CAPB–MAC avec 40% de glycérol est présentée sur la figure 11 du paragraphe 4.2. Nous rappelons qu'à la différence du systèmes SLES–CAPB–LOH, un facteur d'échelle en fréquence ne permet pas de rassembler les données correspondantes aux différentes tailles de bulles sur une courbe maîtresse.

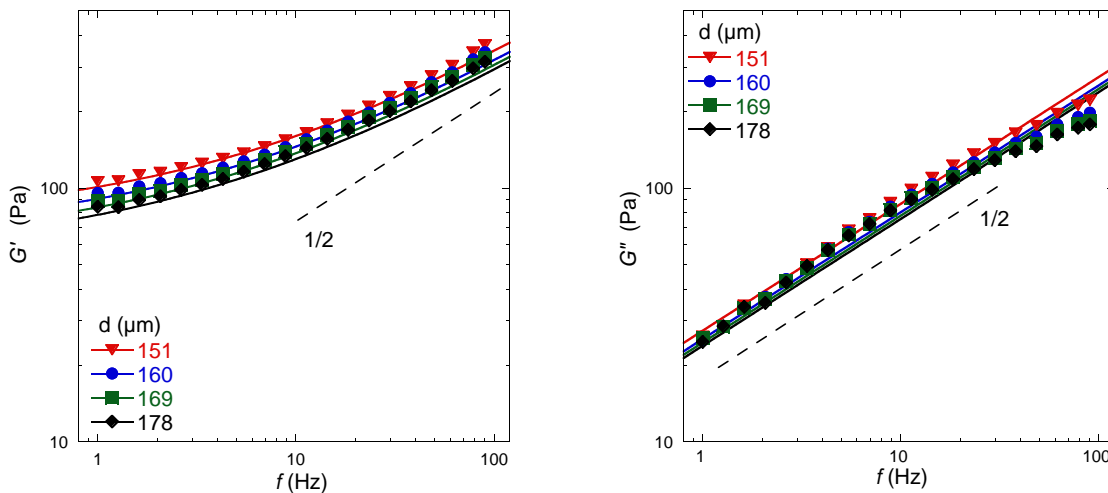


Figure 4.11 Modules G' et G'' en fonction de la fréquence pour une mousse SLES–CAPB–MAC à 40% de glycérol et différents diamètres moyens de bulles. Les courbes continues correspondent au meilleur ajustement des paramètres de l'équation 1.25 (modèle des zones faibles) avec $\eta_\infty = 0$, pour chaque diamètre de bulles. Les droites pointillées sont de pente $1/2$.

4.5 Conclusion

Nous avons étudié la réponse viscoélastique de mousses polydisperses désordonnées pour différentes tailles de bulles, différentes viscosités de volume et une même fraction volumique de gaz $\Phi = 0.93 \pm 0.005$. Tous ces systèmes ont des interfaces

rigides car leurs modules dilatationnels de surface $|E^*|$ sont compris entre 50 et 320 mN.m⁻¹. Pour les systèmes SLES–CAPB–LOH ou AOK–LOH–POE, il est possible de superposer les facteurs de perte pour des tailles de bulles différentes sur une courbe maîtresse en utilisant un facteur d'échelle en fréquence Ω . Ceci est en accord avec un mécanisme de relaxation où la résistance visqueuse est due au cisaillement des écoulements dans les films de liquide. Par contre pour les systèmes présentant les rigidités interfaciales les plus élevées (SLES–CAPB–MAC), il n'est pas possible de regrouper les facteurs de perte en fonction de la fréquence et de la taille des bulles sur une courbe maîtresse en utilisant un tel facteur d'échelle. Ces résultats montrent que les modules viscoélastiques ne dépendent pas seulement du désordre topologique de la mousse mais qu'ils sont fortement couplés à la rigidité interfaciale. A la lumière de ces résultats et de ceux obtenus pour les monocouches de bulles (chapitre 3), nous cherchons à isoler l'impact du désordre de celui des interfaces en étudiant des mousses modèles. Ce sont des mousses monodisperses constituées de plusieurs couches de bulles ordonnées.

RELAXATION DES MOUSSES ORDONNÉES

5.1 Introduction

Dans le chapitre 4, nous avons présenté deux modèles de relaxations viscoélastiques basés sur le désordre topologique. Ils prédisent une dissipation anormale dans les empilements désordonnés de sphères molles [31, 48]. Pour vérifier la prédiction d'une viscoélasticité gouvernée par le désordre, nous avons mesuré le module de cisaillement complexe d'une mousse ordonnée. Pour ces échantillons ne présentant pas de désordre, la réponse viscoélastique devrait être très différente de celle obtenue pour les mousses polydisperses. L'utilisation de la cellule osmotique nous a permis d'étudier l'influence de la fraction volumique sur la viscoélasticité des mousses ordonnées.

Dans le paragraphe 5.2, nous expliquons comment les mousses monodisperses sont fabriquées puis nous détaillons le dispositif expérimental utilisé (paragraphe 5.3). Ensuite dans le paragraphe 5.4, nous étudions la réponse viscoélastique des mousses ordonnées. Nous vérifions tout d'abord que les mesures sont réalisées dans le régime linéaire. Nous comparons ensuite les résultats avec ceux obtenus pour les mousses polydisperses. Dans le paragraphe 5.5, nous présentons l'effet de la pression osmotique et donc celui de la fraction volumique sur la réponse viscoélastique des mousses

ordonnées. Pour finir, nous comparons dans le paragraphe 5.6, les modules de cisaillement obtenus dans le cas ordonné et désordonné pour des mousses de taille de bulles similaire.

5.2 Fabrication des mousses monodisperses

Pour fabriquer des mousses monodisperses de taille de bulles contrôlée, nous utilisons le générateur microfluidique mis au point par E. Lorenceau et al. [87]. Cependant, lorsque le gaz utilisé est du diazote, ces mousses initialement monodisperses deviennent polydisperses sous l'effet du mûrissement sur des temps supérieurs à quelques minutes. Pour ralentir le mûrissement, nous utilisons un mélange de diazote et de perfluorohexane (C_6F_{14}) insoluble dans l'eau [38]. Nous obtenons ainsi des mousses dont la polydispersité ne dépasse pas quelques pourcents au cours de nos expériences.

5.2.1 Préparation du mélange C_6F_{14} /Azote

A température et pression ambiantes, le C_6F_{14} est liquide, mais sa faible pression de vapeur saturante (23.6 kPa à 20°C [88]) permet de le vaporiser facilement et de le mélanger avec le diazote. Son utilisation permet de diminuer fortement le mûrissement car il est très peu soluble dans l'eau (environ $1.5 \cdot 10^{-5}$ mol.L⁻¹ [88]). L'azote est beaucoup plus soluble et diffuse rapidement à travers les films de la mousse. Ceci conduit à une variation des concentrations du mélange C_6F_{14}/N_2 dans les bulles voisines. Une pression osmotique d'origine entropique s'oppose à ces variations et bloque ainsi le mûrissement [89]. Afin de contrôler la quantité de gaz perfluoré dans les bulles, nous utilisons un mélangeur C_6F_{14}/N_2 mis au point au laboratoire dans le cadre de la thèse de Y. Yip Cheung Sang [90]. Le principe du mélangeur de gaz est illustré sur la figure 5.1.

Avant de réaliser le mélange, la colonne est vidée de l'air qu'elle contient. L'utilisation d'une pompe à palette permet de descendre à des pressions inférieures à 0.5 mbar. Puis avec une seringue, 2 mL de C_6F_{14} sont ajoutés dans la colonne à travers un septum, ce qui correspond à une pression $P_{C_6F_{14}} = 190$ mbar. La pression de gaz étant très faible dans la colonne, le C_6F_{14} se vaporise instantanément. Pour finir, la colonne est complétée avec de l'azote jusqu'à obtenir une pression totale $P_{tot} = 2.1$ bar.

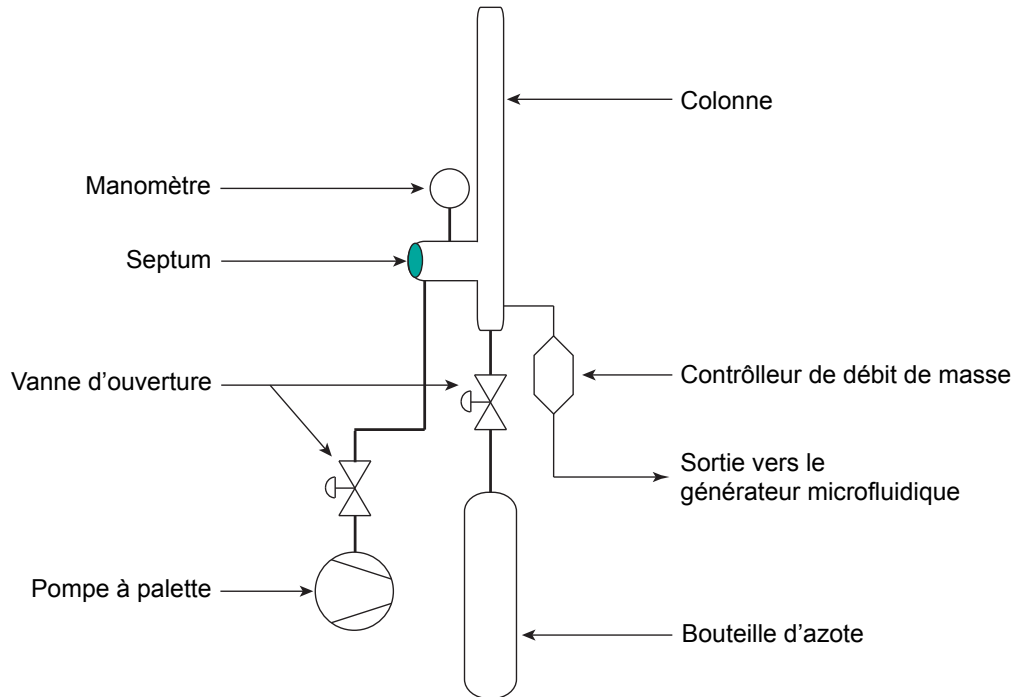


Figure 5.1 Schéma du mélangeur de gaz, associé au contrôleur de débit de masse qui alimente le générateur microfluidique.

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 :

$$P_{C_6F_{14}} = x_{C_6F_{14}} P_{tot} \quad (5.1)$$

Ainsi la fraction molaire de C_6F_{14} est de 0.11. En pratique, la composition de ce mélange est telle que le mûrissement est stoppé et que la mousse ne gonfle pas trop rapidement au contact de l'air.

5.2.2 Générateur microfluidique

Pour fabriquer des mousses monodisperses, nous utilisons un générateur microfluidique [87]. Ce dispositif, dont la fabrication est détaillée dans l'annexe D, produit des mousses à des débits compris entre 138 et 418 mL.h⁻¹. La figure 5.2 illustre le fonctionnement du générateur. Il est composé d'un capillaire cylindrique effilé, en-châssé dans un capillaire de section carrée.

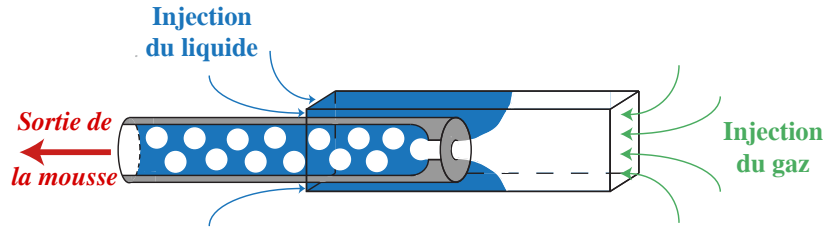


Figure 5.2 Schéma de fonctionnement du générateur microfluidique

Nous injectons des deux côtés du capillaire à section carrée respectivement du gaz et du liquide. Pour sortir du dispositif, les deux fluides doivent passer par la constriction à l'intérieur du capillaire cylindrique (Figure 5.3 A et B). Le gaz remplit le rétrécissement jusqu'à l'obstruer (C à E). Finalement, une bulle est formée (F) par pincement du filet de gaz par le liquide.

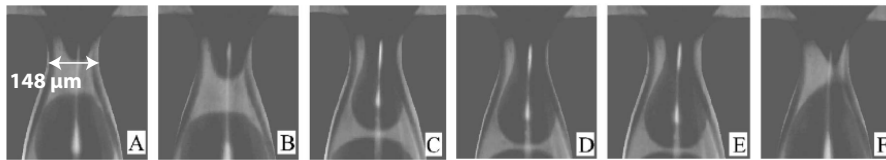


Figure 5.3 Formation des bulles à l'extrémité du capillaire rond dans le générateur microfluidique (cf. figure 5.2). Les régions remplies de gaz et de liquide apparaissent respectivement sombres et claires (clichés de E. Lorenceau et al. [87]).

Les débits de gaz et de liquide sont contrôlés indépendamment. Celui de gaz est ajusté à l'aide du contrôleur de débit de masse relié au mélangeur de gaz (cf. figure 5.1). La solution moussante est injectée à vitesse imposée par un pousse-seringue. Le diamètre des bulles obtenues à la sortie du dispositif dépend du rapport des débits de gaz Q_g et de liquide Q_l [87] :

$$d = c \left(\frac{Q_g}{Q_l} \right)^{1/3} \quad (5.2)$$

La constante géométrique c est déterminée par le volume du rétrécissement Ω au niveau du capillaire rond :

$$c = 2 \left(\frac{3}{4\pi} \Omega \right)^{1/3} \quad (5.3)$$

Pour fabriquer notre générateur, nous avons utilisé un capillaire rond effilé dont le volume du rétrécissement est de $\Omega = 1.65 \cdot 10^{-2} \text{ mm}^3$ et le diamètre d'ouverture de

150 μm . La figure 5.4 présente les diamètres de bulles obtenus expérimentalement dans une gamme comprise entre 150 et 600 μm .

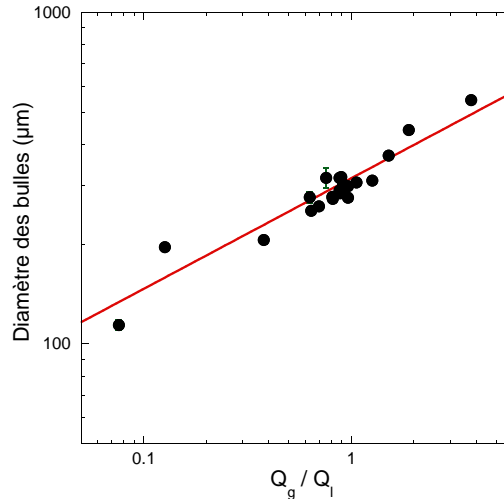


Figure 5.4 *Diamètre des bulles mesuré par vidéomicroscopie en fonction du rapport des débits de gaz et de liquide Q_g/Q_l . La droite représente le diamètre prédit par l'équation 5.2, avec $\Omega = 1.65 \cdot 10^{-2} \text{ mm}^3$.*

5.2.3 Mesure du diamètre des bulles

Pour mesurer le diamètre des bulles rapidement, nous plaçons dans une boîte de Pétri, un petite quantité de mousse que nous diluons dans la solution moussante, de façon à obtenir une monocouche de bulles à la surface du liquide. Le diamètre moyen des bulles est mesuré à partir d'une image prise par vidéomicroscopie avec un éclairage en transmission par une source étendue de lumière diffuse [91]. Les rayons lumineux provenant de l'éclairage sont réfléchis et réfractés au sein de la bulle. Ceci a pour effet de former un anneau sombre autour de la bulle comme illustré sur la figure 5.5. Le diamètre extérieur de cet anneau d_{app} est inférieur au diamètre réel d de la bulle :

$$d = \frac{d_{app}}{\cos\left(\frac{\theta_c}{2}\right)} \quad (5.4)$$

avec θ_c l'angle critique de réflexion totale, à l'interface eau/air, $\theta_c = 48.8^\circ$. Dans la suite de ce chapitre, le diamètre des bulles est fixé à $d = 348 \pm 8 \mu\text{m}$.

