

THÈSE

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ GRENOBLE ALPES

École doctorale : PHYS-Physique

Spécialité : Physique de la Matière Condensée et du Rayonnement

Unité de recherche : Institut LAUE LANGEVIN

Stabilisation de mousses liquides par des charges ioniques : étude multi-échelle simultanée dans l'espace de Fourier et l'espace réel.

Stabilization of liquid foams by ionic charges: a simultaneous multiscale study in Fourier and real spaces.

Présentée par :

Julien LAMOLINAIRIE

Direction de thèse :

Giovanna FRAGNETO

DOCTEUR EN SCIENCES HDR, Institut LAUE LANGEVIN

Directrice de thèse

Olivier DIAT

DIRECTEUR DE RECHERCHE, CEA Marcoule

Co-directeur de thèse

Leonardo CHIAPPISI

DOCTEUR EN SCIENCES, Institut LAUE LANGEVIN

Co-encadrant de thèse

Rapporteurs :

Anne-Laure FAMEAU

CHARGÉE DE RECHERCHE HDR, INRAE HAUTS-DE-FRANCE

Fabrice COUSIN

DIRECTEUR DE RECHERCHE HDR, CEA Paris Saclay

Thèse soutenue publiquement le 7 juillet 2023, devant le jury composé de :

Sylvain FAURE

DIRECTEUR DE RECHERCHE, CEA Marcoule

Président

Elise LORENCEAU

DIRECTRICE DE RECHERCHE, CNRS Alpes

Examinatrice

Emanuel SCHNECK

PROFESSEUR, Technische Universität Darmstadt

Examineur

Fabrice COUSIN

DIRECTEUR DE RECHERCHE HDR, CEA Paris Saclay

Rapporteur

Anne-Laure FAMEAU

CHARGÉE DE RECHERCHE HDR, INRAE HAUTS-DE-FRANCE

Rapporteuse

Invités :

Jean-Luc BRIDOT

DOCTEUR EN SCIENCES, Teclis Scientific



Remerciements

Il y a une infinité de chemins possibles au cours d'une thèse, si certains sont sans issues (bien qu'il ne faille pas toujours les voir comme des pertes de temps même s'ils s'accompagnent de beaucoup de frustration et de démotivation), d'autres amènent à de vrais moments d'excitations, notamment lorsque des expériences/analyses scientifiques sont concluantes et que la compréhension actuelle – à l'échelle d'un domaine très spécifique – progresse. Bien que ces trois années de recherche aient connu leur lot d'obstacles/désillusions, je suis aujourd'hui pleinement satisfait des orientations prises pour ce projet, qui aurait été bien différent sans l'aide et le soutien précieux de certaines personnes, que je tiens à remercier ici.

Mes premiers remerciements vont à Thierry Charitat que j'ai eu la chance d'avoir comme professeur au cours de mon master, et avec qui j'ai fait mes premiers pas dans la recherche scientifique lors de mon stage de M2, et qui est l'origine de ma candidature pour cette thèse sur les mousses liquides. Je tiens également à le remercier pour avoir accepté de faire partie du Comité de Suivi Individuel (CSI) aux côtés de Catherine Quillet. Je remercie également Wiebke Drenckhan, qui m'a enseigné les fondamentaux sur les interfaces et avec qui j'ai pu avoir des discussions très intéressantes au cours de la thèse.

Je remercie l'Institut Laue Langevin (ILL) pour avoir financé ce projet de thèse et pour l'allocation de plusieurs journées de faisceau sur des grands instruments pour y mener les expériences de diffusion de neutrons aux petits angles. Je remercie Helmut Schober puis Paul Langan, directeurs successifs de l'ILL. Je remercie également Jacques Jestin, directeur de la division Science à l'ILL pour son suivi de la thèse et ses conseils ayant déjà étudié les mousses liquides avec des neutrons par le passé.

Merci à Anne Laure Fameau et Fabrice Cousin d'avoir accepté d'être rapporteurs et je remercie également Emanuel Schneck, Elise Lorenceau et Sylvain Faure pour avoir accepté de prendre part à ce jury.

Je souhaite également adresser un vif remerciement à Olivier et Leonardo qui ont encadré cette thèse. Merci à tous les deux pour votre disponibilité malgré un agenda toujours bien rempli. Un merci particulier à Leonardo pour son aide, notamment dans la conception/correction des programmes d'analyse utilisés. De manière plus générale, merci à tous les deux pour votre confiance et pour m'avoir confié cette thèse même si dès le départ, j'avais exprimé mon souhait de ne pas poursuivre dans la recherche pour me consacrer pleinement à l'enseignement. Je vous suis reconnaissant d'avoir cru en moi et de m'avoir donné la possibilité d'enseigner en parallèle de la thèse, me permettant de me développer dans ces deux domaines, qui ont finalement pu se renforcer mutuellement. Ce fut un réel plaisir de travailler et d'apprendre à vos côtés. Je remercie également Giovanna, qui a suivi ce travail d'un peu plus loin, avec toujours beaucoup d'entrain. Merci pour ta présence

et tes conseils pour le CSI notamment, et merci d'avoir instauré une bonne ambiance au laboratoire. Je tiens également à vous remercier tous les trois pour m'avoir fait découvrir le monde des grands instruments. Ces journées, soirées et nuits sont les moments les plus excitants et fatiguants de ces trois années, et probablement ceux qui me manqueront le plus une fois cette thèse finie. Pour mener à bien ces expériences, je dois adresser un merci particulier à Abdelali Elaazzouzi et à Yannick Le Goc que j'ai beaucoup embêtés pendant ces 3 années pour travailler sur la compatibilité entre le dispositif développé et NOMAD, logiciel qui m'a apporté quelques sueurs froides, et qui permet le contrôle de l'expérience à distance et l'acquisition des données. Merci également à Michel Bonnaud et à Benoit Laurent pour leur aide et expertise dans le développement technique du dispositif. Enfin, un grand merci à Lionel Porcar, Sylvain Prévost, Robert Cubitt et Nina-Juliane Steinke pour l'utilisation des trois diffractomètres permettant la diffusion de neutrons aux petits angles présents à l'ILL (D11, D22 et D33).

Mes remerciements vont également aux établissements m'ayant offert l'opportunité d'enseigner pendant ces trois ans : l'Université Grenoble Alpes, pour laquelle Émilie Despiau-Pujo, Olivier Jacquin, Julia Meyer, Mathieu Barthelemy et Vincent Renard m'ont proposé des missions d'enseignement. Je n'oublie pas non plus le lycée Champollion où j'ai pu réaliser des colles dans les classes de Françoise Papillon, Mickael Profeta, Cécile Candy, et Isabelle Colombier. Un grand merci pour votre confiance. Ces enseignements m'ont permis de trouver un second souffle lorsque les expériences de recherche étaient moins fructueuses.

Je tiens également à remercier Martina Sandroni et Sandrine Verdon pour l'utilisation des laboratoires. Merci également au PSCM (Partnership for Soft Condensed Matter) pour la grande quantité de dispositifs expérimentaux disponibles. Merci aux doctorants à l'ILL et à l'UGA pour nos échanges et le soutien mutuel pour nos thèses respectives. S'il fallait en citer quelques-uns, merci à Sofia, Corentin, Giacomo, Larissa, Moritz, Anan, Wenke, Fernanda, Fella, Beatrice, Carmen, Elhoucine, Himanshu, Davide, et à tous ceux que j'oublie.

Merci également aux différentes équipes qui m'ont reçues pendant ces 3 années. Tout d'abord l'ICSM (Institut de Chimie Séparative de Marcoule), merci à Pierre Bauduin, Coralie Pasquier, Luc Girard et aux doctorants notamment Ionna, merci pour ta flexibilité pour chacune de mes venues. Merci également à Max, ancien doctorant de l'ICSM, pour son aide au début de la thèse et pour nos discussions toujours enrichissantes sur les mousses et les nano-ions. Je souhaite également remercier l'équipe de Darmstadt, notamment Regine von Klitzing, merci à Kevin et Sebastian pour m'avoir fait découvrir la culture allemande mais aussi et surtout pour votre aide lors des expériences de Thin Film Balance Pressure. Merci également à Frédéric Risso, Olivier Masbernat et Benjamin Lalanne faisant partie de l'INP Toulouse et l'IMFT (Institut de Mécanique des Fluides de Toulouse) pour l'étude rhéologique haute fréquence des bulles. Je souhaite également remercier Benjamin Dollet pour nos discussions intéressantes et pour son aide pour l'analyse des images des bulles. Je n'oublie pas non plus l'équipe de l'ESPCI Paris : Anne Rousseau, Cécile Monteux et Alesya Mikhailovskaya, avec qui j'ai pu réaliser ma dernière journée grands instruments pour l'étude des mousses liquides en drainage forcé.

Je tiens à remercier également l'équipe de Teclis Scientific, qui produit le FOAMSCAN et le TRACKER, qui sont respectivement l'analyseur de mousse et le tensiomètre à goutte

utilisé au cours de ces 3 ans. Merci à Peggy Lechevalier pour m'avoir accueilli dans les locaux de Teclis Scientific pour y mener les expériences de rhéologie à basse fréquence sur des bulles. Je suis également extrêmement reconnaissant envers Jean-Luc Bridot, dont l'expertise dans les mousses et dans les interfaces plus généralement m'ont été d'une aide précieuse. Merci pour ta réactivité et ton temps, ça a toujours été un plaisir de travailler à tes côtés. Je n'oublie pas non plus Christian Boinon qui a également pu apporter son savoir-faire concernant les appareils fabriqués par Teclis Scientific.

Je souhaite également exprimer ma gratitude à Louis Salkin et Marguerite Barzoukas, qui ont joué des rôles importants dans ma formation en me transmettant leur passion pour la physique et en contribuant à mon parcours jusqu'à maintenant. C'est grâce à eux que j'en suis là aujourd'hui. Un grand merci à eux.