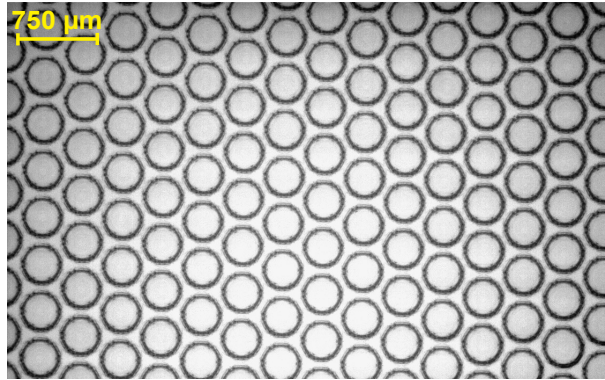


Figure 5.5 Photographie d'une monocouche de bulles à la surface du liquide. Le diamètre des bulles est de $345 \mu\text{m}$.

5.3 Dispositif expérimental

La réponse viscoélastique des mousses ordonnées est étudiée à l'aide du rhéomètre "haute fréquence" décrit dans le paragraphe 3.2.1. Pour contrôler la fraction volumique de la mousse, nous utilisons la cellule osmotique présentée dans la partie 3.2.2. Pour étudier l'effet de l'ordre sur la rhéologie des mousses, nous avons mis au point une nouvelle technique qui permet de transformer une mousse monodisperse désordonnée en un monocristal de bulles.

5.3.1 La cellule osmotique

Pour assécher la mousse, nous utilisons la cellule osmotique décrite dans le paragraphe 3.2.2. Comme précédemment, nous avons recouvert le plateau inférieur d'une feuille de papier de verre silanisé pour empêcher le glissement.

Les bulles étudiées sont sept fois plus petites que celles utilisées pour l'étude des monocouches et par conséquent, la perméabilité de la mousse est beaucoup plus faible. En utilisant la même méthode que pour assécher les monocouches (cf. paragraphe 3.2.2), les temps de mise en équilibre seraient trop longs. Nous avons donc appliqué sur toute la surface de la cellule osmotique une feuille de papier de verre perforée périodiquement. Les trous sont effectués à l'aide d'une aiguille de 0.5 mm de diamètre tous les 2 mm . Les bulles étant plus petites que dans les expériences précédentes, nous avons utilisé un papier de verre (P600) plus fin dont le diamètre des grains est de $25.8 \mu\text{m}$.

5.3.2 Mise en place de l'échantillon dans le rhéomètre

Nombre de couches de bulles dans l'échantillon

Pour étudier les mousses ordonnées, la taille des bulles et l'entrefer du rhéomètre doivent être choisis de manière cohérente. En effet, il est possible d'obtenir un cristal de structure c.f.c. uniquement si un nombre entier de plans cristallins (111) peut être logé dans l'entrefer.

A l'aide de la maille élémentaire conventionnelle de structure c.f.c. de côté a illustrée sur la figure 5.6.a, nous constatons que les contacts entre les sphères de diamètre d sont situés sur les diagonales des faces (100).

$$a = \sqrt{2} d \quad (5.5)$$

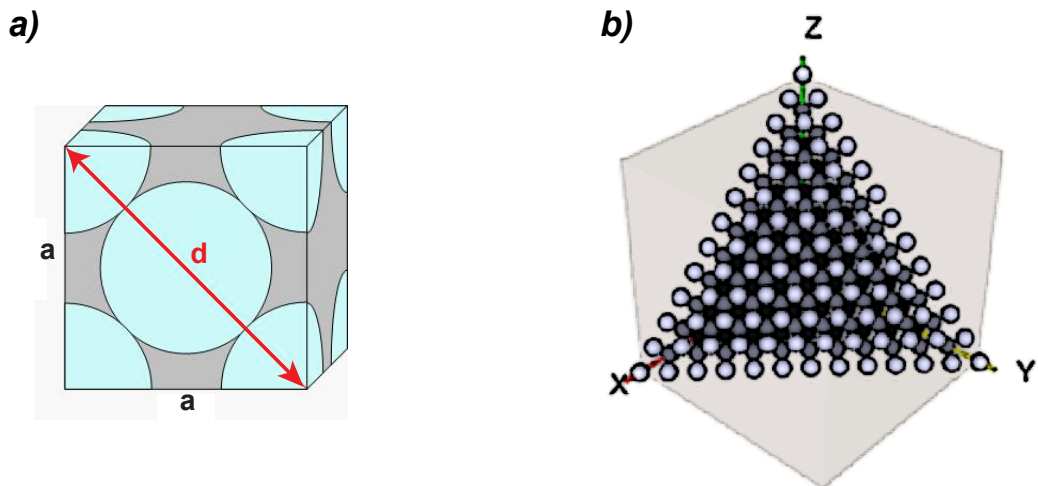


Figure 5.6 a) Maille élémentaire conventionnelle de structure c.f.c.. b) Plan (111) d'un empilement c.f.c. [92].

Les plans cristallographiques (111) sont perpendiculaires à la direction (111) de la maille élémentaire conventionnelle. Le vecteur unitaire normal à ce plan s'écrit :

$$\vec{n} = \frac{1}{\sqrt{3}} \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \\ 1 \end{pmatrix} \quad (5.6)$$

Afin de connaître l'écart entre les plans (111) dans la direction \vec{n} , nous projetons le vecteur $\vec{u} = (a/2, a/2, 0)$ qui relie deux sphères dans des plans voisins

(cf. figure 5.6) sur le vecteur normé \vec{n} :

$$\vec{n} \cdot \vec{u} = h_{111} = \frac{1}{\sqrt{3}} a = \sqrt{\frac{2}{3}} d \quad (5.7)$$

Dans le rhéomètre, l'empilement de bulles est confiné entre les deux plateaux (cf. figure 5.7). Soit n le nombre total de couches de bulles. L'épaisseur de l'entrefer h du rhéomètre est relié au diamètre des bulles d et au nombre de couches n par :

$$h = \frac{1}{2} d + (n - 1) \sqrt{\frac{2}{3}} d + \frac{1}{2} d \quad (5.8)$$

$$h = \left(1 + (n - 1) \sqrt{\frac{2}{3}} \right) d \quad (5.9)$$

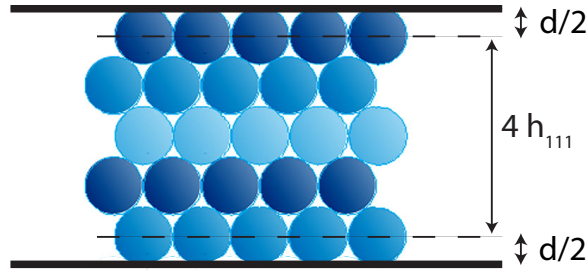


Figure 5.7 Représentation d'une mousse ordonnée de structure c.f.c. composée de 5 couches de bulles et confinée entre deux plaques.

Nous avons choisi de travailler avec un entrefer $h = 1.45$ mm. Compte tenu du diamètre des bulles ($d = 348 \mu\text{m}$), les échantillons de mousse sont composés de $n = 5$ couches de bulles.

Mise en place de l'échantillon avec ordre monocristallin

Le générateur micro-fluidique est placé au dessus de la cellule osmotique dans le rhéomètre. La mousse étant très humide à la sortie du générateur, un moule rectangulaire est placé sur la cellule osmotique pour la contenir pendant la fabrication. Lors du remplissage du moule, qui dure environ 15 minutes, la mousse draine sous l'effet de la gravité. Ensuite, le moule est retiré et la mousse est écrasée doucement par la mise en place du plateau supérieur du rhéomètre. Comme présenté sur la figure 5.8.a, l'échantillon présente déjà plusieurs zones cristallines. Différents défauts sont visibles sur la photographie, comme des dislocations ou des joints de grains.

Sur la gauche de la photo, nous observons la structure c.f.c. dans la direction cristallographique $[100]$ alors que sur la droite de l'image la structure c.f.c. est dans la direction $[111]$.

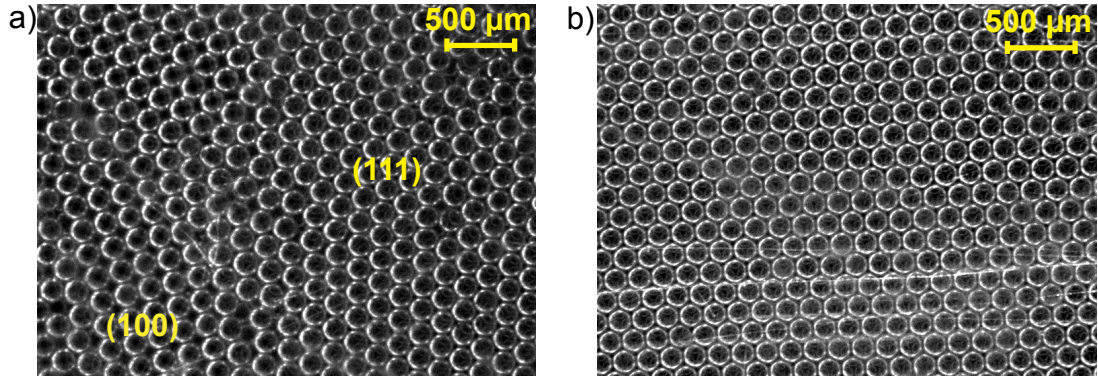


Figure 5.8 Photographies présentant l'aspect de la mousse avant (a) et après (b) cisaillement de l'échantillon. Les photos correspondent à la même zone de l'échantillon. Les bulles ont un diamètre de $348 \mu\text{m}$.

La mousse ainsi mise en place présente de nombreux domaines cristallins, mais notre objectif est de former un échantillon parfaitement ordonné. Il a été montré précédemment, pour les émulsions [93] et pour les suspensions granulaires [94] qu'un cisaillement oscillatoire permet dans certaines conditions de former des échantillons ordonnés. Plus récemment, des simulations numériques [95] ont mis en évidence qu'il était possible d'ordonner des échantillons composés de sphères monodisperses pour une épaisseur allant jusqu'à 24 couches. L'ordre induit dans les échantillons est du type c.f.c., mécaniquement plus stable que la structure h.c. [4]. Cependant, il a aussi été montré pour les émulsions [93] et lors de simulations [95], que si le taux de cisaillement ou l'amplitude de déformation de l'échantillon est trop important, alors l'ordre cristallin est détruit.

Comme nous pouvons le voir sur la figure 5.8.a, les bulles sont sphériques et elles forment un polycristal c.f.c.. Cela signifie que la fraction volumique de la mousse est proche de celle d'un empilement compact ($\Phi_c = 0.74$). Dans ces conditions, l'échantillon dans le rhéomètre est cisailé en déplaçant le plateau supérieur. Afin d'ordonner la mousse, un cisaillement d'amplitude 2.5 cm est appliqué pendant une minute à une fréquence de 0.6 ± 0.1 Hz. Sur la figure 5.8.b, la première couche de bulle est entièrement ordonnée après un tel cisaillement. En utilisant un objectif de plus fort grandissement, nous observons l'empilement des bulles sur les trois

premières couches. La figure 5.9 montre que la première couche pariétale et la troisième ne sont pas superposées comme attendu pour une structure c.f.c. (cf. figure 5.6) ; l'empilement des trois premières couches est donc bien caractéristique de cette structure.

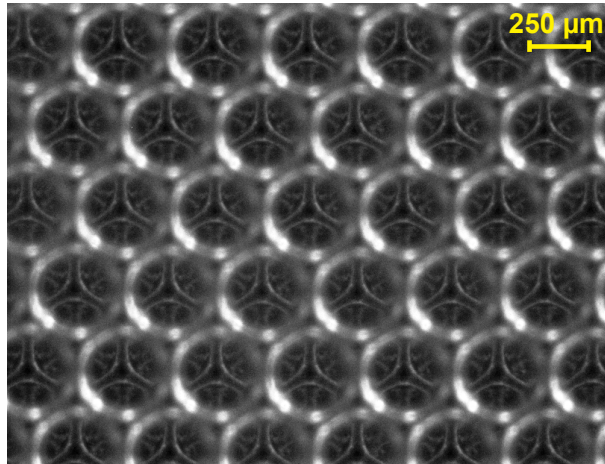


Figure 5.9 Photographie de la structure c.f.c. d'une mousse constituée de $n = 5$ couches de bulles. La mise au point est effectuée sur la deuxième couche afin de pouvoir observer l'empilement A-B-C.

Ce type d'observation permet seulement de nous assurer que la mousse est cristalline sur les trois premières couches mais non sur la totalité des cinq couches de l'échantillon. Dans le cas où la mousse est parfaitement cristalline, nous savons que les couches de bulles forment un empilement A-B-C-A-B-C. Nous pouvons voir sur la figure 5.9 qu'il y a des petits espaces vides entre les bordures de Plateau de la deuxième et troisième couche. En faisant la mise au point sur le papier de verre placé sur la plaque inférieure, il est alors possible de le voir à travers les bulles de l'échantillon. Cette vérification permet de nous assurer que l'ordre compact est présent dans toute l'épaisseur de l'échantillon. Le seul type de défaut que nous ne pouvons pas exclure serait un empilement h.c. au delà de la troisième couche.

Assèchement de la mousse

Une fois la mousse mise en place, la quantité de liquide dans les bordures de Plateau est contrôlée en imposant la pression osmotique. Comme le montre la figure 5.10, lorsque la mousse est asséchée, la structure évolue. Les bulles ne sont plus sphériques mais deviennent polyédriques. En augmentant la pression osmotique, les différentes couches de bulles se déplacent progressivement afin de réaliser

la transition entre les structures c.f.c. et c.c. (structure de Kelvin).

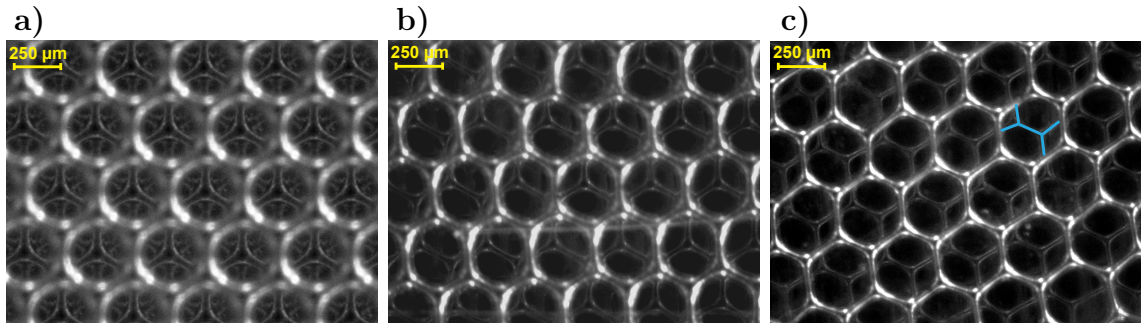


Figure 5.10 Evolution de la structure d'une mousse cristalline en fonction de la pression osmotique appliquée : a) $\Pi = 0 \text{ Pa}$, b) $\Pi = 186 \text{ Pa}$ et c) $\Pi = 370 \text{ Pa}$. Les doubles Y (en surbrillance sur la photo c) sont caractéristiques de la structure de Kelvin [5].

Dans le rhéomètre, les échantillons de mousses sont confinés. Les bulles en contact avec les parois présentent une structure particulière appelée cellule de Fejes Toth [2]. Il s'agit de demi-cellules de Kelvin légèrement allongées afin de conserver le volume des bulles comme illustré sur la figure 5.11. Elles sont observées pour les mousses sèches (cf. figure 5.10.c). Une cellule élémentaire tronquée analogue raccorde un empilement c.f.c. à une paroi plane.



Figure 5.11 Représentation d'une cellule de Kelvin à gauche et d'une cellule de Fejes Toth à droite [2]. Ces deux cellules sont de même volume.