Enfin, puisqu'on garde toujours le meilleur pour la fin, merci aux copains qui m'ont apporté le rafraîchissement nécessaire, merci à Quentin (aka Apu), Clément, et Adrien pour me supporter depuis la prépa, une équipe à la TBBT mais inversée 😎. Merci pour ces week-ends à 100 km de distance et pour ces vacances qui font un bien fou. Merci à Aurore (aka Blandou), qui fait maintenant partie de la famille, pour ces week-ends sur Toulouse (et pas que). Merci à ma famille qui essaie toujours de s'intéresser à ce que je fais même si je sais que ce n'est pas toujours facile, merci à mes parents de m'écouter même si je parle trop souvent de ma thèse, et à ma soeur jumelle pour son intérêt permanent et son soutien sans faille, je t'aime. Enfin, mes dernières pensées vont à Quentin L., Fabien, Fouzia et Quentin P., vous avez vraiment permis que le bateau ne se retourne jamais pendant les tempêtes, vous avez toujours été présents quand il le fallait, je suis désolé d'avoir beaucoup trop parlé de la thèse pendant ces 3 années, mais merci d'avoir toujours été une oreille attentive et une épaule sur laquelle j'ai pu me reposer. Les mots me manquent pour vous exprimer toute ma reconnaissance et ma gratitude, donc je n'en utiliserai qu'un seul : merci.

Abstract

A liquid foam – a dispersion of air in a liquid – is a fluid that is complex by nature due to its low density and highly variable viscoelastic properties depending on its formulation. As a result, this kind of fluid finds applications in a multitude of fields, covering the food industry for its lightness and creaminess; firefighting services for its ability to fill large spaces while acting as an insulating barrier; large surface decontamination while minimizing effluent quantities, etc. Thus, foams are omnipresent in everyday life. However, this fluid never reaches thermodynamic equilibrium and is therefore structurally always evolving until the gas and liquid that constitute it are separated. The aging of foam is characterized by physicochemical phenomena at different times and length-scales, which remain difficult to correlate. This correlation is nevertheless crucial to ultimately modulate the formulation of the foam to control both its viscoelastic properties and its lifespan depending on the desired applications. It is then crucial to characterize a foam in its entirety, from the bubble (on a millimeter) to the inter-bubble film and the size of the associations of the foaming agents (nanometer scale). This requires the simultaneous combination of a wide variety of experimental techniques in order to track the multi-scale evolution of a foam. To address this challenge, a new device has been developed that simultaneously collects small-angle neutron scattering (SANS) data, electrical conductivity, and optical images of the foam. With the development of an analytical model, information about the structure of the inter-bubble foam films, as well as micelles and Plateau borders, were extracted from scattering data. Electrical conductivity allows us to accurately determine the amount of water in the foam, while imaging provides a characterization of the size of the bubbles and their temporal evolution. The combination of these results has allowed us, among other things, to describe a pressure-disjoining isotherm as a function of the average thickness of the films within an evolving three dimensional foam. This innovative approach was then applied to a study focused on the stability of a foam formulated from a nonionic surfactant (an ethoxylated fatty alcohol) to which ionic charges were added, either by a second ionic surfactant (sodium dodecyl sulfate) or by nanometric ions of low charge density. In the first case, the ionic species anchors itself in the surfactant film stabilizing the foam by a hydrophobic interaction due to its fatty chain, whereas in the second case the association of the nano-ions with the surfactant monolayer is due to a strong chaotropic effect. Although both species tend to extend the lifetime of a non-ionic foam, subtle similarities and differences are highlighted and discussed by correlating macro- and nanometric observations and associating a rheological response of the interfacial films.

Résumé

Une mousse liquide – une dispersion d’air dans un liquide – est un fluide complexe, peu dense, et aux propriétés viscoélastiques très variables en fonction de sa formulation. Ce type de fluide trouve donc des applications dans une multitude de domaines, couvrant l’industrie alimentaire pour sa légèreté et son onctuosité ; les services de lutte contre les incendies pour sa capacité à remplir de grands espaces tout en agissant comme une barrière isolante ; la décontamination de grande surface tout en minimisant la quantité d’effluents, etc. Les mousses sont ainsi omniprésentes dans la vie quotidienne. Cependant, c’est un fluide qui n’est jamais à l’équilibre thermodynamique et de ce fait qui est structurellement toujours en évolution jusqu’à ce que le gaz et le liquide qui le constituent, soient séparés. Le vieillissement de la mousse est caractérisé par des phénomènes physico-chimiques à différents temps et à différentes échelles, qui restent toujours difficiles à corrélérer. Cette corrélation est pourtant déterminante afin de pouvoir à terme moduler la formulation de la mousse, pour à la fois contrôler ses propriétés viscoélastiques et sa durée de vie en fonction des applications recherchées. Il est ainsi très important de caractériser une mousse dans sa globalité, de la bulle (sur une échelle du millimètre) au film inter-bulles ainsi qu’à la taille des associations des agents moussants (échelle du nanomètre). Ceci requiert la combinaison simultanée d’une grande variété de techniques expérimentales afin de suivre l’évolution multi-échelle d’une mousse. Pour relever ce défi, un nouveau dispositif a été mis au point permettant la collection simultanée des courbes d’intensité de diffusion de neutrons aux petits angles (SANS), de la conductivité électrique et d’images optiques de la mousse. Grâce au développement d’un modèle d’analyse, des informations sur la structure des films inter-bulles de la mousse, ainsi que sur les micelles et les bords de Plateau, ont été extraites des données de diffusion. La conductivité électrique, quant à elle, nous permet de déterminer avec précision la quantité de liquide dans la mousse, tandis que la technique d’imagerie fournit une caractérisation de la taille des bulles et de son évolution temporelle. La combinaison de ces résultats nous a permis notamment de décrire, pour la première fois, un isotherme de pression de disjonction en fonction de l’épaisseur moyenne des films au sein même d’une mousse en évolution. Cette approche innovante a ensuite été appliquée à une étude focalisée sur la stabilité d’une mousse formulée à partir d’un tensioactif non ionique (un alcool gras ethoxylé) auquel des charges ioniques ont été ajoutées, soit par un second tensioactif ionique (le Sodium Dodecyl Sulfate), ou par des ions nanométriques de faibles densités de charges. Dans le premier cas, l’espèce ionique vient s’ancrer dans le film de tensioactifs, stabilisant la mousse par une interaction hydrophobe grâce à sa chaîne grasse alors que dans le deuxième cas, l’association des nano-ions avec la monocouche de tensioactif est due à un effet de forte chaotropie. Bien que ces deux espèces aient tendance à allonger le temps de vie d’une mousse non ionique, des similitudes et des différences subtiles sont discutées, en corrélant les observations entre les grandeurs macro- et nanométriques et en y associant la réponse rhéologique des films interfaciaux.

Table des matières

Abstract	vii
Résumé	ix
Introduction générale	1
I Généralités sur les mousses liquides	3
1 Un système multi-échelle	5
1.1 Interface eau/air	6
1.1.1 Définition de la tension superficielle	6
1.1.2 Utilisation de tensioactifs	8
1.1.3 Loi de Laplace	9
1.1.4 Propriétés mécaniques des interfaces	10
1.2 Film mince inter-bulles	11
1.2.1 Succion capillaire	11
1.2.2 Pression de disjonction	12
1.3 Réseau de canaux liquides	13
1.3.1 Fraction liquide	13
1.3.2 Propriétés des mousses sèches	14
2 Un système hors équilibre	19
2.1 Vieillessement de la mousse	19
2.1.1 Mûrissement	20
2.1.2 Drainage	22
2.1.3 Coalescence	25
2.1.4 Évaporation	27
2.2 Interconnexion entre les différents mécanismes	28
2.2.1 Coalescence et mûrissement	28
2.2.2 Coalescence et drainage	28
2.2.3 Mûrissement et drainage	28
2.3 Comment augmenter la stabilité des mousses ?	29
2.3.1 Renforcer les interfaces et les films	29
2.3.2 Limiter le mûrissement	29
2.3.3 Ralentir le drainage	30

3	Techniques expérimentales pour caractériser les mousses liquides	33
3.1	Caractérisation d'une interface eau-air	33
3.1.1	Étude de la tension et élasticité de surface	34
3.1.2	Étude de la composition de l'interface	39
3.2	Caractérisation du film	41
3.3	Caractérisation de la mousse	42
3.3.1	Étude macroscopique de la mousse	42
3.3.2	Étude microscopique de la mousse	43
	Conclusion et problématique	48
II	Caractérisation simultanée de la mousse liquide du nano-	
	mètre au centimètre	51
4	Développement intrumental multi-échelle	53
4.1	Montage expérimental "multi-échelle"	53
4.1.1	Cellule en quartz	53
4.1.2	Caméra avec objectif télécentrique	54
4.1.3	Conductimètre électrique	56
4.1.4	Paramètres expérimentaux SANS	57
4.1.5	Dispositif expérimental final	58
4.2	Étude en drainage libre	58
4.2.1	Protocole expérimental	58
4.2.2	Exemple de données collectées	59
4.3	Étude en drainage forcé	60
4.3.1	Montage et protocole expérimental	60
4.3.2	Exemple de données obtenues	60
5	Étude d'une mousse en drainage libre	65
5.1	Présentation des tensioactifs	65
5.2	Méthode d'analyse "multi-échelle"	66
5.2.1	Traitement des images	66
5.2.2	Analyse de la conductance	72
5.2.3	Analyse de la transmission de neutrons	73
5.2.4	Modèle d'étude SANS	73
5.3	Caractérisation de la mousse	86
5.3.1	Caractérisation macrostructurale de la mousse	86
5.3.2	Caractérisation microstructurale de la mousse	89
5.4	Analyse multi-échelle et calcul de la pression de disjonction	91
III	Étude de la stabilisation des mousses liquides par des ions	
	superchaotropes	97
6	Introduction à la superchaotricité	99
6.1	Série de Hofmeister	99
6.2	Ions kosmotropes et chaotropes	100
6.3	Extension aux ions superchaotropes	102

6.3.1	Famille des Polyoxometalates	103
6.3.2	Famille des Clusters de bore	104
6.3.3	Propriétés des ions superchaotropes	104
7	Stabilisation de mousses neutres avec des charges ioniques	107
7.1	Propriétés macroscopiques des mousses liquides	108
7.1.1	Évolution du volume de mousse	108
7.1.2	Fraction liquide dans la mousse	110
7.1.3	Rayon initial des bulles	112
7.2	Propriétés de l'interface eau/air	114
7.2.1	Concentration de surface	114
7.2.2	Évolution de la tension superficielle	117
7.2.3	Évolution du module visco-élastique	118
7.3	Étude d'un film isolé	122
7.4	Caractérisation macro- et microscopique de la mousse	124
7.4.1	Étude des solutions moussantes	124
7.4.2	Épaisseur du film inter-bulles dans la mousse	125
7.4.3	Lien entre les propriétés macro- et microscopiques des mousses liquides	131
	Ouverture Décorrélation des mécanismes de vieillissement des mousses liquides	136
8	Résultats préliminaires	
	Étude du vieillissement d'une mousse liquide	139
8.1	Mousse de référence (étude en drainage libre et forcé)	140
8.2	Dissociation des mécanismes de vieillissement	143
8.2.1	Effet d'écrantage	143
8.2.2	Utilisation d'un fluide visqueux	145
8.2.3	Rôle de la solubilité du gaz	146
8.3	Lien avec la stabilité de la mousse	150
	Conclusion et perspectives	153
	Appendices	
A	Liste des programmes développés	159
A.1	Programmes d'analyse en Python	159
A.2	Programmes d'analyse sur FIJI	160
B	Approche expérimentale de la bulle montante	161
B.1	Protocole expérimental et analyse du contour	161
B.2	Analyse de la forme des oscillations	162
B.3	Propriétés de l'interface en présence d'espèces chargées	165
C	Étude optique de multicouches	167
C.1	Principes de base	167
C.1.1	Propagation de l'onde	167
C.1.2	Polarisation de l'onde	168
C.2	Étude d'une interface unique	168
C.3	Étude d'un système multicouche	169

D	Diffusion de neutrons aux petits angles	171
D.1	Expérience classique SANS	171
D.2	Probabilité d'interaction	172
D.3	L'intensité de diffusion	173
E	Méthode de comptabilisation des voisins	175
E.1	Premier comptage	175
E.2	N comptages	175
E.3	Résultats	177
F	Modèle d'ajustement SANS pour les solutions	179
F.1	Micelles globulaires tensioactives	179
F.2	Facteur de forme	180
F.3	Facteur de structure	181
G	Réflectivité des neutrons	183
G.1	Principes de base de la réflectivité	183
G.2	Réflectivité de Fresnel d'une surface lisse	185
G.3	Méthode récursive de Parratt	186
	Bibliographie	189

Introduction générale

Comment rester indifférent aux mousses ? On apprécie la légèreté et l'onctuosité d'une mousse au chocolat pour clore un bon repas. On aime également celle du savon pour sa texture et sa capacité à mousser afin d'égayer nos baignoires. On a aussi besoin des mousses expansées pour combattre les feux grâce à ses interfaces qui nous protègent. Par ailleurs, celles de la bière ou du champagne sont généralement le signe annonciateur d'une bonne soirée. Enfin, les mousses liquides interviennent également dans des procédés industriels, de décontamination ou de flottation. La mousse est ainsi polyvalente, facile à fabriquer, mais à peine est-elle créée que son temps est compté. On en oublie sa dynamique, tant ses bulles nous fascinent. Très souvent recherchées, même si parfois indésirables, les mousses mettent d'accord à la fois les enfants et les adultes à qui elles apportent du réconfort ainsi que les industries alimentaires, pharmaceutiques ou cosmétiques à qui elles permettent une limitation des coûts.

Mais comment un objet aux finalités si multiples peut-il être en même temps aussi fragile en raison de ses interfaces si éphémères ? Là réside toute la complexité d'un tel système. En effet, la mousse est un système hors équilibre, déstabilisé par de nombreux processus qui simultanément vont provoquer son effondrement. Pour mieux comprendre cette dynamique, il faut caractériser la mousse à ses différentes échelles pour relier son comportement général, tel que sa capacité à mousser et sa stabilité, à sa structure et à ses propriétés physico-chimiques.

Dans la phase liquide, les agents moussants s'agrègent et forment des structures nanométriques telles que des micelles, des vésicules, etc. Ils s'organisent aussi pour stabiliser les bulles de gaz dispersées dans la phase liquide, créant des interfaces avec des tailles très diverses. Ils s'adsorbent aux interfaces du film qui se forme entre deux bulles pour le stabiliser ou au sein des canaux liquides présents dans la mousse, créant cette structure tridimensionnelle, visible à l'oeil. La présence de ces échelles multiples et le caractère continuellement variable des interfaces entre les phases gaz et liquide font que les mousses sont des systèmes hautement dynamiques, difficiles à étudier et à modéliser avec précision à toutes les échelles. Cependant, malgré ces défis, la compréhension du comportement des mousses à différentes échelles et dans diverses conditions thermodynamiques et hydrodynamiques est importante pour l'optimisation des mousses actuelles, c'est à dire les rendre plus ou moins stables, ainsi que pour la formulation et conception de nouvelles mousses en utilisant des agents moussants plus naturels et recyclables avec les propriétés souhaitées. Pour répondre à cette tâche, un nouveau dispositif a été développé durant cette thèse permettant le suivi temporel et simultanément des évolutions de la structure de la mousse aux différentes échelles, du nanomètre au millimètre.

Dans la partie I, composée de trois chapitres, nous reviendrons sur les généralités relatives aux mousses. Dans le chapitre 1, nous rappellerons les différentes échelles présentes au sein d'une mousse, l'importance de la tension de surface, de la pression capillaire et de disjonction dans la stabilité des mousses et les lois structurelles des mousses. Dans le chapitre 2, nous nous intéresserons aux différents processus de vieillissement des mousses

(mûrissement, coalescence, drainage et évaporation) ainsi qu'à l'interaction entre eux. Enfin, dans le chapitre 3, nous verrons les différentes méthodes expérimentales permettant d'étudier les différentes échelles de la mousse.

Dans la partie II, nous présenterons les développements techniques (chapitre 4) et analytiques (chapitre 5) permettant la caractérisation quasi complète d'une mousse en drainage libre. Dans le chapitre 4, nous verrons le montage expérimental "multi-échelle" développé. Il permet de collecter simultanément des informations microscopiques sur la mousse via des expériences de diffusion de neutrons aux petits angles et des informations macroscopiques, avec l'acquisition d'images 2D à l'aide d'une caméra optique, ainsi que des données de conductivité mesurées à travers la mousse. Dans le chapitre 5, la méthodologie d'analyse des données sera présentée en incluant le modèle d'analyse des données de diffusion qui a été développé. Les possibilités offertes par l'analyse combinée seront également discutées sur une mousse témoin.

Dans la III^{ème} et dernière partie, nous étudierons le rôle des nano-ions sur la stabilité d'une mousse liquide. Dans le chapitre 6, ces entités nanométriques seront présentées. L'accent sera notamment mis sur leur comportement superchaotrope qui traduit leur capacité à s'adsorber sur des objets hydratés neutres. Enfin, dans le dernier chapitre de cette partie (chapitre 7), nous verrons les mécanismes sous jacents qui permettent aux ions superchaotropes de stabiliser les mousses liquides formulées à partir d'une solution moussante contenant un tensioactif neutre.

Un dernier chapitre (n°8) clôturera ce travail. Il s'agit d'une ouverture sur les possibilités offertes par les développements techniques et analytiques réalisés au cours de thèse. Il présente les derniers résultats obtenus, quelques semaines avant la fin de cette thèse, sur l'étude du rôle de chaque mécanisme de déstabilisation dans le vieillissement d'une mousse liquide.

Première partie

Généralités sur les mousses liquides

1

Un système multi-échelle

Sommaire

1.1	Interface eau/air	6
1.1.1	Définition de la tension superficielle	6
1.1.2	Utilisation de tensioactifs	8
1.1.3	Loi de Laplace	9
1.1.4	Propriétés mécaniques des interfaces	10
1.2	Film mince inter-bulles	11
1.2.1	Succion capillaire	11
1.2.2	Pression de disjonction	12
1.3	Réseau de canaux liquides	13
1.3.1	Fraction liquide	13
1.3.2	Propriétés des mousses sèches	14

Une mousse liquide est une dispersion d'une phase gazeuse dans une phase liquide [1, 2]. Elle est donc composée d'une multitude d'interfaces liquide/gaz. Les bulles d'air qui la composent sont séparées par un réseau continu de canaux liquides.

A l'échelle macroscopique, elle apparaît comme un corps plus ou moins "fluide" en fonction de la quantité de gaz piégée dans la mousse. A l'échelle du millimètre environ, on distingue les associations de bulles et le réseau liquide qui les sépare les unes des autres (repérés par la lettre a et b respectivement sur la Fig. 1.1). À l'échelle microscopique, on observe les films minces (repérés par la lettre c) qui constituent les parois des bulles, eux-mêmes délimités par des interfaces eau-air. Et enfin, à l'échelle nanométrique, on décrit la dynamique des agents moussants, appelés tensioactifs, qui s'adsorbent aux interfaces ou qui peuvent former des agrégats (repérés par la lettre (d) sur la Fig. 1.1). Dans la suite, nous allons nous intéresser à la physique d'une mousse liquide en considérant ses différentes échelles de longueur.

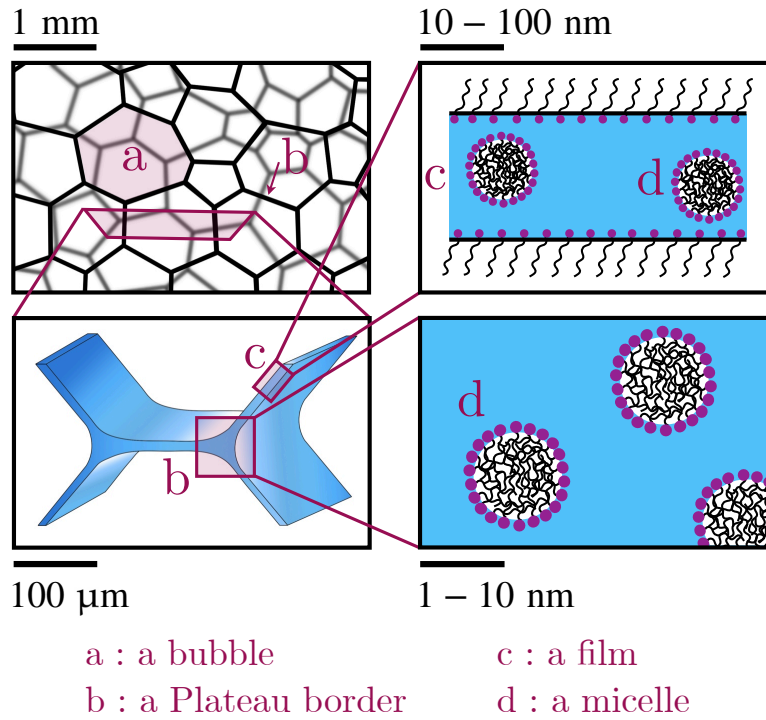


Figure 1.1 – Représentation schématique des différentes échelles spatiales d’une mousse liquide du nanomètre au millimètre. Les différents éléments d’une mousse sont identifiés par une lettre : (a) une bulle, (b) un bord de Plateau, (c) un film/une lamelle et (d) une micelle.