5.3.3 Etude du glissement

Avant de réaliser des mesures rhéologiques sur les mousses ordonnées, nous avons évalué le glissement des bordures de Plateau sur les plaques. Comme pour les monocouches (paragraphe 3.3.3), le déplacement des bordures de Plateau est mesuré et comparé à celui des plaques en appliquant une marche de déplacement constant. Le déplacement du contact des bordures de Plateau avec la plaque inférieure du

rhéomètre est observé grâce à un montage de microscopie en réflexion placé sur le côté de l'échantillon, comme décrit dans le paragraphe 3.3.3. Nous avons observé que le cisaillement de grande amplitude de la mousse crée un film de mouillage sur la plaque supérieure qui démouille très difficilement selon le système de tensioactif utilisé. Une observation latérale comme pour les monocouches n'est pas représentative du système car le démouillage, plus facile au bord des plaques, permet aux bordures de Plateau de s'accrocher, ce qui n'est pas le cas au centre de l'échantillon. Pour cette raison, nous avons observé le déplacement des bordures de Plateau en contact avec la plaque supérieure en plaçant le microscope au dessus de l'échantillon. Dans la suite de cette étude, nous étudions uniquement le système SLES–CAPB à 40 % de glycérol.

Pour étudier la relaxation des bordures de Plateau suite à un déplacement, nous utilisons le protocole décrit dans le paragraphe 3.3.3. Au début de l'expérience, l'échantillon est filmé au repos pendant 25 s. Ensuite, un déplacement rapide de $4 \mu\text{m}$ est imposé à la plaque supérieure (cf. figure 5.12.a), cette position est fixée durant 60 s. Pour finir, la plaque supérieure est remise rapidement à sa position d'origine.

La figure 5.12 présente le déplacement des bordures de Plateau situées sur les plaques inférieure et supérieure du rhéomètre pour une pression osmotique de 185 Pa. Comme nous pouvons le voir, la bordure de Plateau supérieure suit parfaitement le déplacement de la plaque supérieure du rhéomètre alors que la bordure de Plateau inférieure reste quasiment immobile sur la plaque inférieure. Des résultats similaires sont obtenus pour des pressions osmotiques comprises entre 61 et 370 Pa. Nous pouvons donc considérer que le glissement est négligeable dans cette étude pour ce système de tensioactifs dont les caractéristiques physico-chimiques sont précisées dans le paragraphe 2.2.3.

5.4 Réponse viscoélastique des mousses cristallines à pression osmotique fixée

Une fois l'échantillon monocristallin mis en place, le module complexe de cisaillement G^* est mesuré. Dans un premier temps, nous présentons les variations de G^* avec la fréquence et l'amplitude de déformation pour une pression osmotique Π

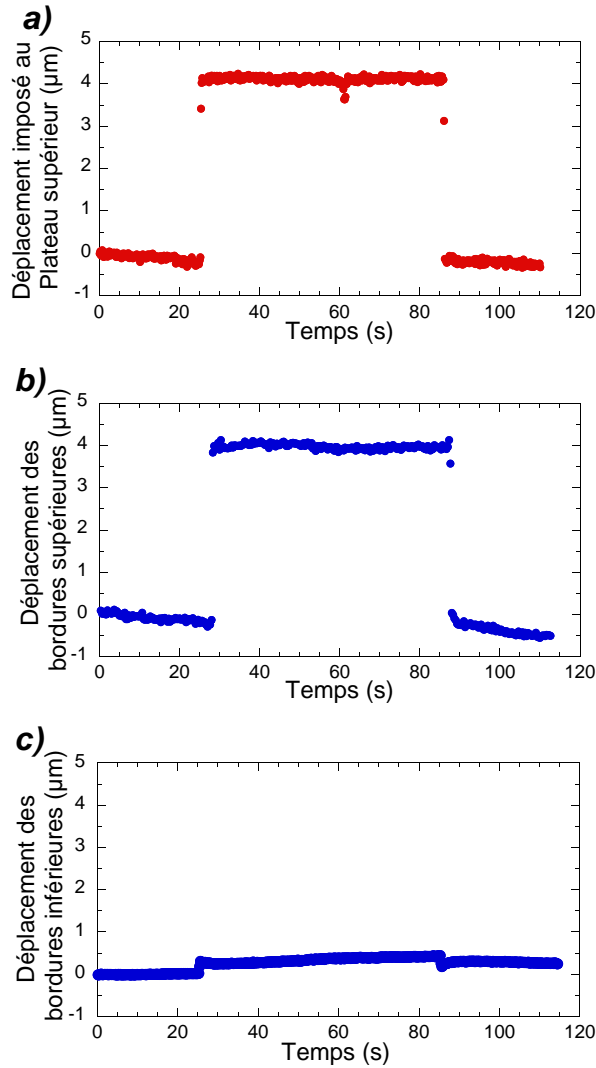


Figure 5.12 *Déplacement des bordures de Plateau au niveau des plateaux supérieur (b) et inférieur (c) du rhéomètre comparé au déplacement imposé au plateau supérieur (a). La pression osmotique appliquée à la mousse (SLES-CAPB à 40 % de glycérol) est $\Pi = 185 \text{ Pa}$.*

qui correspond à une teneur en gaz proche de celle des mousses 3D désordonnées ($\Phi = 93 \pm 0.5 \%$) étudiées dans le chapitre 4. Pour une mousse 3D de structure c.f.c., de diamètre de bulle d , de tension de surface T et de fraction volumique de gaz Φ , la pression osmotique est donnée par la relation [5] :

$$\frac{\Pi d}{T} = 14.4 \frac{(\Phi - \Phi^*)^2}{\sqrt{1 - \Phi}} \quad (5.10)$$

Pour notre échantillon ($d = 348 \pm 8 \mu\text{m}$, $T = 29.1 \pm 0.6^\circ\text{C}$), une fraction volumique $\Phi = 0.936$ correspond à une pression $\Pi = 185 \text{ Pa}$, en supposant une structure c.f.c. parfaite. Dans la mesure où nos échantillons sont confinés et que les bordures de Plateau en contact avec les parois contiennent plus de liquide que celles présentes dans le volume de l'échantillon, cette relation n'est pas exacte. Dans la suite du paragraphe 5.4, nous fixons la pression osmotique à $\Pi = 185 \text{ Pa}$.

5.4.1 Influence de l'amplitude de déformation

Dans le cadre de cette étude, nous nous intéressons à la réponse linéaire, attendue aux petites déformations. La figure 5.13 présente les modules G' et G'' d'une mousse ordonnée pour deux amplitudes de déformation γ_o qui se distinguent de plus d'un facteur deux.

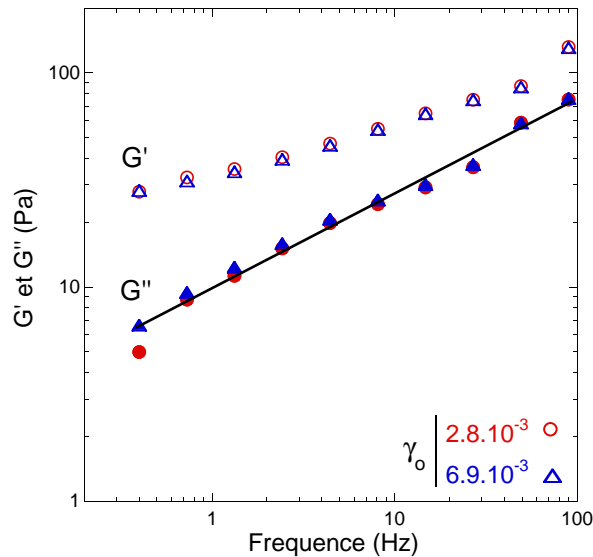


Figure 5.13 Influence de l'amplitude de déformation sur la réponse viscoélastique d'une mousse monodisperse ordonnée SLES-CAPB à 40 % de glycérol ($\Pi = 185 \text{ Pa}$). Le diamètre moyen des bulles est $d = 348 \pm 8 \mu\text{m}$ et l'épaisseur de l'échantillon est $h = 1.45 \text{ mm}$ ($n = 5$ couches de bulles). G'' varie comme f^Δ avec $\Delta = 0.44 \pm 0.01$.

Nous observons que les modules de cisaillement ne dépendent pas de l'amplitude de déformation, ce qui confirme que nous sommes en régime linéaire. La linéarité de la réponse mécanique a été vérifiée de la même façon pour toutes les pressions osmotiques étudiées (59, 101, 185 et 370 Pa). Dans la suite, nous présentons uniquement les résultats obtenus pour $\gamma_o = 6.9 \cdot 10^{-3}$. Par ailleurs, nous observons que G'

et G'' augmentent fortement avec la fréquence. Une mousse désordonnée de même composition, de même fraction volumique en gaz et de même taille moyenne de bulles aurait un module statique $G_o = 33$ Pa (cf. équation 1.20). Sur la figure 5.13, nous voyons que G' décroît de plus en plus lentement lorsque la fréquence diminue. Nous pouvons donc penser que les modules obtenus pour des fréquences inférieures à 1 Hz sont proches du module statique. Or à 0.4 Hz, $G' = 29$ Pa. Cette valeur est du même ordre de grandeur que celle attendue pour les mousses polydisperses. De plus, la dissipation anormale observée est de la forme $G'' \sim f^\Delta$ avec, en ajustant l'exposant Δ : $\Delta = 0.44 \pm 0.01$. Dans le paragraphe 5.6, nous comparons cette dissipation à celle observée pour les mousses confinées désordonnées.

5.4.2 Comparaison avec les mousses polydisperses

Nous avons mesuré le module complexe de cisaillement d'une mousse polydispersée pour la même solution moussante (SLES-CAPB à 40 % de glycérol) et une fraction volumique de gaz ($\Phi = 0.93 \pm 0.005$). La mousse est fabriquée avec le générateur à colonne poreuse (cf. paragraphe 4.3.1) pour un diamètre moyen $d = 178 \mu\text{m}$ ou $d = 216 \mu\text{m}$. La polydispersité est caractérisée comme expliqué dans le paragraphe 4.3.2 : $\mu_2 = 0.6 \pm 0.2$. La figure 5.14 montre les variations de G' et G'' avec la fréquence, elles sont cohérentes avec celles reportées précédemment pour des échantillons désordonnés de tailles de bulles comparables et de même fraction volumique de gaz Φ [24]. Par contre, nous observons que

- G' augmente beaucoup plus faiblement avec la fréquence, en comparaison avec les mousses ordonnées (cf. figure 5.13),
- G'' croît selon une loi de puissance $G'' \sim f^\Delta$ avec $\Delta \simeq 0.42 \pm 0.01$,
- un plateau apparaît pour G'' pour les petites fréquences jusqu'à environ 3 Hz.

Cette différence peut s'expliquer par le mûrissement qui existe dans nos échantillons polydisperses, mais que nous avons supprimé par la formulation de gaz dans les mousses ordonnées. En effet, aux très basses fréquences, la réponse viscoélastique est dominée par la dynamique des réarrangements induits par le mûrissement (cf. paragraphe 1.3.2) [1]. Le plateau de G'' est dû à la superposition du pic de G'' lié au mûrissement observé pour des fréquences de l'ordre de $10^{-3} - 10^{-2}$ Hz [9] avec la dissipation anormale $G'' \sim f^\Delta$ qui domine à des fréquences supérieures à quelques hertz.

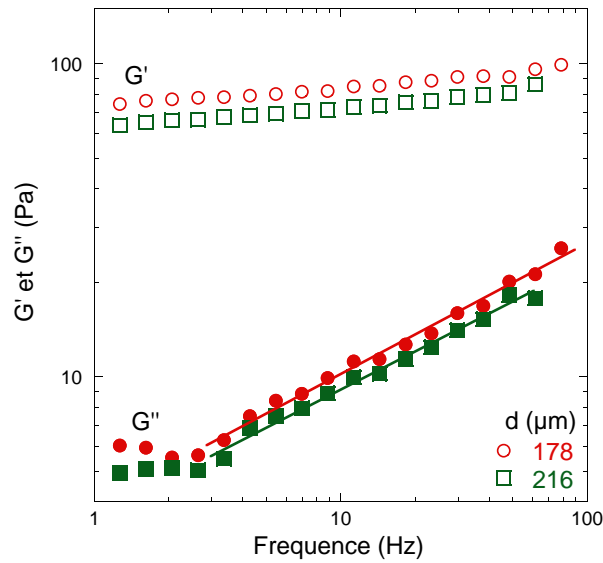


Figure 5.14 Réponse viscoélastique d'une mousse polydisperse SLES-CAPB à 40% de glycérol $\Phi = 0.93 \pm 0.005$ (données K. Krishan et al. [24]). Le diamètre moyen des bulles est indiqué sur la figure. L'amplitude de déformation est $2.7 \cdot 10^{-3}$. Entre 3 et 100 Hz, $G'' \sim f^\Delta$ avec $\Delta = 0.41 \pm 0.01$.

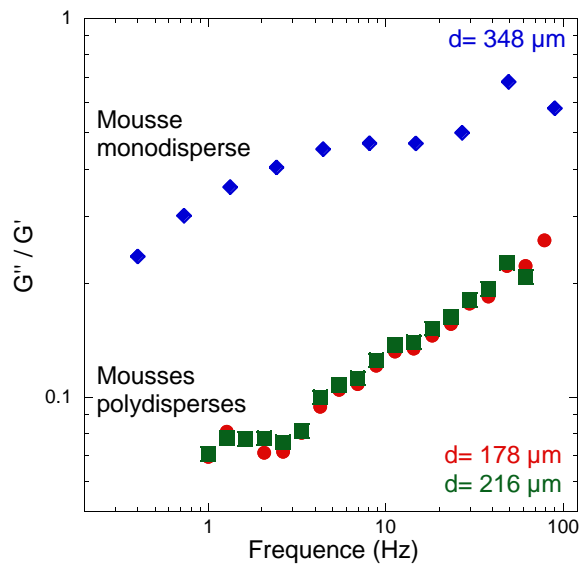


Figure 5.15 Module de perte en fonction de la fréquence pour les mousses désordonnées et les mousses ordonnées de SLES-CAPB à 40% de glycérol.

Comme dans notre étude sur les mousses désordonnées (paragraphe 4.2), nous représentons le module de perte G''/G' en fonction de la fréquence de façon à séparer les effets dus à la taille des bulles qui gouvernent l'élasticité statique, de ceux qui gouvernent la fréquence caractéristique de relaxation. La figure 5.15 montre que les facteurs de perte dans les mousses ordonnées et désordonnées sont qualitativement différents. Pour les mousses cristallines, G''/G' augmente jusqu'à un plateau proche de 0.6 alors que pour les mousses polydisperses, il est constant pour des fréquences comprises entre 1 et 3 Hz puis il augmente avec la fréquence.

Nous avons vu au paragraphe 4.2 pour les mousses polydisperses avec des interfaces rigides que les facteurs de perte obtenus pour une même mousse avec des tailles de bulles différentes se superposent si un facteur multiplicatif Ω est appliqué à la fréquence. Ce facteur dépend seulement de la taille des bulles ($\Omega \sim d^2$ dans le cas des interfaces rigides). Pour les interfaces mobiles, le facteur d'échelle en fréquence devrait être $\Omega \sim d$ [24]. Or nos échantillons ordonnés sont composés de bulles environ deux fois plus grandes que celles des mousses désordonnées. Nous constatons sur la figure 5.15, qu'un simple facteur deux en fréquence ne suffit pas pour superposer les facteurs de pertes des deux types de mousses. Plusieurs hypothèses peuvent être avancées pour expliquer une telle différence. Tout d'abord, la taille des échantillons que nous étudions n'est pas infinie. Les mousses ordonnées sont constituées uniquement de 5 couches de bulles alors que les échantillons de mousses polydisperses étudiés sont composés au minimum de 20 couches de bulles dans l'entrefer. Il est possible que le confinement des mousses dans l'entrefer ait une influence sur la rhéologie. Une autre possibilité est que l'utilisation du C_6F_{14} pourrait modifier la réponse viscoélastique. En effet, l'utilisation de ce gaz permet de ralentir fortement le mûrissement mais sa présence pourrait aussi modifier la viscoélasticité des interfaces. Pour finir, la structure d'une mousse ordonnée étant très différente de celle d'une mousse polydisperse, il est possible que d'autres modes de relaxations interviennent. La structure des mousses étant parfaitement contrôlée, il serait intéressant d'étudier le lien entre les modules de cisaillement des mousses ordonnées aux modules de dilatation et de cisaillement des interfaces présentés sur la figure 5.16 pour le système SLES–CAPB à 40 % de glycérol. Pour ce système aux interfaces mobiles, il est important de noter que les modules de cisaillement de surface sont plus élevés que ceux de dilatation, ce qui n'est pas le cas pour les systèmes rigides (cf. paragraphes 2.3 et 2.4).