1.1 Interface eau/air

1.1.1 Définition de la tension superficielle

1.1.1.1 Origine microscopique

Au sein d’une interface liquide/gaz, les molécules sont soumises à l’action de deux fluides différents. Pour décrire l’énergie de cohésion de la phase liquide en contact avec sa vapeur, il est ainsi nécessaire de tenir compte des interactions moléculaires qui s’exercent de part et d’autre de l’interface (voir Fig. 1.2). Notons $\epsilon_1 < 0$ (et respectivement ϵ_2) l’énergie d’interaction d’une molécule dans le liquide (respectivement le gaz) avec les molécules de son voisinage le plus proche¹.

L’énergie d’interaction d’une molécule présente à l’interface, dont l’épaisseur est de l’ordre de la taille d’une molécule notée a , vaut ϵ_{12} , tel que $\epsilon_1 < \epsilon_{12} < \epsilon_2$. Si on note N le nombre total de molécules de la phase liquide et N_s le nombre de molécules à l’interface, l’énergie du liquide vaut alors [3] :

$$E_1 = \frac{1}{2}(N - N_s)\epsilon_1 + \frac{1}{2}N_s\epsilon_{12} = \frac{1}{2}N\epsilon_1 + \frac{1}{2}N_s(\epsilon_{12} - \epsilon_1) \quad (1.1)$$

1. Les molécules sont soumises à de faibles interactions attractives de van der Waals à grande distance. Elles finissent par se repousser lorsqu’elles sont en contact proche du fait de la répulsion électronique et du principe d’exclusion de Pauli (répulsion de Pauli qui empêche l’interpénétration mutuelle des nuages électroniques de deux atomes). Le potentiel de Lennard-Jones est très souvent utilisé pour décrire les interactions intermoléculaires et ϵ représenterait ici la profondeur du potentiel d’énergie potentielle d’interaction intermoléculaires.

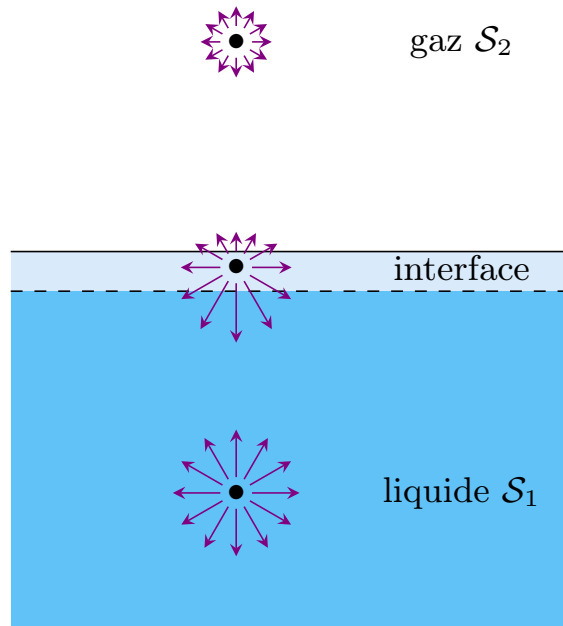


Figure 1.2 – Interactions au sein d’un fluide et d’une interface. Une molécule à l’interface interagira plus faiblement avec le reste du fluide qu’une molécule dans le volume. Figure adaptée de [3].

où $E_s = \frac{1}{2}N_s(\epsilon_{12} - \epsilon_1)$ représente l’énergie de surface qui correspond au surplus d’énergie nécessaire pour former l’interface S et traduit l’asymétrie des interactions pour les molécules au voisinage de l’interface. Le terme $1/2$ permet de ne pas compter une même liaison deux fois. Le nombre de molécules à l’interface étant proportionnel à l’aire de l’interface \mathcal{A} , qui vaut approximativement $\mathcal{A} = N_s a^2$, il est possible d’écrire l’énergie de l’interface sous la forme suivante :

$$E_s = \gamma \mathcal{A} \quad \text{avec} \quad \gamma \simeq \frac{(\epsilon_{12} - \epsilon_1)}{2a^2} \quad (1.2)$$

en faisant apparaître γ qui est la tension superficielle (aussi appelée tension de surface ou tension interfaciale). La tension superficielle est donc une énergie surfacique, ou de façon équivalente, une force linéique. On parle d’ailleurs de “tension” car la création d’une surface a un coût énergétique (E_s) que tout système cherche à minimiser en exerçant une force de rappel sur ses contours, orientée vers l’intérieur de ce contour.

Si la cohésion dans le liquide n’est due qu’aux forces de Van der Waals, alors le coût énergétique $(\epsilon_{12} - \epsilon_1) \simeq k_B T$ avec k_B la constante de Boltzmann et T la température. La taille moléculaire caractéristique a est de l’ordre de $a \sim 0,3$ nm, ainsi à température ambiante $\gamma \sim 20$ mN m⁻¹. La tension de surface des huiles en contact avec l’air est notamment de l’ordre de 25 mN m⁻¹ à température ambiante, car les molécules interagissent principalement via des forces de van der Waals. Plus un liquide aura une forte cohésion, plus sa tension de surface sera élevée. C’est le cas pour l’eau, où la tension superficielle d’une interface eau-air vaut $\gamma_{\text{eau}} = 72,8$ mN m⁻¹ à 20°C du fait notamment des liaisons hydrogène cohésives entre les molécules d’eau.

1.1.1.2 Définition thermodynamique

Il est alors possible, à partir de l'exemple précédent, d'obtenir une définition thermodynamique de la tension superficielle. Pour augmenter infinitésimalement de $d\mathcal{A}$ l'aire du système \mathcal{S}_1 , il faut lui fournir le travail $\delta W = \gamma d\mathcal{A}$. En interprétant \mathcal{A} comme une nouvelle variable interne du système et γ comme sa variable intensive conjuguée, on peut réécrire la première identité thermodynamique en rajoutant un terme dû à l'énergie de surface :

$$dU = TdS - pdV + \mu dN + \gamma d\mathcal{A} \quad (1.3)$$

On en déduit alors la définition thermodynamique de la tension superficielle suivante :

$$\gamma = \left(\frac{\partial U}{\partial \mathcal{A}} \right)_{S,V,N} \quad (1.4)$$

γ étant une grandeur positive, U est une fonction croissante de l'aire \mathcal{A} . Ceci indique que l'équilibre, qui correspond à une minimisation de l'énergie interne U , correspond également à un minimum de \mathcal{A} . On retrouve ici que minimiser le coût énergétique d'une interface à l'équilibre revient à minimiser l'aire de cette interface².

1.1.2 Utilisation de tensioactifs

La tension superficielle de l'eau étant élevée, le coût énergétique lié à la création d'interface l'est également ($E = \gamma\mathcal{A}$) ce qui explique qu'une bulle dont le film est uniquement composé d'eau est très instable et casse rapidement. Afin d'augmenter la stabilité de cette interface, il est possible d'utiliser des agents stabilisants tels que des tensioactifs. Il s'agit de molécules amphiphiles présentant deux parties d'affinités chimiques différentes : tête polaire hydrophile (ayant une affinité pour l'eau) et une queue hydrophobe (n'ayant pas d'affinité pour l'eau). Lorsque de telles molécules sont introduites dans une solution aqueuse, elles vont avoir tendance à s'adsorber à l'interface, avec la tête hydrophile orientée dans le liquide et la queue hydrophobe dans la phase gazeuse (voir Fig. 1.3). Cette adsorption spontanée se traduit par une diminution de la tension superficielle et donc un coût énergétique de création d'interface plus faible. L'équilibre thermodynamique, dans lequel les molécules sont réparties entre l'interface et le volume, est décrit par l'équation de Gibbs [4] :

$$d\gamma = - \sum_i \Gamma_i d\mu_i \quad (1.5)$$

avec Γ_i (mol m^{-2}) l'excès de surface en tensioactifs i (également appelé concentration de surface) et μ_i le potentiel chimique de l'espèce i . Dans le cas d'une solution idéale contenant une seule espèce amphiphile, on a :

$$\mu = \mu_0 + k_B T \ln(c) \quad (1.6)$$

2. L'énergie interne n'est pas le potentiel thermodynamique le plus adapté puisqu'il décrit un système fermé avec nombre de particules, volume et entropie constants. Or l'entropie est un paramètre difficilement contrôlable, ainsi par transformation de Legendre sur la fonction d'état U , il est possible de créer d'autres potentiels thermodynamiques tels que l'enthalpie libre $G = U + PV - TS$ dont la minimisation, à température et pression constantes, se traduit également par une minimisation de l'aire.

ce qui permet de réécrire l'équation 1.5 dans le cadre d'un seul tensioactif :

$$d\gamma = -\Gamma k_B T d \ln(c) \quad (1.7)$$

où μ_0 est le potentiel chimique dans l'état standard³, k_B est la constante de Boltzmann, T la température de la solution et c la concentration en tensioactifs loin de l'interface⁴. La tension superficielle γ diminue en fonction de la concentration de molécules tensioactives tant que l'adsorption des molécules est liée à l'équilibre des tensioactifs libres en solution qui se fixent à l'interface. Lorsque la concentration en tensioactifs atteint la concentration micellaire critique (notée CMC), la concentration des tensioactifs libres en solution devient constante (égale à la CMC). Les tensioactifs excédentaires par rapport à la CMC s'organisent en structures auto-assemblées appelées micelles, afin d'éviter le contact entre la partie hydrophobe des tensioactifs et l'eau. À ce stade, la concentration des tensioactifs adsorbés devient constante, car la concentration des tensioactifs libres est fixée. On dit alors que l'interface est saturée et qu'elle ne peut plus adsorber davantage de tensioactifs, comme illustré dans la Figure 1.3. Au-delà de cette concentration critique, la tension de surface reste constante.