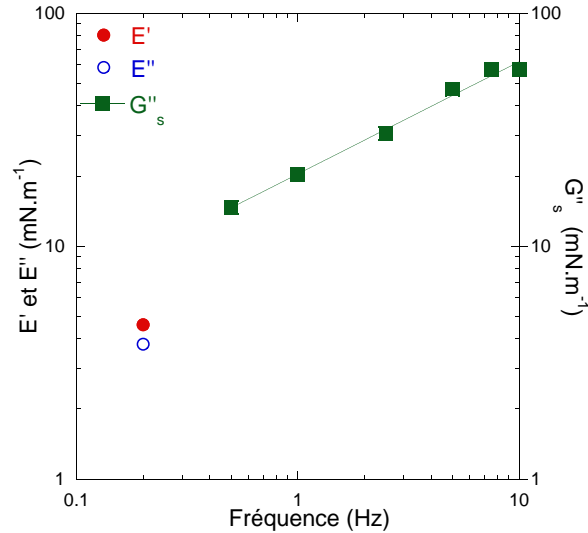


Figure 5.16 Modules de dilatation de surface E' et E'' pour une amplitude de déformation relative de 0.9% et module de cisaillement de surface G''_s pour une amplitude de déformation de 2.10^{-4} , pour le système SLES–CAPB à 40% de glycérol. Nous rappelons que $G'_s(f) \simeq 0$. La droite représente une loi de puissance $G''_s \sim f^\Delta$ avec $\Delta = 0.48$.

Même si les différences quantitatives entre les comportements viscoélastiques des mousses ordonnées et désordonnées soulèvent beaucoup de questions, nos expériences mettent en évidence un résultat qualitatif important : les mousses ordonnées présentent une forte dissipation anormale ($G'' \sim f^\Delta$ avec $\Delta = 0.44 \pm 0.01$). Cette dissipation ne peut donc pas avoir pour origine le désordre topologique de l'empilement comme le suppose le modèle des zones faibles [31] ou celui des modes mous de relaxation [48] (cf. paragraphe 4.2). Ce résultat est cohérent avec ceux que nous avons établis pour les mousses aux interfaces rigides pour lesquelles les variations du facteur de perte en fonction de la fréquence n'était pas non plus compatible avec la prédiction de ces modèles génériques. Par ailleurs, il est aussi important de noter que le module de perte de cisaillement interfacial G''_s suit aussi une loi de puissance en f^Δ avec $\Delta = 0.48 \pm 0.01$. Cet exposant Δ est très proche de celui obtenu pour les modules de perte des mousses ordonnées ou polydisperses, ce qui suggère un lien entre les dissipations interfaciales et macroscopiques.

5.5 Effet de la pression osmotique

La cellule osmotique permet de contrôler l'assèchement de la mousse. Nous avons étudié la réponse viscoélastique des mousses monodisperses ordonnées pour des pressions osmotiques Π comprises entre 59 et 370 Pa. La fraction volumique de gaz équivalente pour une mousse 3D de structure c.f.c. ou Kelvin serait comprise entre 0.86 et 0.97 (selon l'équation 5.10). D'après nos observations par vidéomicroscopie, la structure est c.f.c. pour $\Pi < 60$ Pa et de type Kelvin pour $\Pi \geq 370$ Pa. Pour $\Pi = 101$ Pa et $\Pi = 185$ Pa, nous observons un mélange de domaines c.f.c. et c.c.. La transition entre les deux structures se produit progressivement ce qui est cohérent avec les observations de R. Höhler et al. [5].

Comme nous le voyons sur la figure 5.17.a, plus la mousse est sèche et plus le module élastique G' est grand. Nous relevons la valeur de G' à 0.4 Hz et nous la portons en fonction de Π sur la figure 5.18.a et en fonction de Φ sur la figure 5.18.b. Elle est comparée au module prédit par T. Mason et al. pour les mousses ordonnées, de structure c.f.c., dans la limite statique [76] :

$$\frac{G'd}{2T} = \frac{9k}{16\sqrt{2}} \frac{\Phi^2}{(\Phi^*)^{\alpha+1}} (\Phi - \Phi^*)^{\alpha-2} [\Phi(\alpha - 2) + \Phi^*] \quad (5.11)$$

avec k une constante, $\alpha = 2.5$ et $\Phi^* = 0.74$. Sur la figure 5.18.b, nous comparons cette loi à nos mesures et nous ajustons le coefficient k . Nous obtenons $k = 0.30 \pm 0.01$. Cette loi est donc compatible avec nos modules dans le domaine c.f.c.

Le module de perte G'' dépend aussi de la pression osmotique comme le montre la figure 5.17.b. L'effet de la pression osmotique est plus important à basses fréquences ($f < 5$ Hz) qu'à hautes fréquences ($f > 20$ Hz). Cette dépendance avec Π montre que le couplage entre la dissipation anormale et la viscoélasticité de cisaillement interfaciale doit dépendre de la teneur en liquide des mousses. Le rôle des interfaces et leur couplage hydrodynamique avec les écoulements dans l'épaisseur des films et dans les bordures de Plateau devra être quantitativement mis en évidence expérimentalement dans les mousses ordonnées. De plus, la structure simple (comparée à celle d'une mousse désordonnée) devrait permettre une modélisation, au-delà des lois d'échelles.

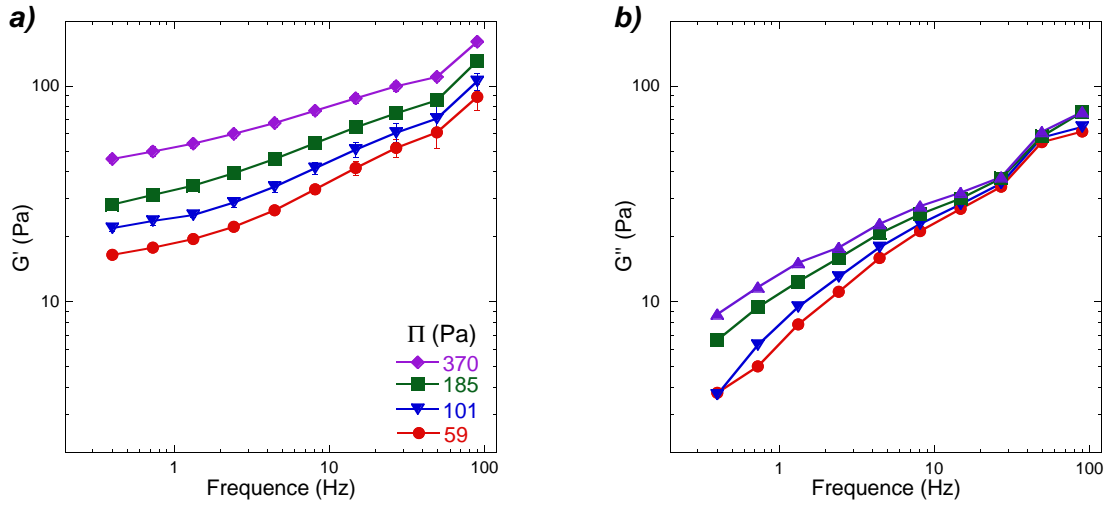


Figure 5.17 Modules de cisaillement G' et G'' d'une mousse ordonnée en fonction de la fréquence, pour différentes pressions osmotiques.

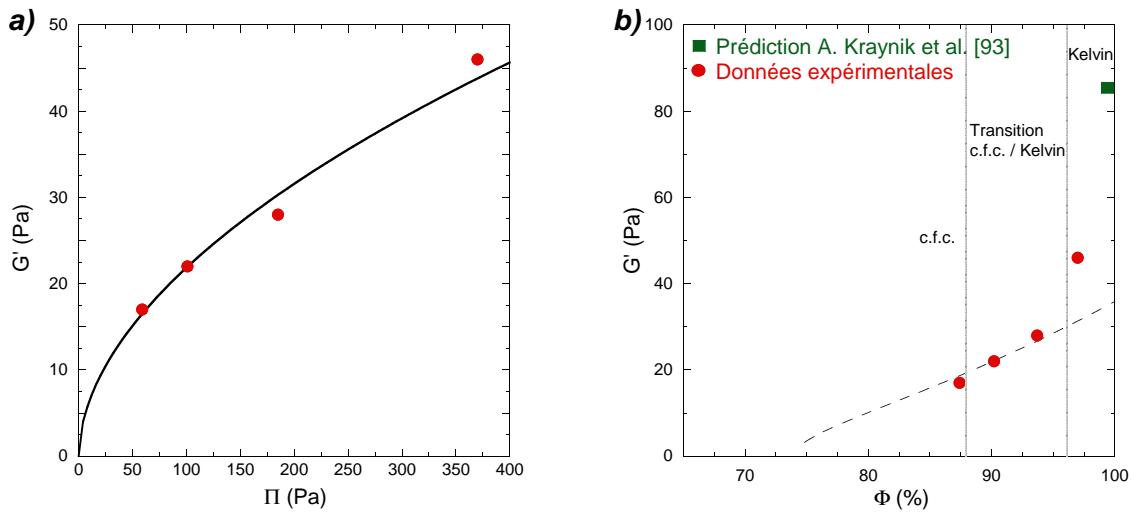


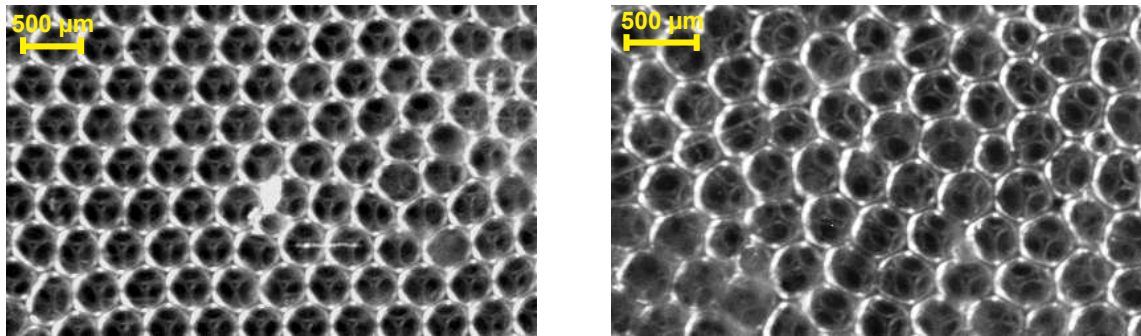
Figure 5.18 Module G' à 0.4 Hz en fonction de a) la pression osmotique et b) la fraction volumique. Données de la figure 5.17 pour une solution de SLES-CAPB avec 40% de glycérol ($T = 29.1 \text{ mN.m}^{-1}$ et $d = 348 \pm 8 \text{ }\mu\text{m}$). Sur a) nous avons ajusté une loi de puissance $G' \sim \Pi^\Delta$ et nous obtenons $\Delta = 0.43$. Sur b) la courbe pointillée représente le module statique prédit pour les mousses ordonnées de structure c.f.c. (équation 5.11) avec $k = 0.30 \pm 0.01$; le module statique prédit par A. Kraynik et al. [96] vaut $G_{Kelvin} = 1.00 T/d$.

5.6 Comparaison avec une mousse confinée désordonnée

Enfin, nous avons testé l'impact du désordre sur la réponse viscoélastique des mousses confinées. Comme précédemment, nous avons mesuré le module complexe de cisaillement des mousses constituées de cinq couches de bulles mais de structure désordonnée. Pour cela nous avons fabriqué des multicouches polydisperses de même taille moyenne de bulles que les multicouches monodisperses.

Tout d'abord, une mousse monodisperse est placée dans le rhéomètre. Cette mousse est légèrement asséchée afin d'évacuer le surplus de liquide lié à sa fabrication (cf. paragraphe 5.3.2). En déplaçant verticalement le plateau supérieur du rhéomètre plusieurs fois, quelques films se cassent. Ceci introduit de la polydispersité et confère à la mousse une structure désordonnée.

Comme nous le voyons sur la figure 5.19.b, la première couche située juste sous le plateau supérieur du rhéomètre est désordonnée (comparé à la figure 5.19.a) et les couches en profondeur le sont encore plus. Nous ne distinguons plus les bordures de Plateau caractéristiques de l'empilement c.f.c. (cf. figure 5.19.a) attendues pour cette pression osmotique.



Mousse ordonnée

Mousse désordonnée

Figure 5.19 Photographies de deux mousses, celle de gauche est monodisperse ordonnée et celle de droite est désordonnée. Les photos ont été prises pour une pression osmotique de 185 Pa. Les taches présentes sur les photos sont dues à des traces opaques à la surface des plaques silanisées.

La figure 5.20 présente le module des mousses désordonnées et leur comparaison avec ceux des mousses ordonnées. Nous observons que les modules sont indépendants de la structure sur toute la gamme de pression osmotique. Cette indépendance est cohérente avec la comparaison des multicouches ordonnées avec les mousses 3D

polydisperses réalisée dans le paragraphe 5.4.2. Toutefois, le désordre structural au sein de ces multicouches n'est sans doute pas aussi important que celui dans les mousses 3D. Pour conclure définitivement sur l'effet du désordre, il serait nécessaire de le caractériser de manière quantitative en volume.

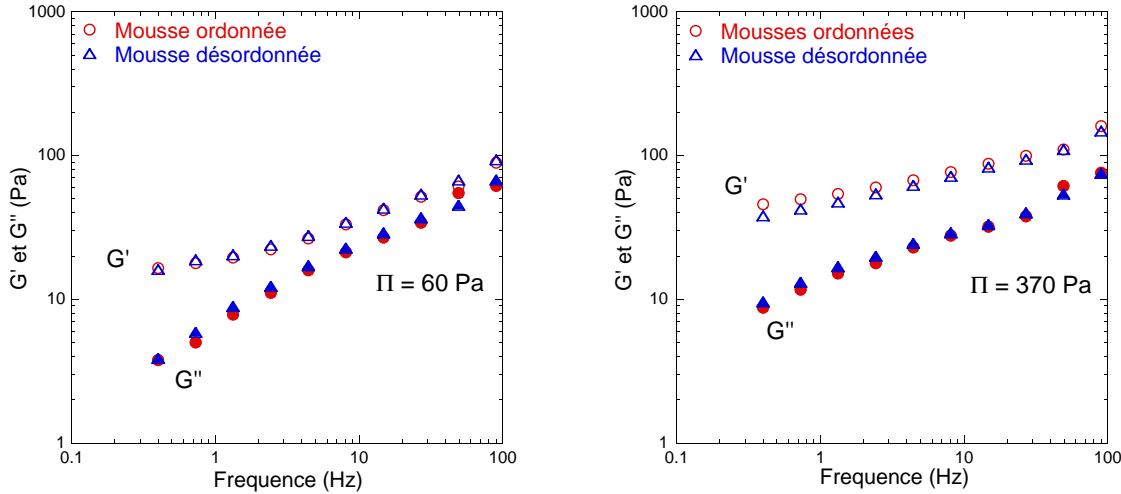


Figure 5.20 Comparaison de la réponse viscoélastique des mousses (*SLES-CAPB* à 40 % de glycérol) selon leur ordre cristallin. Sur la figure de gauche sont présentées l'évolution de G' et G'' lorsque la mousse est humide ($\Pi = 60 \text{ Pa}$) et sur celle de droite lorsque la mousse est sèche ($\Pi = 370 \text{ Pa}$). Le diamètre moyen des bulles est $d = 348 \pm 8 \mu\text{m}$.

5.7 Conclusion

Nos travaux ont montré qu'il est possible de fabriquer des mousses ordonnées à grande échelle ($7 \text{ cm} \times 10 \text{ cm} \times 5$ couches). En partant de mousses monodisperses désordonnées (produites avec un générateur microfluidique), présentant peu de mûrissement grâce à l'utilisation d'un mélange judicieux de gaz, nous obtenons des structures ordonnées sous l'effet d'un cisaillement oscillatoire de grande amplitude de taux de cisaillement. Ces structures peuvent ensuite être asséchées. Nos mesures du module de cisaillement en fonction de l'amplitude de déformation montrent que la réponse de ces multicouches ordonnées est bien linéaire à faible amplitude à l'instar de la réponse des mousses 3D polydisperses.