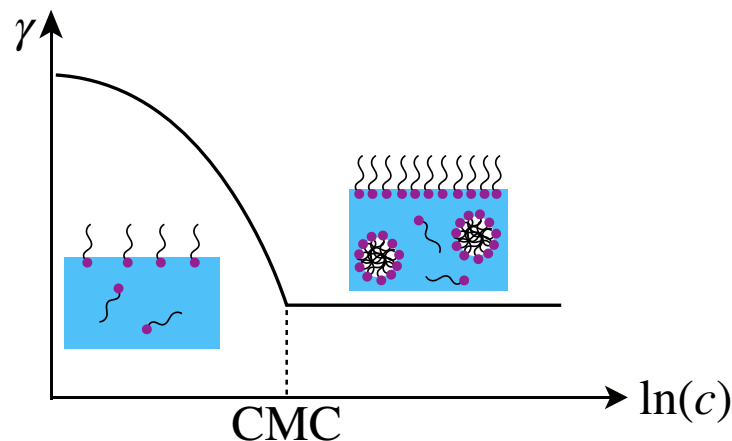


Figure 1.3 – Représentation schématique de l'évolution de la tension de surface avec la concentration en tensioactif. Au-delà de la CMC, la tension de surface ne dépend plus de la concentration.

1.1.3 Loi de Laplace

La forme stable d'une interface est celle qui minimise son énergie et donc sa surface. La surface peut dès lors présenter une courbure. C'est notamment le cas des objets sphériques qui présentent la surface d'aire minimale enfermant un volume donné. La courbure de l'interface provoque une différence de pression de part et d'autre de celle-ci qui, à l'équilibre,

3. L'état standard pour un soluté, décrit par le potentiel chimique μ_0 , correspond à un état hypothétique où le soluté se comporte comme s'il était dilué à l'infini pour une concentration donnée, à la température T et à la pression p_0 (pression atmosphérique).

4. En réalité, c'est l'activité du corps i et non la concentration. Lorsque la concentration d'un soluté est faible, son activité est prise égale au rapport c/c° où c° est concentration de référence égale à 1 mol L^{-1} .

est compensée par les forces liées à la tension de surface. Cet équilibre des forces correspond à la loi de Laplace qui, pour une interface quelconque, s'exprime comme [4] :

$$p_{\text{int}} - p_{\text{ext}} = \gamma \mathcal{C} = \gamma \left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right) \quad (1.8)$$

avec \mathcal{C} la courbure⁵, r_1 et r_2 les rayons de courbure de deux plans orthogonaux qui coupent l'interface en passant par la normale \vec{n} comme représenté sur la Fig. 1.4. La différence de pression entre les deux milieux, $(p_{\text{int}} - p_{\text{ext}})$, est appelée pression capillaire, notée p_c .

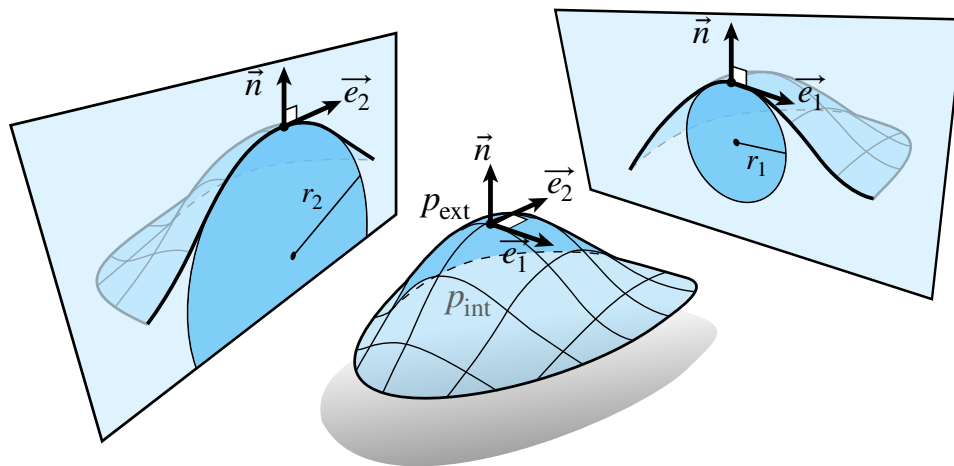


Figure 1.4 – Représentation d'une interface courbée. Les vecteurs unitaires \vec{e}_1 et \vec{e}_2 correspondent aux directions principales le long desquelles on peut trouver les rayons de courbure r_1 et r_2 . \vec{n} correspond à la normale à la surface. p_{int} et p_{ext} sont les pressions de part et d'autre de l'interface. Figure adaptée de [5].

1.1.4 Propriétés mécaniques des interfaces

La présence de tensioactifs à l'interface confère à celle-ci un comportement viscoélastique qui se manifeste par une dépendance de la tension interfaciale vis-à-vis de l'aire interfaciale. La rhéologie a pour but d'étudier l'écoulement et la déformation d'un corps soumis à des contraintes. La rhéologie interfaciale s'intéresse à la déformation des interfaces liquide-liquide ou liquide-gaz, qui consiste en une variation de l'aire interfaciale (compression ou dilatation) sous l'effet de contraintes mécaniques. La réponse de l'interface à une telle déformation se manifeste par une variation de la tension interfaciale. Cette réponse est généralement quantifiée à l'aide du module interfacial E défini comme [6] :

$$E = \frac{d\gamma}{d \ln \mathcal{A}} \quad (1.9)$$

5. La courbure \mathcal{C} est une grandeur algébrique, qui peut être positive ou négative, définie de telle sorte que la pression soit plus importante à l'intérieur d'une surface concave (dans la goutte) qu'à l'extérieur (rayon de courbure positif).

Pour de faibles déformations, le module interfacial peut s'écrire⁶ :

$$E = \mathcal{A}_0 \frac{\Delta\gamma}{\Delta\mathcal{A}} \quad (1.10)$$

On peut ainsi définir une déformation de surface α comme [7] :

$$\alpha = \frac{\Delta\mathcal{A}}{\mathcal{A}_0} = \frac{\mathcal{A} - \mathcal{A}_0}{\mathcal{A}_0} \quad (1.11)$$

Le module viscoélastique peut s'écrire alors, pour les déformations de faible amplitude, comme :

$$E = \frac{\Delta\gamma}{\alpha} = \frac{\gamma - \gamma_0}{\alpha} \quad (1.12)$$

On obtient une relation linéaire entre la perturbation α et la réponse du système $\Delta\gamma$, relation vraie uniquement dans le régime linéaire, lorsque la perturbation du système est faible. Pour une déformation en surface autour de 5-7% (qui correspond à une valeur expérimentale courante⁷), si la réponse du système est nulle (se traduisant par une variation de la tension superficielle nulle $\Delta\gamma = 0$), le module viscoélastique est également nul, on parle alors de système non viscoélastique. Pour une faible réponse, de l'ordre de $\Delta\gamma \sim 1 \text{ mN m}^{-1}$, le module viscoélastique est autour de 20 mN m^{-1} et peut atteindre 100 mN m^{-1} pour des systèmes particulièrement viscoélastiques avec des variations de tension superficielle $\Delta\gamma \sim 5 \text{ mN m}^{-1}$.

1.2 Film mince inter-bulles

Lorsque deux bulles en suspension dans l'air se rencontrent, elles se déforment spontanément pour réduire la surface totale d'interface. Il se crée alors un film liquide mince commun entre les deux bulles. Ce film inter-bulles comporte donc deux interfaces eau-air confinant une petite quantité de liquide sur une épaisseur h qui varie entre 10 et 100 nm comme représenté sur la Fig. 1.5.

1.2.1 Succion capillaire

Lorsque le film est plan, avec deux interfaces parallèles, le rayon de courbure $R \rightarrow \infty$ et la différence de pression entre l'intérieur du film et l'extérieur est nulle. Ce n'est plus vrai en périphérie où le film présente une courbure concave avec une pression plus importante dans la bulle : $p_g > p_l$, comme montré sur la Fig. 1.5a. La périphérie du film

6. Lorsqu'on étudie la réponse d'une interface à une compression/dilatation d'aire faible, le module de cisaillement est négligeable devant le module dilatationnel (qui correspond donc au module viscoélastique), les déformations de l'interface étant principalement dues à des variations de volume plutôt qu'à des cisaillements (qui nécessiteraient des déformations plus importantes de la forme de la bulle), ce qui permet d'utiliser des modèles d'analyse de rhéologie relativement simples. Par exemple, les réponses du système peuvent être modélisées en considérant un ressort et un amortisseur en série pour décrire le comportement élastique aux temps courts et visqueux aux temps élevés, c'est le cas du modèle de Maxwell.

7. En réalité, on ne fixe pas directement la variation d'aire, mais une variation de volume d'air injecté pour former la bulle. Une variation de 5% en volume est souvent appliquée et correspond généralement à une variation de 7% en surface, mesurable par analyse du contour de la bulle.

est alors en dépression par rapport à la partie centrale du film, une différence qui induit un amincissement du film au centre par un déplacement du liquide vers le ménisque : il s'agit de la succion capillaire. Cet amincissement hydrodynamique ainsi que l'interaction attractive de van der Waals entre les deux interfaces sont deux mécanismes qui tendent à rapprocher davantage les deux interfaces l'une de l'autre et à provoquer la rupture du film. Sans agents tensioactifs, il est ainsi impossible de former une mousse.

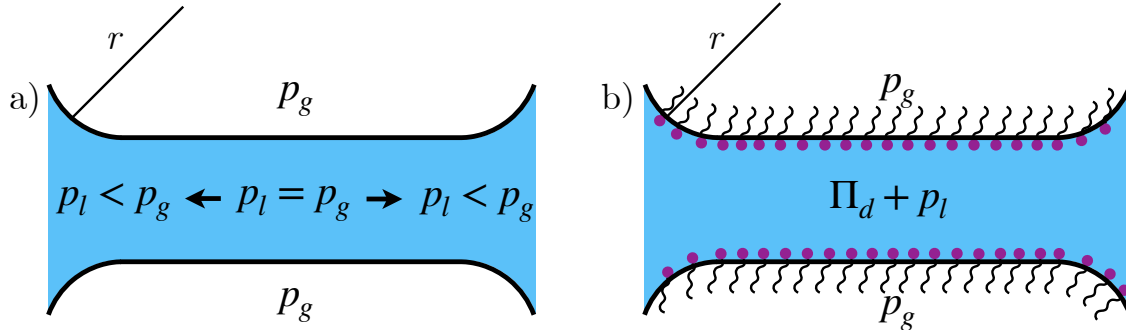


Figure 1.5 – Représentation schématique d'un film mince entre deux bulles. (a) Sans tensioactifs, les interactions attractives de van der Waals sont motrices de l'amincissement du film. Ce dernier est donc instable. (b) En présence de tensioactifs, la pression de disjonction Π_d , positive et donc répulsive, s'oppose à l'amincissement du film et le stabilise.