Nos résultats montrent qu'une loi d'échelle $G'' \sim f^\Delta$ avec $\Delta \approx 0.5$ persiste en l'absence de désordre topologique dans la gamme de fréquence étudiée. Ils conduisent

donc à penser que les relaxations viscoélastiques des interfaces elles-même doivent jouer un rôle clé à l'origine de ce comportement. Pour réunir tous les éléments nécessaires pour une modélisation, le module de cisaillement dilatationnel des films (dont l'épaisseur finie limite l'approvisionnement de la surface en tensioactifs) devra être mesuré dans la même gamme de fréquence que celle de nos études rhéologiques. Actuellement, les rhéomètres interfaciaux disponibles dans le commerce ne le permettent pas et il faudra concevoir une expérience dédiée. Nos mesures de la variation de G^* en fonction de la pression osmotique et de la fréquence mettent en évidence comment l'élasticité et les relaxations dépendent de la structure des mousses ordonnées. Enfin, nos résultats montrent que les relaxations viscoélastiques des mousses ne peuvent pas être expliquées par les modèles des mécanismes génériques basés sur le désordre topologique, proposés dans la littérature.

CONCLUSION

Les propriétés viscoélastiques des mousses résultent de processus qui se produisent sur une large gamme d'échelles spatiales et temporelles, allant de celle des tensioactifs qui s'adsorbent aux interfaces à celle des bulles et de leurs mouvements collectifs. L'objectif de cette thèse est d'identifier ces processus et leurs couplages, en distinguant notamment l'impact du désordre de l'empilement des bulles de celui de la rhéologie des interfaces. L'effet de ces couplages est attendu dans une gamme de fréquence typiquement supérieure au hertz, là où la dynamique du mûrissement devient négligeable. Nous avons abordé cette problématique par une démarche expérimentale multi-échelle. Elle consiste d'une part à élaborer des solutions moussantes de rigidité interfaciale contrôlée et caractérisée tant pour la réponse à une dilatation qu'à un cisaillement de surface ; d'autre part à mesurer la réponse viscoélastique de mousses modèles créées de façon à introduire sélectivement différents éléments caractéristiques de la structure des mousses 3D.

Dans ce but, nous avons étudié la viscoélasticité dilatationnelle et celle de cisaillement des interfaces de solutions moussantes constituées de différents mélanges concentrés de tensioactifs. Partant d'un mélange de base qui correspond à des interfaces mobiles (module dilatationnel de quelques mN.m^{-1} à basse fréquence), nous ajustons progressivement la rigidité des interfaces en ajoutant différents co-tensioactifs peu solubles dans l'eau (module dilatationnel augmenté jusqu'à deux ordres de grandeur). De manière remarquable, toutes les solutions ont le même module de cisaillement interfacial dominé par une viscosité non-newtonienne. En outre,

nous modulons la viscosité de volume par l'ajout de glycérol.

Dans le cas de mousses de structure 3D, la modélisation quantitative du couplage entre la viscoélasticité macroscopique et les propriétés interfaciales est difficile, non seulement à cause de leur géométrie complexe, mais aussi à cause de la nature de la dissipation qui peut être due à des écoulements du liquide en volume ou à la rhéologie interfaciale de dilatation comme de cisaillement. Pour simplifier ce problème, nous avons étudié des monocouches de bulles cisillées entre les parois d'un rhéomètre plan-plan à translation. Dans cette configuration, les films sont tous perpendiculaires aux parois, si bien que le couplage entre la déformation macroscopique et la dilatation interfaciale ou la dissipation dans les (ou proche des) bordures de Plateau pariétales est très faible. Au contraire, le cisaillement interfacial est fortement couplé au cisaillement imposé. Nous avons établi un modèle qui relie sans paramètre ajustable la réponse des monocouches à la tension de surface et la viscosité de cisaillement des interfaces. Connaissant celle-ci indépendamment, nous avons pu vérifier la validité de notre modèle sur trois décades en amplitude de taux de cisaillement.

En élaborant des mousses 3D de structure désordonnée à partir de nos différentes solutions et en étudiant leur comportement viscoélastique, nous avons testé la pertinence pour les mousses de plusieurs modèles publiés dans la littérature. Ils prédisent le module complexe de cisaillement d'empilements de grains mous (bulles, gouttes, suspensions concentrées de microbilles de gel...) à partir de mécanismes collectifs basés sur le désordre topologique de la structure. Selon ces modèles, les interactions entre les unités et leurs relaxations internes sont prises en compte par une fréquence caractéristique qui fixe de manière générique l'échelle des fréquences des modes collectifs. Nous avons montré expérimentalement que le comportement des mousses est incompatible avec cette prédiction : les lois d'échelle qui gouvernent la variation du module complexe de cisaillement en fonction de la fréquence dépendent fortement de la rigidité interfaciale dilatationnelle. Nous avons montré comment selon la rigidité interfaciale, le facteur de perte forme une courbe maîtresse lorsque la fréquence est normée par un facteur d'échelle. Ses variations avec la taille des bulles ou la viscosité du liquide moussant fournissent un critère robuste pour identifier le mécanisme dominant de dissipation. Dans le cas des interfaces rigides, il est compatible avec une résistance visqueuse due à l'écoulement dans les films entre les bulles. Si ces résultats montrent qualitativement qu'un modèle de viscoélasticité des mousses doit

prendre en compte la rhéologie des interfaces, le rôle du désordre reste à clarifier.

Pour élucider l'impact du désordre, nous avons donc mis en œuvre une troisième expérience. Elle consiste à étudier les mousses monodisperses de structure ordonnée, sous pression osmotique contrôlée. Les bulles monodisperses forment spontanément des structures polycristallines, mais le désordre dans les joints de grains reste élevé. Nous avons montré que sous l'effet d'une déformation oscillatoire de grande amplitude de taux de cisaillement, un polycristal de bulles se transforme en un monocristal. Cette approche nous a permis de réaliser la première étude expérimentale de la viscoélasticité des mousses ordonnées. Nous avons montré que les mousses ordonnées présentent qualitativement la même variation du module de perte avec la fréquence que les mousses désordonnées de même composition physico-chimique. Ce résultat est contraire à l'hypothèse des modèles de la viscoélasticité basés sur le désordre topologique. Il renforce notre conclusion que le large spectre de temps de relaxation viscoélastique des mousses 3D est dû à des processus à l'échelle des interfaces.

Ces résultats ouvrent de nombreuses perspectives. Nous souhaitons établir un modèle quantitatif de la viscoélasticité des mousses 3D ordonnées qui fait le lien avec la rhéologie des interfaces, dans le même esprit que pour les monocouches de bulles. A la différence des monocouches, ces systèmes comportent des films qui ne sont pas perpendiculaires aux parois du rhéomètre, il faudra donc tenir compte de leur rhéologie interfaciale dilatationnelle. Il sera essentiel de mesurer cette grandeur dans le domaine de fréquence de nos expériences rhéologiques 3D, bien au-delà du domaine accessible avec les rhéomètres interfaciaux commerciaux. La structure d'équilibre, la relation entre pression osmotique et fraction volumique et la réponse quasi-statique pourront être étudiées à l'aide du logiciel Surface Evolver. Enfin, il restera la question du rôle du désordre dont la généralité dépasse l'étude des mousses et dont les effets s'ajoutent à ceux de la rhéologie des films. Cette thèse nous a permis de faire les premiers pas sur ce chemin ambitieux.

ANNEXES

A Viscoélasticité des interfaces

Nous avons présenté au paragraphe 2.3, les données de dilatation interfaciale pour les systèmes :

- SLES–CAPB à 60 % de glycérol,
- AOK–LOH–POE,
- SLES–CAPB–LOH à 40 % de glycérol,
- SLES–CAPB–MAC à 40 % de glycérol.

et dans le paragraphe 2.4, les données de cisaillement de surface pour les systèmes :

- SLES–CAPB à 40 % de glycérol,
- SLES–CAPB–LOH sans glycérol,
- SLES–CAPB–LOH à 40 % de glycérol.

Les résultats obtenus pour les autres systèmes étant similaires, nous les présentons dans cette annexe.

A.1 Module de dilatation de surface

Dans cette partie, nous étudions les systèmes suivants :

- SLES–CAPB–LOH à 30 et 60 % de glycérol,
- SLES–CAPB–MAC à 60 % de glycérol.

Sur les figures A.1, A.2 et A.3, nous observons que les systèmes SLES–CAPB–LOH à 30 et 60 % de glycérol et SLES–CAPB–MAC à 60 % de glycérol présentent des comportements similaires aux autres systèmes précédemment étudiés. E' et E'' diminuent avec l'amplitude et augmentent avec la fréquence. De plus, E'' est systématiquement plus grand que E' .

La réponse dilatationnelle du système SLES–CAPB se distingue fortement de celle des autres solutions étudiées dans la mesure où elle présente une évolution temporelle marquée. Comme observé sur la figure A.4, les modules E' et E'' , initialement de quelques $\text{mN}\cdot\text{m}^{-1}$, augmentent significativement après un laps de temps de plusieurs minutes. Une cinétique similaire a été observée pour d'autres mélanges de tensioactifs cationiques et anioniques [44]. De manière remarquable, ce laps de temps croît avec la concentration en glycérol. Cet effet cinétique disparaît avec l'ajout d'un co-tensioactif (LOH ou MAC). Pour ces systèmes, E' et E'' augmentent rapidement dès la formation de l'interface ($t = 0$) et se stabilisent autour d'une valeur d'équilibre au bout de 50 secondes.

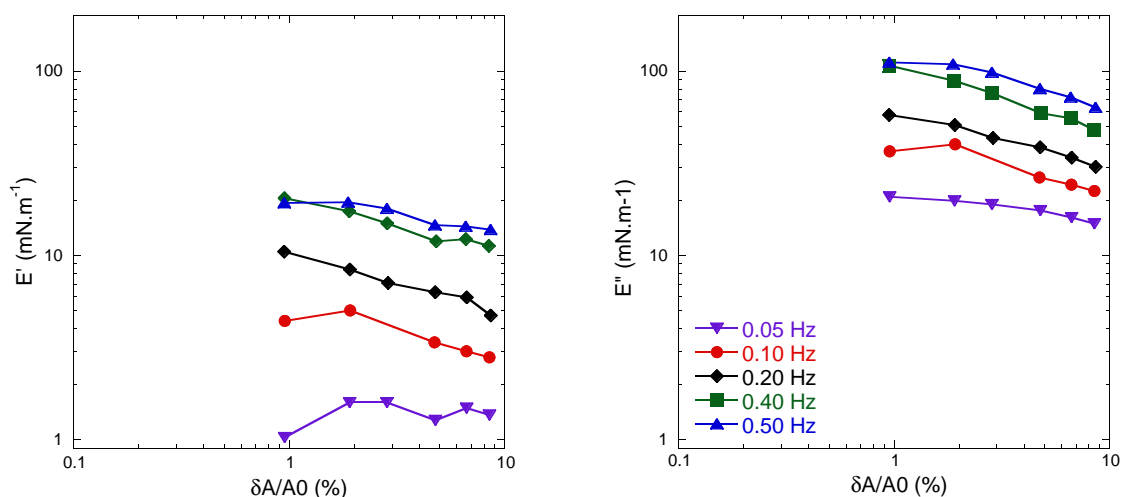


Figure A.1 Evolution des modules de dilatation de surface pour le système SLES–CAPB–LOH à 30 % de glycérol avec l'amplitude de déformation. Les mesures sont réalisées avec la méthode de la bulle dans le réservoir à $T = 21 \pm 2^\circ\text{C}$.

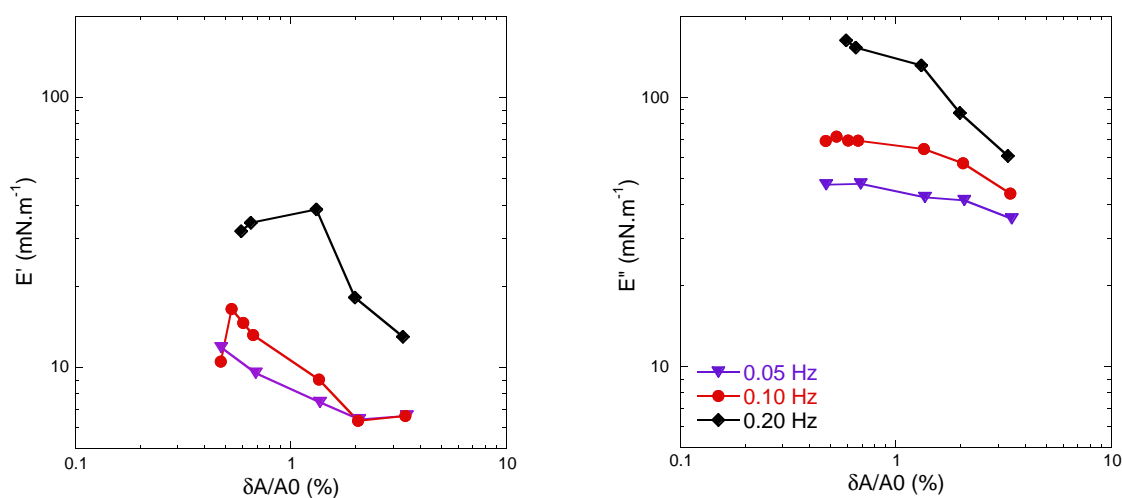


Figure A.2 Evolution des modules de dilatation de surface pour le système SLES-CAPB-LOH à 60% de glycérol avec l'amplitude de déformation. Les mesures sont réalisées avec la méthode de la bulle dans le réservoir à $T = 21 \pm 2^\circ \text{C}$. Pour ce système, il est impossible de mesurer les modules pour des fréquences supérieures à 0.2 Hz car la bulle se détache de l'aiguille.

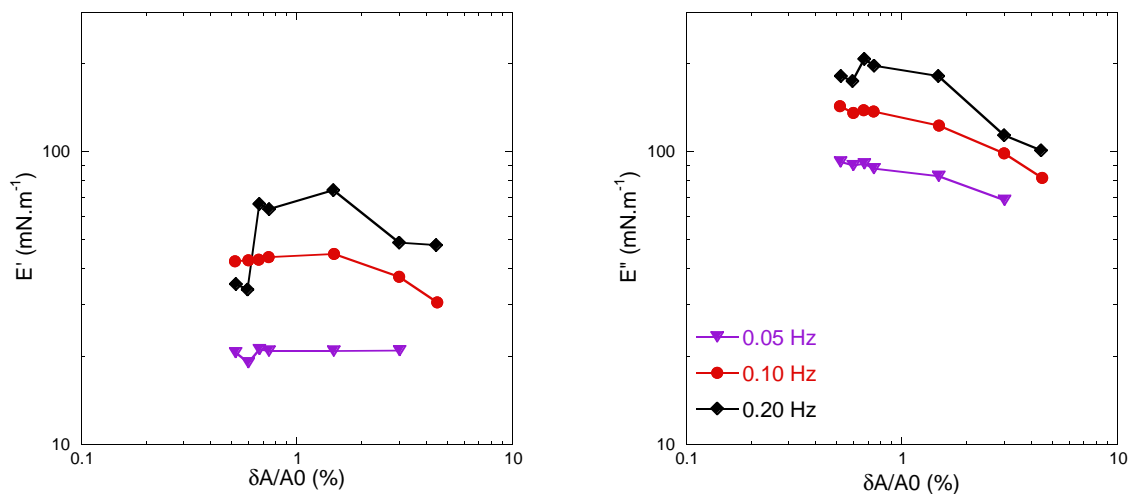


Figure A.3 Evolution des modules de dilatation de surface pour le système SLES-CAPB-MAC à 60% de glycérol avec l'amplitude de déformation. Les mesures sont réalisées avec la méthode de la bulle dans le réservoir à $T = 21 \pm 2^\circ \text{C}$

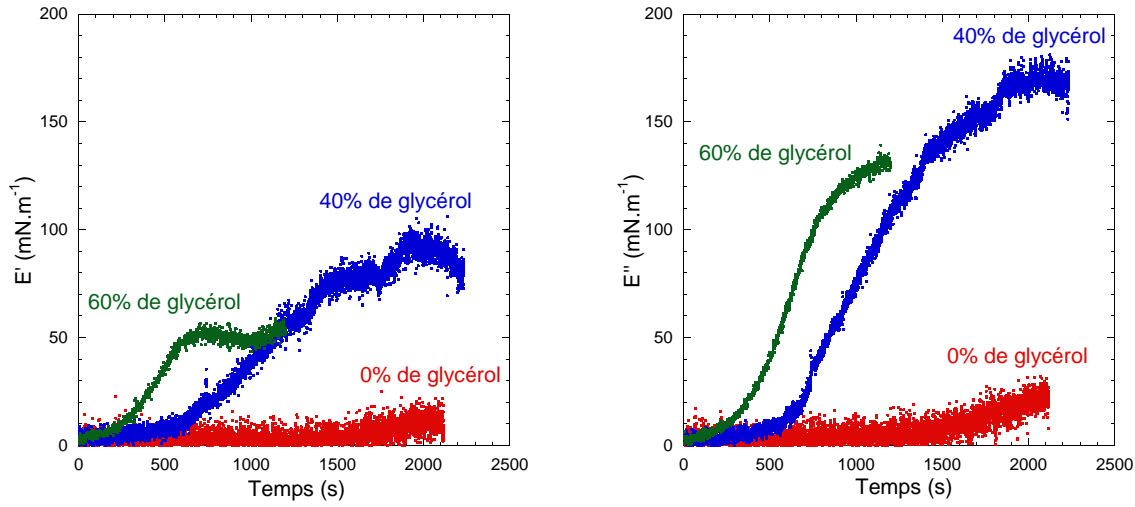


Figure A.4 Evolution du module de dilatation de surface avec le temps pour le système SLES–CAPB avec 0, 40 et 60% de glycérol. Les essais ont été réalisés à 22.5°C avec la méthode de la bulle oscillante dans le réservoir.