1.2.2 Pression de disjonction

La présence d'agents tensioactifs à chaque interface du film peut permettre de contrebalancer cet amincissement grâce à la répulsion électrostatique (en présence d'agents ioniques) ou à la répulsion stérique de très courte portée (cette répulsion traduit l'impossibilité des monocouches de tensioactifs adsorbés sur chacune des interfaces de s'interpénétrer). Il peut également exister des interactions supramoléculaires, en raison de la présence de structures organisées à des échelles plus grandes que celles des tensioactifs, telles que des micelles (voir Fig. 1.1). On appelle Π_d la pression de disjonction qui correspond à l'excès de pression engendré par l'ensemble de ces interactions (électrostatique, de van der Waals, stérique, ou supramoléculaire) :

$$\Pi_d = \Pi_{\text{elec}} + \Pi_{\text{vdW}} + \Pi_{\text{st}} + \Pi_{\text{sup}} \quad (1.13)$$

Dans le cas où $\Pi_d > 0$, la force résultante de la pression de disjonction est répulsive et permet de stabiliser le film, représentée sur la Fig. 1.5b. Le film se stabilise alors à une épaisseur donnée pour laquelle les forces répulsives compensent les forces attractives, ce qui correspond à un équilibre entre les pressions [2] :

$$p_g = \Pi_d + p_l \quad \Leftrightarrow \quad p_c = p_g - p_l = \Pi_d \quad (1.14)$$

La pression de disjonction à l'équilibre est donc égale à la différence entre la pression p_g dans les bulles et la pression p_l dans le ménisque, qui n'est autre que la pression capillaire p_c . On distingue deux types de films de mousse minces : les films noirs communs (Common Black Films, CBF) et les films noirs de Newton (Newton Black Films, NBF). Un CBF a généralement une épaisseur comprise entre 10 et 100 nm et est stabilisé par interaction électrostatique. Son épaisseur diminue lorsque Π_d augmente. En revanche,

un NBF a une épaisseur généralement inférieure à 10 nm et est stabilisé par interaction stérique. Comme l'interaction stérique est de courte portée, un NBF conserve son épaisseur lorsque Π_d augmente.

Lorsque le film mince s'affine, il est soumis à des forces hydrodynamiques qu'il faut prendre en compte. L'équation 1.14 n'est donc plus valable. En effet, le mouvement de la solution dans le film lors de l'affinement de ce dernier par succion capillaire entraîne une différence de pression hydrodynamique ΔP entre le centre du film de savon et les bords de Plateau voisins. On a alors que [8] :

$$p_c = \Pi_d + \Delta P \quad (1.15)$$

Comme nous le verrons dans la section 5.4 du chapitre 5, la pression de disjonction pour une mousse âgée et pauvre en eau est autour de 1000 Pa ; la composante hydrodynamique ΔP , inférieure à 100 Pa, est alors très souvent négligeable. Elle est difficile à estimer pour une mousse riche en eau – les films inter-bulles étant épais (épaisseur supérieure à 100 nm) – et à mesurer, mais elle semble être non négligeable du fait du mouvement dynamique important du liquide à travers la mousse en raison de la gravité.

1.3 Réseau de canaux liquides

Si une très faible quantité de solution est piégée entre deux bulles au sein du film inter-bulles, la plus grande quantité se trouve au sein des canaux liquides aussi appelés bords de Plateau pour une mousse sèche, représentés sur la Fig. 1.1b.

1.3.1 Fraction liquide

Pour quantifier le volume de liquide contenu dans une mousse, on utilise la fraction liquide ϕ , paramètre défini comme le rapport entre le volume de liquide V_l contenu dans la mousse et le volume total V_{mousse} de celle-ci :

$$\phi = \frac{V_l}{V_{\text{mousse}}} = \frac{V_l}{V_l + V_g} \quad (1.16)$$

où V_g correspond au volume de gaz. On note ϕ_c la fraction liquide critique qui correspond à la fraction liquide maximale au-delà de laquelle les bulles ne sont plus en contact les unes avec les autres. Sa valeur est de 0,26 pour une mousse 3D monodisperse (structure cubique à faces centrées abrégée "fcc" ou "FCC") et de 0,36 pour une mousse polydisperse (structure à empilement aléatoire compact abrégée "rcp" pour "random close packing" en anglais.) [9, 10]. La fraction liquide est un paramètre très important, car il détermine la géométrie et l'arrangement des bulles entre elles, comme on peut le voir sur la Fig. 1.6.

On distingue différents types de structure en fonction de la valeur de la fraction liquide :

- $\phi > \phi_c$ (avec ϕ_c la fraction liquide critique) : les bulles sont sphériques et ne sont pas systématiquement en contact étroit. On parle de "liquide bulleux" ;
- $\phi = \phi_c$: les bulles sphériques sont en contact étroit ;
- $5\% < \phi < \phi_c$: les bulles sont en contact les unes des autres et s'aplatissent légèrement au niveau de ces contacts. On parle de mousse humide ;

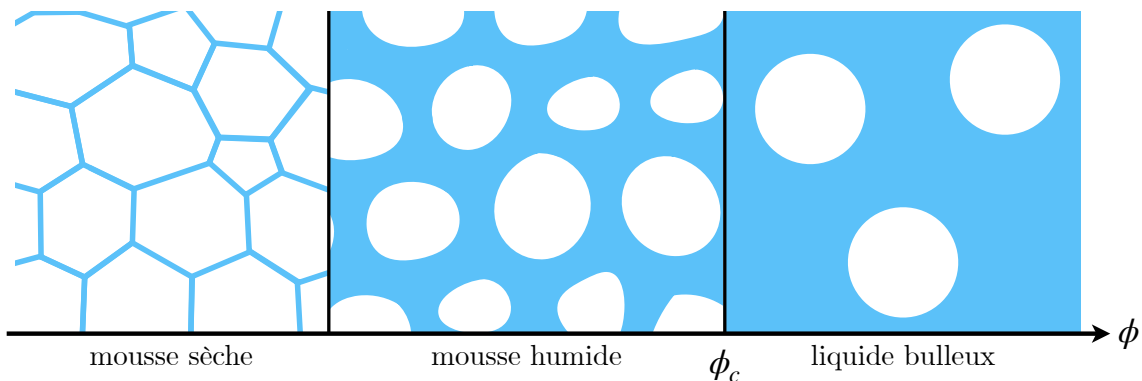


Figure 1.6 – Coupe 2D d’une mousse 3D en fonction de la fraction liquide. La phase liquide est représentée en bleu et la phase gazeuse est représentée en blanc.

- $\phi < 5\%$: on parle de mousse sèche (très sèche $\phi < 1\%$). Les bulles sont fortement aplanies, au contact les unes des autres, et se déforment en polyèdres, dont les faces sont des films minces de liquide. Les arêtes qui joignent ces films sont des fins canaux liquides appelés bords de Plateau. Les sommets des bulles polyédriques, qui sont donc les points de jonctions des bords de Plateau, sont appelés nœuds ou vertex.

Nous allons étudier dans la suite et plus en détail les lois qui régissent la structure des mousses sèches.

1.3.2 Propriétés des mousses sèches

1.3.2.1 Lois de Plateau

Les lois de Plateau ont été énoncées en 1873 par le physicien et mathématicien Joseph Antoine Ferdinand Plateau (1801-1883) afin de décrire la structure des mousses sèches [11]. Ces trois lois, représentées schématiquement sur la Fig. 1.7, ont été énoncées pour une mousse idéale, c’est-à-dire très sèche, incompressible et à l’équilibre mécanique.

- Première loi : La courbure moyenne d’un film inter-bulles est constante et est fixée par la loi de Laplace. La courbure du film est alors donnée par la différence de pression entre les deux bulles.
- Deuxième loi : Les films se rencontrent par trois avec un angle de 120° entre deux films. L’intersection de 3 films est une arête appelée bord de Plateau.
- Troisième loi : Les bords de Plateau se rejoignent par quatre avec un angle de 109.47° entre deux bords. On a ainsi un tétraèdre régulier dont le centre est appelé nœud (ou vertex).

En pratique, ces lois sont toujours valables pour des mousses de fractions liquides inférieures à 5%. Dans ce cas, les bords de Plateau sont alors suffisamment longs pour considérer $r_1 \ll r_2$, en notant r_1 et r_2 les rayons de courbure définis dans le plan orthogonal et dans un plan parallèle à l’axe d’un bord de Plateau (Fig. 1.7). La pression capillaire entre le bord de Plateau et le gaz des bulles vaut alors :

$$p_c = \gamma \left(\frac{1}{r_{PB}} + \frac{1}{r_2} \right) \simeq \frac{\gamma}{r_{PB}} \quad (1.17)$$

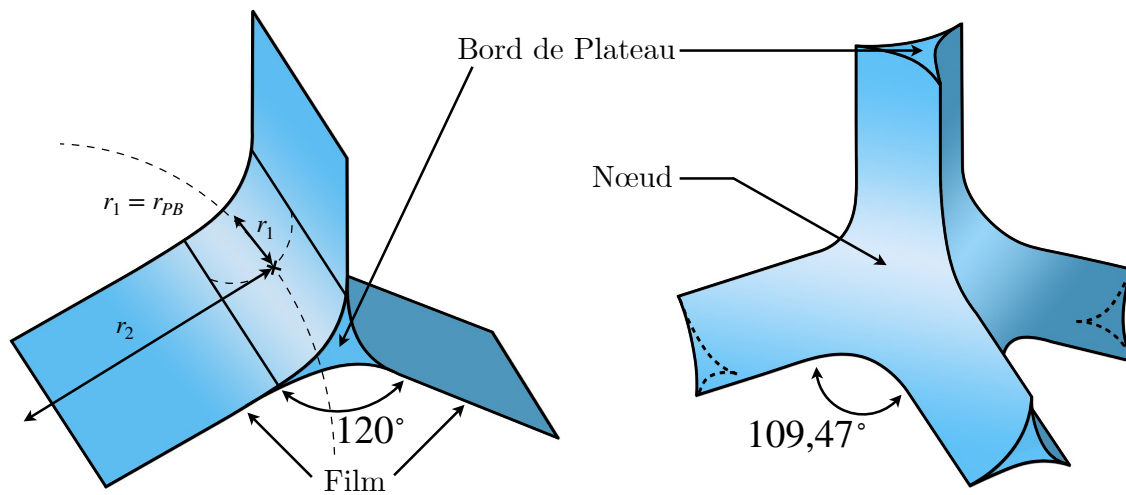


Figure 1.7 – Représentation schématique d’un bord de Plateau à gauche, à la jointure de trois films, faisant des angles de 120° entre eux. La section est un triangle aux côtés concaves. Un nœud/vertex à la jointure de quatre bords de Plateau, est représenté à droite formant un tétraèdre régulier (angles de $109,47^\circ$). Les deux rayons de courbure r_1 et r_2 pour un point appartenant au bord de Plateau sont également représentés.