A.2 Module de cisaillement de surface

Dans ce paragraphe, nous présentons l'évolution des modules de cisaillement de surface avec l'amplitude de déformation et la fréquence pour les systèmes :

- AOK–LOH–POE,
- SLES–CAPB–MAC à 40% de glycérol,
- SLES–CAPB–LOH à 30 et 60% de glycérol.

Comme pour les systèmes présentés dans la partie 2.4, la réponse est purement visqueuse : $\eta_s'' \simeq 0$. Nous observons aussi des réponses non-linéaires similaires dans les gammes de fréquence et d'amplitude de déformation étudiées. La viscosité de cisaillement décroît lorsque la fréquence augmente ou lorsque l'amplitude de déformation diminue. Il est également remarquable que les valeurs de η_s soient du même ordre de grandeur pour tous les systèmes étudiés. La viscosité de cisaillement semble peu influencée par l'ajout de glycérol ou par le choix des tensioactifs.

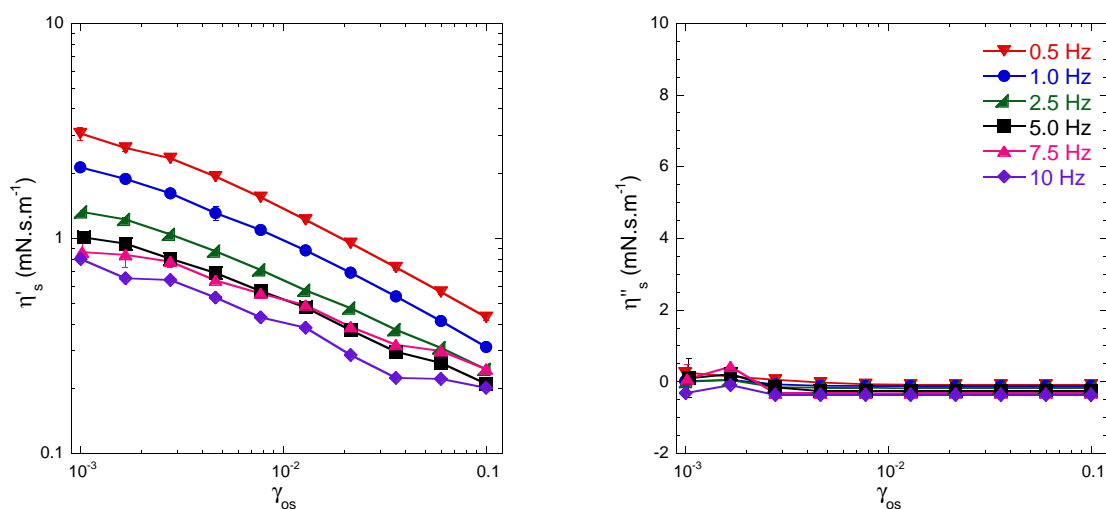


Figure A.5 Viscosité interfaciale de cisaillement en fonction de l'amplitude γ_{os} pour différentes fréquences à $T = 22.5 \pm 0.1^\circ\text{C}$ pour le système AOK-LOH-POE.

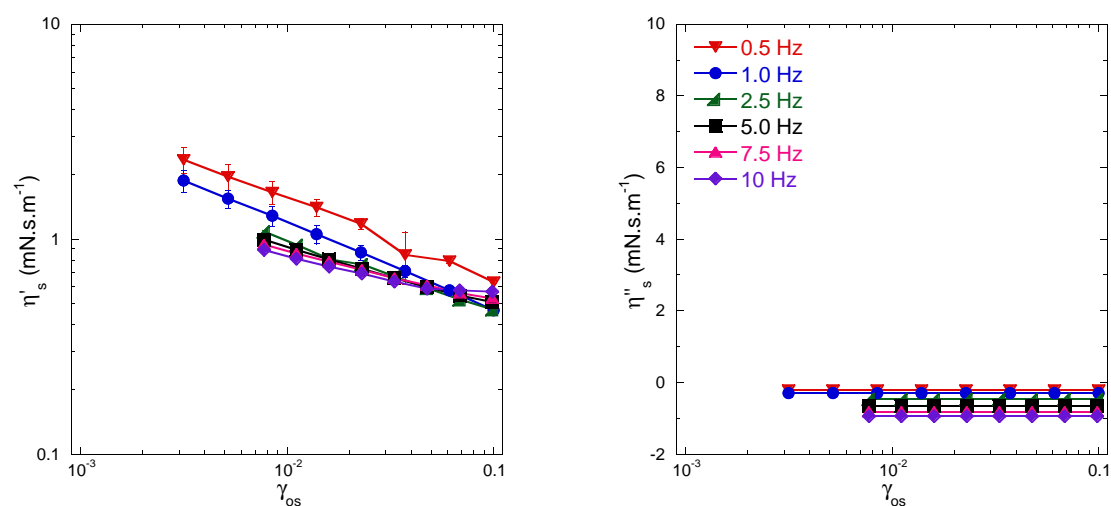


Figure A.6 Viscosité interfaciale de cisaillement en fonction de l'amplitude γ_{os} pour différentes fréquences à $T = 22.5 \pm 0.1^\circ\text{C}$ pour le système SLES-CAPB-LOH à 60% de glycérol.

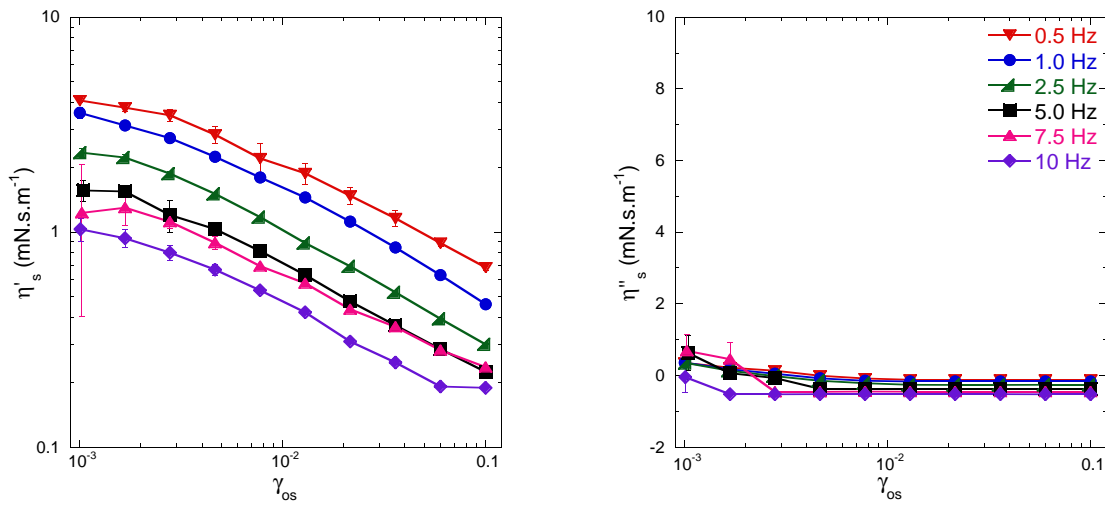


Figure A.7 Viscosité interfaciale de cisaillement en fonction de l'amplitude γ_{os} pour différentes fréquences à $T = 22.5 \pm 0.1^\circ\text{C}$ pour le système SLES-CAPB-MAC à 40% de glycérol.

B Influence du glissement sur la réponse viscoélastique de la monocouche

Dans le paragraphe 3.3.3, nous avons montré que les bordures de Plateau en contact avec les plateaux du rhéomètre relaxent lentement vers une position d'équilibre. Pour nous assurer que ce glissement est négligeable à l'échelle de temps de nos expériences rhéologiques, nous avons évalué sa contribution à la réponse viscoélastique mesurée par le rhéomètre. Une monocouche qui glisse peut être décrite schématiquement comme un ressort de module de cisaillement statique G_{mono} et un amortisseur de viscosité effective η_{eff} associés en série (cf. figure B.1).

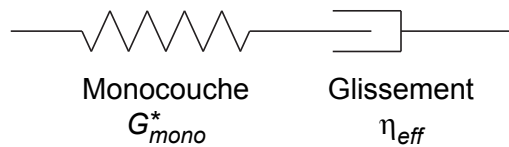


Figure B.1 Représentation schématique du comportement d'une monocouche de bulles glissant le long d'une paroi.

Sur la figure B.2 est représenté le déplacement d'une bordure de Plateau en contact avec le plateau supérieur du rhéomètre. Initialement, la bordure de Plateau est au repos. Au bout de 25 s, nous déplaçons rapidement de 4 μm le plateau supérieur du rhéomètre et nous observons le déplacement de la bordure de plateau durant 60 s (cf. figure 3.8.a). A $t = 85$ s, le plateau du rhéomètre est replacé dans sa configuration d'origine. Après avoir déplacé le plateau supérieur du rhéomètre, la bordure de Plateau se trouvant hors-équilibre, relaxe lentement vers sa position d'équilibre. En traçant la tangente à la courbe, nous mesurons le temps caractéristique τ de relaxation de la bordure de Plateau. Dans le tableau B.1, nous voyons que τ augmente avec Π . Le glissement ralentit lorsque la monocouche est asséchée. Dans la limite des temps long, $G_{mono}^* = G_{stat}$ et vaut 20.0 ± 1.8 Pa pour cette monocouche. A partir de ces mesures de τ , nous pouvons donc estimer $\eta_{eff} = G_{stat}\tau$ (cf. tableau B.1).

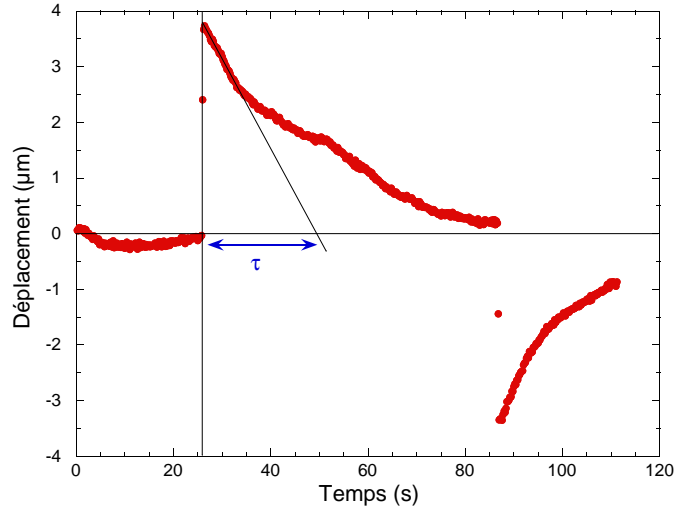


Figure B.2 Mesure du temps de relaxation τ des bordures de Plateau en contact avec le plateau supérieur du rhéomètre.

Π (Pa)	r (μm)	τ (s)	η_{eff} (Pa.s)
162	114	20	400 ± 30
593	36	104	2008 ± 156
1024	21	108	2016 ± 162

Tableau B.1 Temps de relaxation des bordures de Plateau d'une monocouche de SLES-CAPB-LOH contenant 40% de glycérol en fonction de la pression osmotique Π . r est le rayon de courbure des bordures de Plateau. Pour ce système, la tension de surface $T = 22.5 \pm 0.2 \text{ mN.m}^{-1}$, la longueur de film total $L = 6.3 \pm 0.5 \text{ m}$, l'aire de l'échantillon $S = 70 \text{ cm}^2$ et l'épaisseur de l'entrefer $h = 1.5 \text{ cm}$.

Nous étudions maintenant l'influence du glissement sur la réponse viscoélastique mesurée à l'aide du rhéomètre. Selon notre modèle simplifié où le glissement est décrit par l'association en série d'un ressort et d'un amortisseur (cf. figure B.1), le module de cisaillement de l'ensemble s'écrit :

$$\frac{1}{G^*} = \frac{1}{G_{mono}^*} + \frac{1}{i\omega\eta_{eff}} \quad (\text{B.1})$$

Nous en déduisons les parties réelles et imaginaires :

$$\begin{cases} G'_{mono} = \frac{\omega^2 \eta_{eff}^2 G'}{G'^2 + (G'' - \omega \eta_{eff})^2} \\ G''_{mono} = \frac{\omega \eta_{eff} [(\omega \eta_{eff} - G'') G'' - G'^2]}{G'^2 + (G'' - \omega \eta_{eff})^2} \end{cases} \quad (B.2)$$

Dans ce système d'équations, pour une pression osmotique donnée, η_{eff} est connue (cf. tableau B.1), G' et G'' sont déduits de la contrainte mesurée par le rhéomètre :

$$\begin{cases} G' = \frac{\sigma'_o}{\gamma_o L} \\ G'' = \frac{\sigma''_o}{\gamma_o L} \end{cases} \quad (B.3)$$

Les valeurs de G'_{mono} et de G''_{mono} sont calculées et comparées à celles de G'_{tot} et de G''_{tot} mesurées par le rhéomètre haute fréquence. Sur la figure B.3, nous voyons que la réponse viscoélastique mesurée par le rhéomètre haute fréquence correspond bien à la réponse de la monocouche. La contribution du glissement est bien négligeable dans nos essais dans la gamme de fréquence et d'amplitude de déformation étudiée.