Pour une solution moussante typique, la tension de surface est autour de 30 mN m^{-1} , le rayon des bords de Plateau vaut $20 \mu\text{m}$ ce qui équivaut à une pression capillaire de 1500 Pa pour une mousse sèche. Pour une mousse humide, on ne peut plus négliger r_2 devant r_{PB} qui sont du même ordre de grandeur, autour de $100 \mu\text{m}$, correspondant à une pression capillaire de 150 Pa . Lors du vieillissement de la mousse, comme nous le verrons dans le prochain chapitre, l’eau draine à travers la mousse du fait de la gravité. Les bords de Plateau, qui contiennent la majorité de la solution liquide du fait de l’épaisseur des films bien plus faible, se vident de la solution par gravité, entraînant une diminution du rayon r_{PB} . On observe alors une augmentation de la pression capillaire p_c au cours du vieillissement d’une mousse.

1.3.2.2 Structure de Kelvin

À l’équilibre, la mousse minimise son énergie, ce qui se traduit par la minimisation de la surface totale de ses bulles. Pour une mousse monodisperse, on retrouve une structure cristalline à empilement cubique centré, tant que la fraction liquide de la mousse ne dépasse pas $6,3 \%$, que l’on approxime souvent par la structure de Kelvin⁸, représentée sur la Fig. 1.8. Il s’agit d’un polyèdre à 8 faces hexagonales et de 6 faces carrées.

8. En réalité, la structure de Kelvin n’est pas la plus optimale pour minimiser la surface totale des bulles et réduire l’énergie de la mousse. La structure de Weaire-Phelan [12] permet de minimiser plus efficacement la surface totale des bulles et de réduire l’énergie de la mousse, avec une optimisation de surface de $0,3\%$ par rapport à la structure de Kelvin.

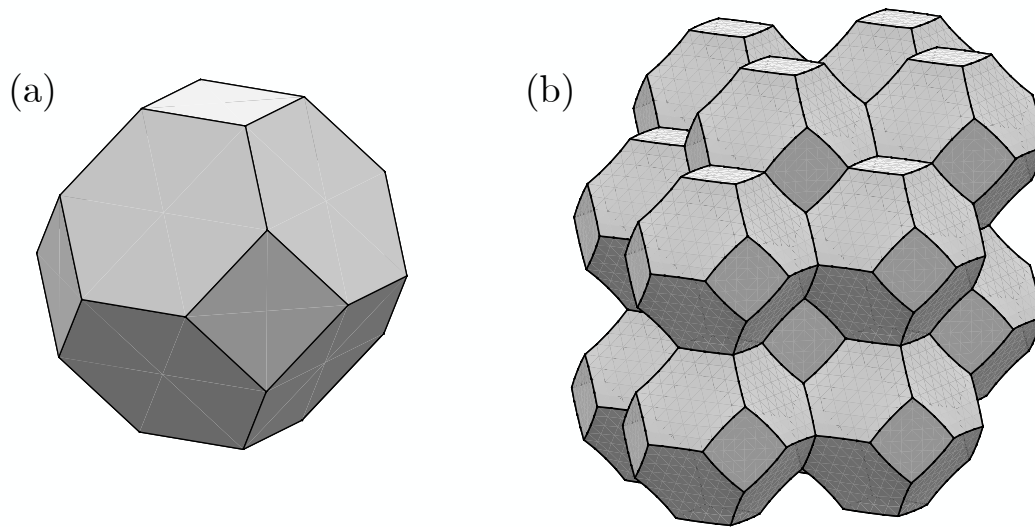


Figure 1.8 – (a) Cellule de tétradécaèdre possédant 14 faces (cellule de Kelvin) et (b) modélisation de la structure de Kelvin obtenues avec le logiciel Surface Evolver.

Des simulations numériques réalisées par Koehler et al. [13] à l'aide du logiciel de minimisation d'aire Surface Evolver [14] ont permis d'établir la relation suivante pour une mousse de fraction liquide ϕ , de rayon de courbure des bords de Plateau r_{PB} et R_V le rayon d'une sphère de même volume qu'une cellule de Kelvin :

$$\phi = 0,33 \frac{r_{PB}^2}{R_V^2} + 0,54 \frac{r_{PB}^3}{R_V^3} \quad (1.18)$$

Pour des mousses très sèches, le rayon de courbure des bords de Plateau est très petit devant le rayon des bulles $r_{PB} \ll R_V$ et le second terme de l'équation est souvent négligé :

$$\phi \simeq 0,33 \frac{r_{PB}^2}{R_V^2} \quad \text{et donc} \quad r_{PB} \simeq R_V \sqrt{3\phi} \quad (1.19)$$

On peut alors en déduire une nouvelle expression de la pression capillaire pour les mousses sèches :

$$p_c \simeq \frac{\gamma}{\sqrt{3\phi} R_V} \quad (1.20)$$

La pression capillaire dans le cas des mousses sèches peut ainsi être facilement estimée à l'aide de l'équation 1.17 ou 1.20. Pour autant, cette mesure est relativement rare dans la littérature.

Synthèse du chapitre :

► Les mousses liquides sont des systèmes multi-échelles dont la structure varie considérablement en fonction de la quantité d'air piégé dans la mousse ($1 - \phi$) où ϕ représente la fraction liquide.

- Plusieurs paramètres, en plus de la fraction liquide ϕ , caractérisent la mousse :
 - à l'échelle de l'interface, la tension superficielle γ traduit le coût énergétique de création d'une interface et le module viscoélastique E traduit la réponse d'une interface à une déformation ;
 - à l'échelle du film inter-bulles, la pression de disjonction traduit les interactions entre les deux interfaces du film, qui peuvent être attractives ou répulsives permettant d'avoir un film plus ou moins fin.
- Pour une mousse sèche ($\phi < 5\%$), la structure de la mousse est régie par les lois de Plateau.

2

Un système hors équilibre

Sommaire

2.1	Vieillessement de la mousse	19
2.1.1	Mûrissement	20
2.1.2	Drainage	22
2.1.3	Coalescence	25
2.1.4	Évaporation	27
2.2	Interconnexion entre les différents mécanismes	28
2.2.1	Coalescence et mûrissement	28
2.2.2	Coalescence et drainage	28
2.2.3	Mûrissement et drainage	28
2.3	Comment augmenter la stabilité des mousses ?	29
2.3.1	Renforcer les interfaces et les films	29
2.3.2	Limiter le mûrissement	29
2.3.3	Ralentir le drainage	30

Comme nous venons de le voir dans le chapitre précédent, les mousses sont des systèmes multi-échelles. Leur étude est donc complexe, car elle nécessite de sonder une gamme d'échelle spatiale importante (du nanomètre au centimètre). Nous allons voir dans ce chapitre que le cycle de vie de la mousse va complexifier davantage cette tâche puisque la mousse est également un système hors équilibre. La mousse est déstabilisée par plusieurs mécanismes, interdépendants, ce qui rend l'étude du vieillissement des mousses encore plus difficile.

2.1 Vieillessement de la mousse

Quatre processus déstabilisent les mousses : le mûrissement dû à la loi de Laplace, la coalescence causé par la rupture des films entre deux bulles, le drainage provoqué

par l'écoulement de liquide par gravité et l'évaporation. Dans ce chapitre, nous nous intéresserons à ces quatre processus, ce qui requière un suivi temporel des paramètres structurels de la mousse tel que le rayon des bulles $r(t)$ ou la fraction liquide $\phi(t)$ par exemple. Nous verrons également comment limiter l'impact de ces quatre mécanismes dans le vieillissement d'une mousse.

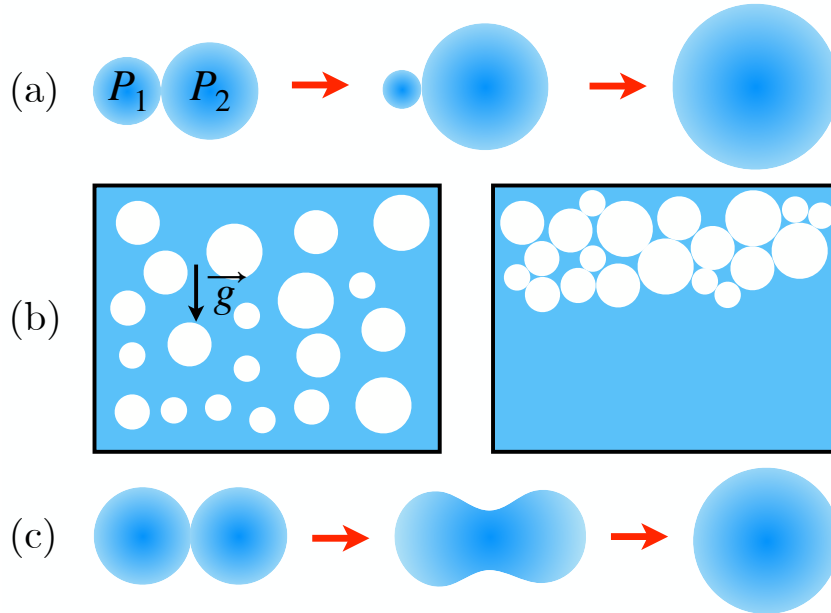


Figure 2.1 – Représentation des trois mécanismes principaux de déstabilisation qui interviennent au cours du cycle de vie d'une mousse : (a) le mûrissement, (b) le drainage, et (c) la coalescence. L'évaporation n'est pas représentée.

2.1.1 Mûrissement

Un gaz est partiellement soluble dans une phase liquide. Une interface, quant à elle, est partiellement perméable à un gaz. Les gaz peuvent donc traverser les films et diffuser d'une bulle à l'autre à travers la phase liquide. Or dans une mousse polydispense, les bulles ne sont jamais de la même taille, et d'après la loi de Laplace, la pression du gaz est plus importante dans les petites bulles que dans les grandes. Le gaz qu'elles contiennent va alors diffuser vers les plus grosses bulles, en sous-pression. Il en résulte une disparition lente des petites bulles au profit des grosses, et de ce fait une augmentation de la taille moyenne des bulles, ce qui conduit à terme à la disparition de la mousse. La cinétique du mûrissement est fortement influencée par les propriétés physico-chimiques des éléments qui composent la mousse tels que le gaz et le tensioactifs utilisés, ce qui sera illustré au paragraphe 2.3.2. L'évolution par mûrissement se fait selon deux régimes successifs :

- un régime transitoire où les distributions de taille des bulles et du nombre de voisins évoluent avec le temps.
- un régime auto-similaire où les distributions n'évoluent plus [15]. Le rayon moyen des bulles $\langle r \rangle$ continue cependant de croître avec une loi de croissance du type $\langle r \rangle \propto t^\beta$.