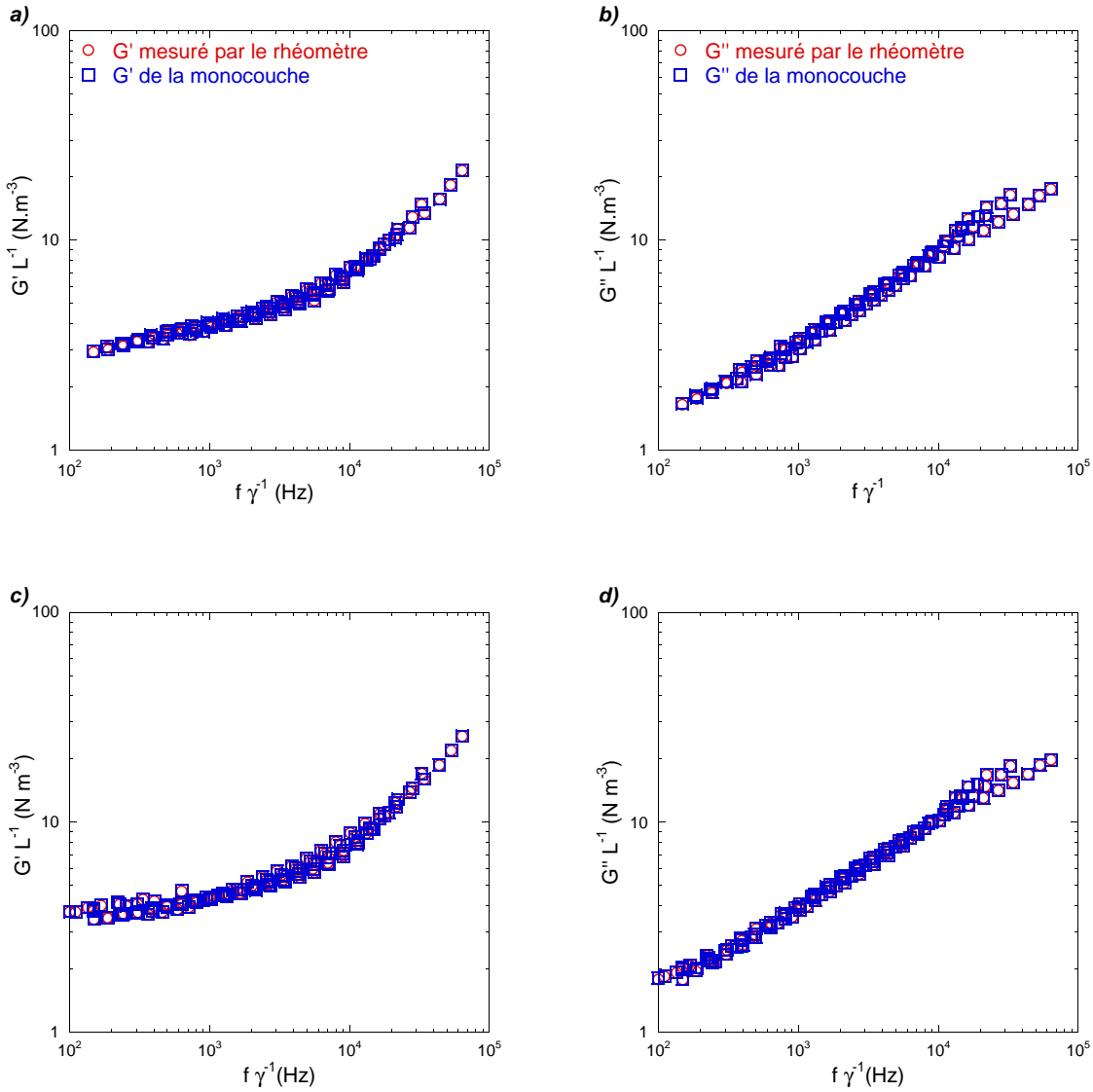


Figure B.3 Modules de cisailment complexes mesurés à l'aide du rhéomètre haute fréquence et comparés aux modules réels de la monocouche déduit de l'équation B.2 pour $\Pi = 160$ Pa a) et b) et $\Pi = 590$ Pa en c) et d). Les modules sont normés par la longueur totale de film L de la monocouche.

C Test de validation du rhéomètre : caractérisation d'un liquide visqueux Newtonien

Afin de vérifier que les mesures et la chaîne d'acquisition du rhéomètre sont fiables, les réponses viscoélastiques de deux liquides visqueux newtonien (du miel et du glycérol) sont mesurées. Leur module de cisailment complexe s'écrit $G^* = 2\pi i\eta f$. Les viscosités η du glycérol pur et du miel ont été mesurées avec un rhéomètre commercial (Bohlin instruments C-VOR). A 22.0°C, la viscosité du glycérol utilisé est de 1.1 Pa.s et celle du miel est de 8.5 Pa.s.

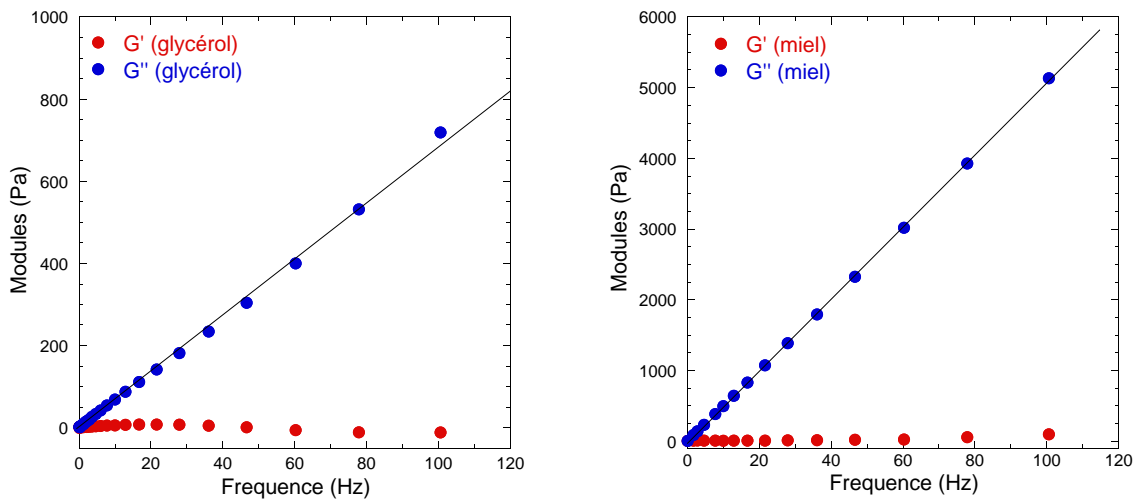


Figure C.1 Dépendance de G' et G'' en fonction de la fréquence de cisailment pour le glycérol à droite et le miel à gauche. Les mesures sont effectuées pour une déformation de $5 \cdot 10^{-3}$ et un entrefer de 2 mm.

La viscosité des échantillons est calculée à partir d'une régression linéaire sur G'' . Pour le glycérol, nous obtenons 1.09 ± 0.03 Pa.s et pour le miel 8.13 ± 0.16 Pa.s. Dans les deux cas les valeurs de viscosité obtenues sont très proches de celles mesurées indépendamment. Comme attendue, la partie réelle G' est constante et égale à 0.

D Fabrication des générateurs microfluidiques

Les générateurs microfluidiques permettent de fabriquer des mousses monodisperses avec des diamètres de bulles variant dans une gamme de 80 à 800 μm [87]. Dans cette annexe, nous expliquons comment nos générateurs sont fabriqués [97] et comment les paramètres de production de la mousse sont contrôlés.

D.1 Matériel nécessaire

Pour fabriquer un générateur microfluidique, nous avons besoin de :

- 1 capillaire cylindrique de 1 mm de diamètre extérieur (CM Scientific, Hollow Square Capillaries ID 1.00 x 1.00mm Length 50mm),
- 1 capillaire de section carrée de 1 mm de côté intérieur (CM Scientific, Hollow Round Glass Capillaries ID 0.80mm OD 1.00mm Length 100mm),
- 2 embouts Luer femelles,
- 1 lame de microscope en verre,
- 1 chalumeau,
- la colle époxyde (Araldite 2011).

Les capillaires cylindrique et de section carrée doivent s'ajuster parfaitement. Avant le montage, il convient de vérifier que le capillaire cylindrique s'introduit parfaitement dans celui de section carrée.

D.2 Effilage du capillaire cylindrique

Pour fabriquer des bulles micrométriques avec le générateur, l'extrémité du capillaire cylindrique doit être effilée. Pour cela, son extrémité est placée sur le côté d'une flamme de chalumeau pendant 5 à 10 s. Cette étape est délicate car le capillaire se bouche si il est trop chauffé ; mais si il ne l'est pas assez, l'effilage est insuffisant. Afin que l'effilage soit le plus symétrique possible, il est conseillé de tourner le capillaire pour que son extrémité soit chauffée de manière uniforme. La figure D.1 présente une photo du capillaire effilé prise au microscope. A partir de cette image, le diamètre b et la longueur l de la constriction sont mesurés, nous estimons le volume de la constriction $\Omega = \pi b^2 l/4$ et nous en déduisons le diamètre des bulles que le

générateur pourra produire [87] :

$$d = 2 \left(\frac{3}{4\pi} \Omega \right)^{1/3} \left(\frac{Q_g}{Q_l} \right)^{1/3} \quad (\text{D.1})$$

Le diamètre des bulles est contrôlé par le rapport des débits de liquide et de gaz. Cependant pour étudier une large gamme de diamètres de bulle, il est nécessaire de varier le volume de la constriction Ω . Pour cette raison, plusieurs générateurs doivent être fabriqués.

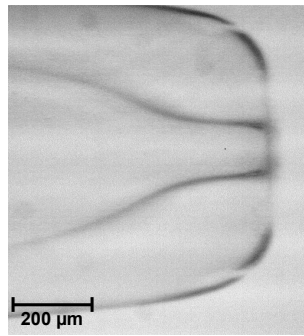


Figure D.1 Photo d'un capillaire cylindrique effilé au chalumeau. L'ouverture à l'extrémité du capillaire est réduite à 130 μm de diamètre.

D.3 Assemblage du générateur micro-fluidique

L'extrémité du capillaire cylindrique est introduite sur deux centimètres environ dans le capillaire de section carrée. Les deux capillaires emboîtés sont enfilés dans un embout Luer femelle percé (cf. figure D.2). Ce montage est collé sur une lame de microscope. Pour alimenter le générateur en gaz, un second embout Luer est placé à l'extrémité du capillaire carré.

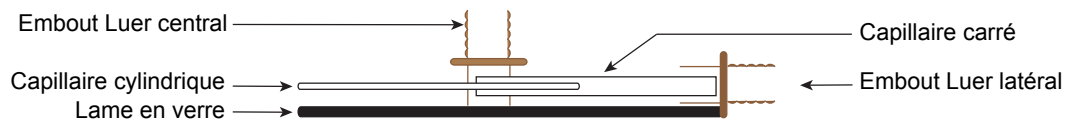


Figure D.2 Schéma du montage du générateur microfluidique avant collage. Il est alimenté en liquide par l'embout Luer central et en gaz par l'embout Luer latéral. La mousse sort par l'extrémité libre du capillaire cylindrique.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] I. Cantat, S. Cohen-Addad, F. Elias, F. Graner, R. Höhler, O. Pitois, F. Rouyer, and A. Saint-Jalmes. *Les mousses : structure et dynamique*. Collection Echelle. Belin, Paris, 2010.
- [2] D. Weaire and S. Hutzler. *The Physics of Foams*. Oxford University Press, Oxford, 2001.
- [3] J. A. F. Plateau. *Statique expérimentale et théorique des liquides soumis aux seules forces moléculaires*. Tome II. Gauthier-Villars, Paris, 1873.
- [4] S. Heitkam, W. Drenckhan, and J. Fröhlich. Packing spheres tightly : Influence of mechanical stability on close-packed sphere structures. *Physical Review Letters*, 108 :148302, 2012.
- [5] R. Höhler, Y. Y. C. Sang, E. Lorenceau, and S. Cohen-Addad. Osmotic pressure and structures of monodisperse ordered foam. *Langmuir*, 24 :418–425, 2008.
- [6] R. S. Farr and R. D. Groot. Close packing density of polydisperse hard spheres. *Journal of Chemical Physics*, 131 :244104, 2009.
- [7] H. M. Princen. Highly concentrated emulsions .1. cylindrical systems. *Journal of Colloid and Interface Science*, 71 :55–66, 1979.
- [8] H. M. Princen and A. D. Kiss. Osmotic-pressure of foams and highly concentrated emulsions .2. determination from the variation in volume fraction with height in an equilibrated column. *Langmuir*, 3 :36–41, 1987.
- [9] S. Cohen-Addad, R. Höhler, and Y. Khidas. Origin of the slow linear viscoelastic response of aqueous foams. *Physical Review Letters*, 93 :028302, 2004.

- [10] F. G. Gandolfo and H. L. Rosano. Interbubble gas diffusion and the stability of foams. *Journal of Colloid and Interface Science*, 194 :31–36, 1997.
- [11] S. Hilgenfeldt, S. A. Koehler, and H. A. Stone. Dynamics of coarsening foams : Accelerated and self-limiting drainage. *Physical Review Letters*, 86 :4704–4707, 2001.
- [12] V. Carrier and A. Colin. Coalescence in draining foams. *Langmuir*, 19 :4535–4538, 2003.
- [13] D. Grigoriev and C. Stubenrauch. Surface elasticities of aqueous β -dodecyl-d-maltoside solutions : A capillary wave study. *Colloids and Surfaces A : Physicochemical and Engineering Aspects*, 296 :67–75, 2007.
- [14] J.D. Ferry. *Viscoelastic Properties of Polymers*. Wiley, New-York, 1980.
- [15] A. Saint-Jalmes. Physical chemistry in foam drainage and coarsening. *Soft Matter*, 2 :836–849, 2006.
- [16] R. A. Leonard and R. Lemlich. A study of interstitial liquid flow in foam .i. theoretical model and application to foam fractionation. *A.I.Ch.E Journal*, 11 :18–25, 1965.
- [17] R. A. Leonard and R. Lemlich. A study of interstitial liquid flow in foam .ii. experimental verification and observations. *A.I.Ch.E Journal*, 11 :25–29, 1965.
- [18] A.-L. Biance, Sylvie Cohen-Addad, and R. Höhler. Topological transition dynamics in a strained bubble cluster. *Soft Matter*, 5 :4672–4679, 2009.
- [19] M. Durand and H. A. Stone. Relaxation time of the topological T1 process in a two-dimensional foam. *Physical Review Letters*, 97 :226101, 2006.
- [20] S. Hutzler, M. Saadatfar, A. van der Net, D. Weaire, and S. J. Cox. The dynamics of a topological change in a system of soap films. *Colloids and Surfaces A*, 323 :123–131, 2008.
- [21] N. D. Denkov, S. Tcholakova, K. Golemanov, K. P. Ananthpadmanabhan, and A. Lips. The role of surfactant type and bubble surface mobility in foam rheology. *Soft Matter*, 5 :3389–3408, 2009.
- [22] Nikolai D. Denkov, Vivek Subramanian, Daniel Gurovich, and Alex Lips. Wall slip and viscous dissipation in sheared foams : Effect of surface mobility. *Colloids and Surfaces A : Physicochemical and Engineering Aspects*, 263 :129–145, 2005.

-
- [23] S. Besson, G. Debrégeas, S. Cohen-Addad, and R. Höhler. Dissipation in a sheared foam : From bubble adhesion to foam rheology. *Physical Review Letters*, 101 :214504, 2008.
- [24] K. Krishan, A. Helal, R. Höhler, and S. Cohen-Addad. Fast relaxations in foam. *Physical Review E*, 82 :011405, 2010.
- [25] P. Oswald and M.S. Jean. *Rhéophysique*. Collection Echelles. Belin, Paris, 2005.
- [26] R. Höhler and S. Cohen-Addad. Rheology of liquid foam. *Journal of Physics Condensed Matter*, 17 :R1041–R1069, 2005.
- [27] A. M. Kraynik and D. A. Reinelt. Microrheology of random polydisperse foam. In *The XIV International Congress on Rheology*, Seoul, Korea, 2004.
- [28] H. M. Princen. Rheology of foams and highly concentrated emulsions : I. elastic properties and yield stress of a cylindrical model system. *Journal of Colloid and Interface Science*, 91 :160–175, 1983.
- [29] A. D. Gopal and D. J. Durian. Relaxing in foam. *Physical Review Letters*, 91 :1883031, 2003.
- [30] S. Vincent-Bonnieu, R. H. Hohler, and S. Cohen-Addad. Slow viscoelastic relaxation and aging in aqueous foam. *Europhysics Letters*, 74 :533–539, 2006.
- [31] A. J. Liu, S. Ramaswamy, T. G. Mason, H. Gang, and D. A. Weitz. Anomalous viscous loss in emulsions. *Physical Review Letters*, 76 :3017–3020, 1996.
- [32] C. Derec, G. Ducouret, A. Ajdari, and F. Lequeux. Aging and nonlinear rheology in suspensions of polyethylene oxide-protected silica particles. *Physical Review E*, 67 :061403, 2003.
- [33] D. M. A. Buzza, C. Y. D. Lu, and M. E. Cates. Linear shear rheology of incompressible foams. *Journal De Physique II*, 5 :37–52, 1995.
- [34] K. Golemanov, N. D. Denkov, N. D. Tcholakova, M. Vethamuthu, and A. Lips. Surfactant mixtures for control of bubble surface mobility in foam studies. *Langmuir*, 24 :9956–9961, 2008.
- [35] A. Saint-Jalmes and D. Langevin. Time evolution of aqueous foams : drainage and coarsening. *Journal of Physics : Condensed Matter*, 14 :9397, 2002.
- [36] A. G. Brown, William C. Thuman, and J. W. McBain. The surface viscosity of detergent solutions as a factor in foam stability. *Journal of Colloid Science*, 8 :491–507, 1953.

- [37] N. F. Djabbarah and D. T. Wasan. Dilational viscoelastic properties of fluid interfaces - III Mixed surfactant systems. *Chemical Engineering Science*, 37 :175–184, 1982.
- [38] M. Safouane, M. Durand, A. Saint Jalmes, D. Langevin, and V. Bergeron. Aqueous foam drainage. Role of the rheology of the foaming fluid. *Journal de Physique IV*, 11 :275–280, 2001.
- [39] O. Pitois, C. Fritz, and M. Vignes-Adler. Hydrodynamic resistance of a single foam channel. *Colloids and Surfaces a-Physicochemical and Engineering Aspects*, 261 :109–114, 2005.
- [40] V. Labiausse. *Rhéologie non linéaire des mousses aqueuses*. PhD thesis, Université de Marne-la-Vallée, Champs-sur-Marne, 2004.
- [41] K. D. Wantke, H. Fruhner, and J. Örtengren. Surface dilatational properties of mixed sodium dodecyl sulfate/dodecanol solutions. *Colloids and Surfaces A*, 221 :185–195, 2003.
- [42] F. Monroy, J. G. Kahn, and D. Langevin. Dilational viscoelasticity of surfactant monolayers. *Colloids and Surfaces A*, 143 :251–260, 1998.
- [43] S. G. Oh and J. C. Slattery. Disk and biconical interfacial viscometers. *Journal of Colloid and Interface Science*, 67 :516–525, 1978.
- [44] D. Varade, D. Carriere, L. R. Arriaga, A. L. Fameau, E. Rio, D. Langevin, and W. Drenckhan. On the origin of the stability of foams made from catanionic surfactant mixtures. *Soft Matter*, 7 :6557–6570, 2011.
- [45] G. Espinosa, I. Lopez-Montero, F. Monroy, and D. Langevin. Shear rheology of lipid monolayers and insights on membrane fluidity. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 108 :6008–6013, 2011.
- [46] P. Hébraud, F. Lequeux, and J. F. Palierne. Role of permeation in the linear viscoelastic response of concentrated emulsions. *Langmuir*, 16 :8296–8299, 2000.
- [47] M. Cloitre. Yielding flow and slip in microgel suspensions. In *Microgel Suspensions : Fundamentals and Applications*. Wiley-VCH, New-York, 2011.
- [48] B. P. Tighe. Relaxations and rheology near jamming. *Physical Review Letters*, 107 :158303, 2011.
- [49] I. Cantat. Gibbs elasticity effect in foam shear flows : a non quasi-static 2D numerical simulation. *Soft Matter*, 7 :448–455, 2011.

-
- [50] D. A. Reinelt and A. M. Kraynik. Viscous effects in the rheology of foams and concentrated emulsions. *Journal of Colloid And Interface Science*, 132 :491–503, 1989.
- [51] B. Dollet, F. Elias, C. Quilliet, C. Raufaste, M. Aubouy, and F. Graner. Two-dimensional flow of foam around an obstacle : Force measurements. *Physical Review E*, 71 :031403, 2005.
- [52] G. Debrégeas, H. Tabuteau, and J.-M. Di Meglio. Deformation and flow of a two-dimensional foam under continuous shear. *Physical Review Letter*, 87 :178305, 2001.
- [53] G. Katgert, A. Latka, M. E. Möbius, and M. Van Hecke. Flow in linearly sheared two-dimensional foams : From bubble to bulk scale. *Physical Review E*, 79 :066318, 2009.
- [54] M. F. Vaz, P. I. C. Teixeira, F. Graner, and S. J. Cox. Effect of the number of shells on the pressure and energy of two-dimensional free bubble clusters. *Colloids and Surfaces a-Physicochemical and Engineering Aspects*, 344 :33–36, 2009.
- [55] M. A. Fortes, F. Morgan, and M. F. Vaz. Pressures inside bubbles in planar clusters. *Philosophical Magazine Letters*, 87 :561–565, 2007.
- [56] I. B. Ivanov, K. D. Danov, K. P. Ananthapadmanabhan, and A. Lips. Interfacial rheology of adsorbed layers with surface reaction : On the origin of the dilatational surface viscosity. *Advances in Colloid and Interface Science*, 114 :61–92, 2005.
- [57] D. A. Edwards, H. Brenner, and D. T. Wasan. Measurement of interfacial shear viscosity. In *Interfacial transport processes and rheology*. Butterworth-Heinemann, Boston, 1991.
- [58] S. Costa, R. Hohler, and S. Cohen-Addad. The coupling between foam viscoelasticity and interfacial rheology. *Soft Matter*, 2013. DOI :10.1039/c2sm26644j.
- [59] L. W. Schwartz and H. M. Princen. A theory of extensional viscosity for flowing foams and concentrated emulsions. *Journal of Colloid and Interface Science*, 118 :201–211, 1987.
- [60] A. M. Kraynik and M. G. Hansen. Foam rheology : a model of viscous phenomena. *Journal of Rheology*, 31 :175–205, 1987.

- [61] G. Katgert, M. E. Mobius, and M. van Hecke. Rate dependence and role of disorder in linearly sheared two-dimensional foams. *Physical Review Letters*, 101 :058301, 2008.
- [62] S. Besson and G. Debrégeas. Statics and dynamics of adhesion between two soap bubbles. *European Physical Journal E*, 24 :109–117, 2007.
- [63] M. Le Merrer, S. Cohen-Addad, and R. Höhler. Bubble rearrangement duration in foams near the jamming point. *Physical Review Letters*, 108 :188301, 2012.
- [64] C. Raufaste, A. Foulon, and B. Dollet. Dissipation in quasi-two-dimensional flowing foams. *Physics of Fluids*, 21 :053102, 2009.
- [65] S. Cox, D. Weaire, and J. A. Glazier. The rheology of two-dimensional foams. *Rheologica Acta*, 43 :442–448, 2004.
- [66] K. A. Brakke. The surface evolver. In *Experimental Mathematics*, pages 141–165. Jones and Barlett Publishers, Inc., 1992.
- [67] G. K. Batchelor. Stress system in a suspension of force-free particles. *Journal of Fluid Mechanics*, 41 :545–570, 1970.
- [68] L. M. C. Sagis. Dynamic properties of interfaces in soft matter : Experiments and theory. *Reviews of Modern Physics*, 83 :1367–1403, 2011.
- [69] D. Barthès-Biesel. Modeling the motion of capsules in flow. *Current Opinion in Colloid and Interface Science*, 16 :3–12, 2011.
- [70] B. P. Tighe, E. Woldhuis, J. J. C. Remmers, W. van Saarloos, and M. van Hecke. Model for the scaling of stresses and fluctuations in flows near jamming. *Physical Review Letters*, 105 :088303, 2010.
- [71] B. Derjaguin. The elastical characteristics of foam. *Kolloid-Zeitschrift*, 64 :1–6, 1933.
- [72] C.W. Macosko. *Rheology : principles, measurements, and applications*. Wiley-VCH, 1994.
- [73] D. A. Reinelt and A. M. Kraynik. On the shearing flow of foams and concentrated emulsions. *Journal of Fluid Mechanics*, 215 :431–455, 1990.
- [74] S. Cohen-Addad, H. Hoballah, and R. Höhler. Viscoelastic response of a coarsening foam. *Physical Review E*, 57 :6897–6901, 1998.
- [75] S. Marze, R. M. Guillermic, and A. Saint-Jalmes. Oscillatory rheology of aqueous foams : surfactant, liquid fraction, experimental protocol and aging effects. *Soft Matter*, 5 :1937–1946, 2009.

-
- [76] T. G. Mason, Martin-D. Lacasse, Gary S. Grest, Dov Levine, J. Bibette, and D. A. Weitz. Osmotic pressure and viscoelastic shear moduli of concentrated emulsions. *Physical Review E*, 56 :3150–3166, 1997.
- [77] F. Monti. *Microrhéologie de suspensions colloïdales non ergodiques : Relaxations locales, dynamiques lentes et vieillissement*. PhD thesis, Université Pierre et Marie Curie, Paris, 2010.
- [78] D. J. Durian. Bubble-scale model of foam mechanics : Melting, nonlinear behavior, and avalanches. *Physical Review E*, 55 :1739–1751, 1997.
- [79] W. G. Ellenbroek, E. Somfai, M. van Hecke, and W. van Saarloos. Critical scaling in linear response of frictionless granular packings near jamming. *Physical Review Letters*, 97 :258001, 2006.
- [80] F. Rouyer, S. Cohen-Addad, M. Vignes-Adler, and R. Höhler. Dynamics of yielding observed in a three-dimensional aqueous dry foam. *Physical Review E*, 67 :021405, 2003.
- [81] W. W. Mullins. The statistical self-similarity hypothesis in grain growth and particle coarsening. *Journal of Applied Physics*, 59 :1341–1349, 1986.
- [82] J. Lambert, R. Mokso, I. Cantat, P. Cloetens, J. A. Glazier, F. Graner, and R. Delannay. Coarsening foams robustly reach a self-similar growth regime. *Physical Review Letters*, 104 :248304, 2010.
- [83] J. Lucassen and M. Van Den Tempel. Dynamic measurements of dilational properties of a liquid interface. *Chemical Engineering Science*, 27 :1283–1291, 1972.
- [84] E. H. Lucassen-Reynders. *Anionic surfactants physical chemistry of surfactant action*. Surfactant Science Series. Marcel Dekker, New York, 1981.
- [85] C. Stubenrauch and R. Miller. Stability of foam films and surface rheology : An oscillating bubble study at low frequencies. *Journal of Physical Chemistry B*, 108 :6412–6421, 2004.
- [86] G. Böhme and M. Stenger. On the influence of fluid inertia in oscillatory rheometry. *Journal of Rheology*, 34 :415–424, 1990.
- [87] E. Lorenceau, Y. Yip Cheung Sang, R. Höhler, and S. Cohen-Addad. A high rate flow-focusing foam generator. *Physics of Fluids*, 18 :097103, 2006.

- [88] W. T. Tsai. Environmental hazards and health risk of common liquid perfluoro-n-alkanes, potent greenhouse gases. *Environment International*, 35 :418–424, 2009.
- [89] A. J. Webster and M. E. Cates. Stabilization of emulsions by trapped species. *Langmuir*, 14 :2068–2079, 1998.
- [90] Y. Yip Cheung Sang. *Vers des micromousses stimulables*. PhD Thesis, Université Paris Diderot – Université Paris-Est Marne-la-Vallée, Paris, 2009.
- [91] A. van der Net, L. Blondel, A. Saugey, and W. Drenckhan. Simulating and interpreting images of foams with computational ray-tracing techniques. *Colloids and Surfaces A*, 309 :159–176, 2007.
- [92] Understanding two-probe geometry. <http://www.quantumwise.com/documents/manuals/ATK-2008.10/chap.audtb.html>, 2008.
- [93] P. Perrin, N. Devaux, P. Sergot, and F. Lequeux. Shear-induced formation of ordered monodisperse emulsions stabilized by an associating amphiphilic polyelectrolyte. *Langmuir*, 17 :2656–2663, 2001.
- [94] J. C. Tsai, G. A. Voth, and J. P. Gollub. Internal granular dynamics, shear-induced crystallization, and compaction steps. *Physical Review Letters*, 91 :064301, 2003.
- [95] N. Duff and D. J. Lacks. Shear-induced crystallization in jammed systems. *Physical Review E*, 75 :031501, 2007.
- [96] A. M. Kraynik and D. A. Reinelt. Linear elastic behavior of dry soap foams. *Journal of Colloid and Interface Science*, 181 :511–520, 1996.
- [97] R. Lespiat. *Jets, blocage et avalanches de mousses liquides*. PhD Thesis, Université Paris-Est Marne-la-Vallée, Paris, 2009.

Rhéologie multiéchelle des mousses liquides

Les mousses aqueuses sont des fluides complexes constitués de dispersions concentrées de bulles de gaz dans une solution de tensioactifs. A l'instar d'autres fluides complexes comme les émulsions ou les pâtes, une mousse se comporte comme un solide viscoélastique lorsque la fraction volumique de la phase continue est suffisamment faible pour que l'empilement des bulles soit bloqué. Ses propriétés mécaniques résultent de couplages entre processus se produisant à plusieurs échelles de temps et d'espace : celles des tensioactifs adsorbés aux interfaces liquide-gaz, celles d'une bulle de gaz ou de mouvements collectifs à une échelle mésoscopique.

A partir de trois expériences, nous avons mis en évidence l'impact du désordre de leur structure d'une part, et celui des tensioactifs d'autre part, sur les propriétés viscoélastiques des mousses. Nous avons mis au point un rhéomètre oscillatoire qui permet de mesurer la relation contrainte-déformation-fréquence d'une monocouche de bulles confinées entre deux parois planes parallèles tout en contrôlant sa pression osmotique. Nous avons montré que les relaxations de ces mousses de structure modèle sont pilotées par la rhéologie interfaciale de cisaillement que nous avons caractérisée indépendamment. Nous proposons un modèle quantitatif de ce couplage. Dans une deuxième expérience, nous avons sondé la réponse viscoélastique des mousses de structure 3D désordonnées. Nos résultats montrent que selon la rigidité des interfaces, le facteur de perte d'une mousse est décrit par une loi d'échelle en fréquence. Son évolution avec la taille des bulles et la viscosité du liquide permet de déterminer le mécanisme à l'origine de la dissipation. Dans une troisième expérience, nous avons élaboré des mousses monodisperses de structure 3D ordonnées et de pression osmotique contrôlée. De manière remarquable, la variation de leur facteur de perte en fonction de la fréquence est similaire à celle des mousses désordonnées de même composition chimique. Ces résultats démontrent que le désordre de l'empilement des bulles n'est pas à l'origine des relaxations viscoélastiques linéaires des mousses, comme l'avaient suggéré plusieurs modèles théoriques, et ouvrent la voie à une modélisation quantitative du lien entre la viscoélasticité des interfaces et celle des mousses 3D.

Mots-clés : fluides complexes, mousses aqueuses, Rhéologie, viscoélasticité interfaciale, relation structure-propriétés

Multiscale rheology of liquid foams

Aqueous foams are constituted of concentrated gas bubble dispersions in a surfactant solution. Like other complex fluids, such as emulsions or pastes, foam behaves as a viscoelastic solid if the volume fraction of the continuous phase is sufficiently small for the bubble packing to be jammed. The mechanical properties of the foam are due to couplings between processes at a wide range of time and length scales: The ones of the surfactant molecules that are adsorbed to the gas-liquid interfaces, the ones of the bubbles or collective motions at a mesoscopic scale.

On the basis of three experiments, we have evidenced the impact of structural disorder and surfactant properties on foam viscoelasticity. We have constructed an oscillatory rheometer to measure the frequency and strain dependent stress response of a bubble monolayer confined between two parallel plates, subjected to an imposed osmotic pressure. We have shown that the relaxation of these model foams are governed by the interfacial shear rheology which we have probed in independent experiments and, we present a quantitative model of this coupling. In a second experiment, we have probed the viscoelastic response of disordered 3D foams. Our results show that, depending on interfacial rigidity, the mechanical loss factor of a foam is described by a scaling law depending on frequency. Its dependence on bubble size and liquid viscosity helps to determine the origin of the dissipation. In our third experiment, we have produced monodispersed ordered foams, subjected to a controlled osmotic pressure. Remarkably, the frequency scaling of their loss factor is similar to the one of disordered foams of the same chemical composition. These results demonstrate that the linear viscoelastic response of foams is not the consequence of disorder on the bubble scale as suggested by several previous theories, and they thus open the way for quantitative models linking the viscoelasticity of the interfaces to that of 3D foams.

Keywords : complex fluids, aqueous foams, rheology, interfacial viscoelasticity, structure property relationship