Il est bon de souligner qu'il ne suffit pas d'observer une loi de puissance sur les rayons pour dire que la mousse est dans le régime auto-similaire. Mullins montre en effet en 1986 que dans une majorité de cas, l'autosimilarité n'est pas prouvée alors même que des lois de croissance sont observées [16]. Pour atteindre le régime auto-similaire, il est ainsi nécessaire d'avoir une polydispersité de 45 % dans le cas d'une mousse tridimensionnelle [17]. Selon la polydispersité initiale de la mousse, la durée du régime transitoire est ainsi très variable et peut s'interpréter comme le temps que met la mousse à "oublier" les conditions initiales de sa formation¹.

2.1.1.1 Cas des mousses très sèches ($\phi < 1\%$) : modèle de von Neumann-Mullins

Dans le cas où le gaz s'échange directement de bulle à bulle en traversant uniquement les films (cas d'une mousse très sèche), von Neumann a élaboré en 1952 une approche permettant de décrire l'évolution des mousses 2D, qui dépend uniquement du nombre de bulles voisines et non de leur taille [18]. Une généralisation 3D a été développée par Mullins [19], connu sous le nom de modèle de von Neumann-Mullins :

$$\frac{dV_i}{dt} = -D_{\text{eff}} V_i^{1/3} q_i \quad , \quad q_i = \sum_{j=1}^n \frac{C_{ij} S_{ij}}{V_i^{1/3}} \quad (2.1)$$

où l'évolution du volume d'une bulle est reliée à un coefficient de diffusion effectif D_{eff} et dépend de la perméabilité du film. q_i correspond à la charge géométrique, qui correspond à l'angle auquel il est nécessaire de courber les côtés d'un polygone pour qu'ils se rejoignent à un angle de 120° et qu'il puisse être fermé. Il dépend de la surface du film S_{ij} entre les bulles voisines i et j , et $C_{ij} = (1/r_i + 1/r_j)$ la courbure moyenne de ce film. Contrairement aux mousses 2D, le taux de croissance d'une bulle ne dépend plus que du nombre de bulles voisines mais intègre également la taille de la bulle via le terme $V_i^{1/3}$. La résolution de ce modèle est complexe à cause de la dépendance à la fois de la forme et de la taille des bulles. Une solution exacte a été proposée en 2007 par MacPherson et Srolovitz [20].

2.1.1.2 Cas d'un liquide bulleux : modèle d'Ostwald

Si la fraction volumique d'un liquide est supérieure à un certain seuil ϕ_c ($\phi > \phi_c$), les bulles adoptent une forme sphérique et la pression à l'intérieur de chaque bulle ne dépend que de sa taille, étant donné qu'il n'y a pas d'autres bulles en contact direct avec elle. La phase liquide qui les isole, constitue alors un réservoir de molécules de gaz commun à toutes les bulles. C'est le mûrissement d'Ostwald, et on observe une croissance du rayon moyen en $t^{1/3}$ (théorie de Lifshitz-Slyozov-Wagner) [21, 22] :

$$\langle r \rangle = \left(\frac{4}{9} K t \right)^{1/3} \quad (2.2)$$

où $K = 2\gamma k_H D_g V_M$ avec k_H la constante de Henry du gaz (qui a la dimension d'une pression, et qui relie la pression partielle du soluté en phase gazeuse à la fraction molaire du soluté dans la phase liquide), D_g son coefficient de diffusion dans la phase aqueuse, et V_M le volume molaire du gaz.

1. Le mûrissement dans les mousses est étudié via l'évolution du rayon moyen des bulles, avec plusieurs lois valables selon la fraction liquide de la mousse. Pour autant, les distributions de ce dernier sont rarement étudiées dans la littérature alors qu'elles permettent de s'assurer de l'établissement du régime auto-similaire.

2.1.1.3 Cas intermédiaire

Pour les mousses de fraction liquide intermédiaire ($1\% < \phi < \phi_c$), le comportement peut se situer entre ces deux régimes. On observe généralement une évolution du rayon moyen en $t^{1/2}$ [16] :

$$\langle r \rangle = \langle r_0 \rangle \left(1 + \frac{t}{t_c} \right)^{1/2} \quad \text{avec} \quad t_c = \frac{\langle r_0 \rangle^2}{D_{\text{eff}}} \quad (2.3)$$

avec t_c le temps caractéristique du mûrissement qui dépend de la constante effective de diffusion D_{eff} .

2.1.1.4 Ré-arrangements topologiques

Au cours du vieillissement de la mousse, le mûrissement va induire des modifications dans la structure de la mousse [23]. Lorsqu'une bulle se vide, la longueur d'un de ses bords de Plateau diminue jusqu'à disparaître. La situation est alors instable et viole les lois de Plateau. Un autre bord de Plateau se crée alors spontanément pour rétablir l'équilibre. Ce réarrangement est appelé $T1$ et correspond pour une bulle à un changement de voisins (Fig. 2.2). Un autre réarrangement, appelé $T2$ se produit lorsqu'une petite bulle se vide totalement dans ses voisines, laissant place à un nœud ou vertex.

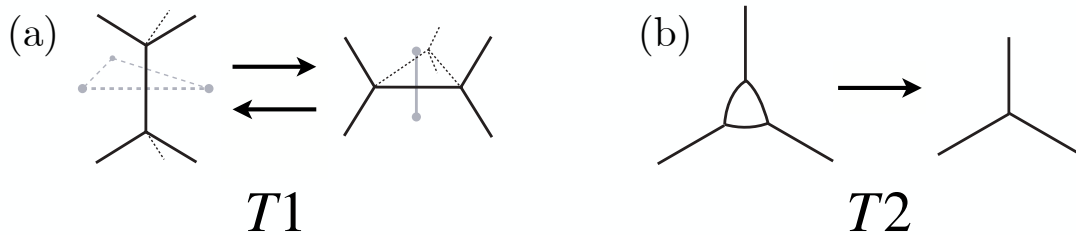


Figure 2.2 – Réarrangements topologiques dans une mousse : **(a)** Réarrangement $T1$: changement de voisins pour une bulle ; **(b)** Réarrangement $T2$: disparition d'une petite bulle (trois côtés) au profit de ses voisines et laissant place à un nœud. Les lignes noires représentent les bords de Plateau (lignes pleines pour celles dans le plan de la figure, et lignes pointillées pour celles derrière) ; les lignes grises illustrent les liens entre les plus proches voisins avant (ligne pointillée) et après (ligne continue). Figure adaptée de [2].

2.1.2 Drainage

Le drainage correspond à l'écoulement du liquide à travers la mousse en raison de la gravité. On observe alors un assèchement irréversible et progressif de la mousse. La fraction liquide, qui décrit la quantité d'eau dans la mousse, varie donc en fonction du temps et de la hauteur de la mousse. Le drainage est un mécanisme relativement bien décrit dans la littérature à condition de respecter un certain nombre d'hypothèses, à la fois sur la structure de la mousse et la nature du fluide : mousses sèches, bulles monodisperses et de taille constante, fluide qui draine newtonien et incompressible, et écoulement stationnaire et à bas nombre de Reynolds permettant de négliger les termes inertiels [2].

Ce modèle consiste à décrire la mousse comme un milieu poreux. Lorsque la fraction liquide est faible, le volume de liquide contenu dans les films inter-bulles est négligeable par rapport

à celui contenu dans les bords de Plateau et les vertex². Ainsi, la mousse peut être considérée comme un réseau continu de canaux interconnectés par des nœuds. Dans ce cas, le drainage dans la mousse peut être assimilé à l'écoulement d'un liquide dans un milieu poreux, où les grains sont remplacés par les bulles, et les pores par les bords de Plateau et les nœuds. La loi de Darcy (1856) relie la vitesse moyenne \vec{u} du liquide à travers le poreux au gradient de pression \vec{G} moteur de l'écoulement par :

$$\vec{u} = \frac{\alpha}{\eta} \vec{G} \quad (2.4)$$

où α correspond à la perméabilité du poreux, et η à la viscosité du fluide. Dans le cas d'une mousse, la structure n'est pas figée : les parois des canaux et nœuds où s'écoule le fluide sont déformables et mobiles, et changent de géométrie quand la fraction liquide varie. La perméabilité est donc une fonction qui dépend, entre autres, de la fraction liquide $\alpha(\phi)$. Le gradient de pression \vec{G} correspond à la somme des gradients de pression capillaire et hydrostatique :

$$\vec{G} = -\vec{\nabla} p_c + \rho_l \vec{g} \quad (2.5)$$

avec $\vec{\nabla}$ l'opérateur nabla, p_c la pression capillaire, ρ_l la masse volumique du liquide et \vec{g} la constante de pesanteur. La pesanteur n'est pas le seul moteur du drainage. Lors de l'assèchement de la mousse, il apparaît un gradient des rayons des bords de Plateau (dirigé du haut vers le bas) ce qui se traduit par un gradient de pression capillaire (d'après l'équation 1.17) qui s'oppose au drainage (dirigé du bas vers le haut).

La condition d'incompressibilité permet d'écrire l'équation de conservation de la masse :

$$\frac{d\phi}{dt} + \text{div}(\phi \vec{u}) = 0 \quad (2.6)$$

Le modèle du drainage possède deux conditions aux limites selon si l'écoulement a lieu :

- dans les bords de Plateau avec le modèle des canaux [25, 26] ;
- à travers les vertex avec le modèle des vertex [27, 13].

Ces deux conditions permettent d'obtenir deux équations différentielles sur la fraction liquide ϕ , conséquence de l'expression différente de la perméabilité de la mousse α , qui traduit l'aptitude de la mousse à se laisser traverser par un fluide, et qui est décrite ci-après³.

2.1.2.1 Régimes limites des canaux et des nœuds

Le nombre de Boussinesq Bo permet de facilement distinguer ces 2 régimes et traduit le couplage entre écoulement de volume et écoulement d'interface :

$$Bo = \frac{\eta_s}{\eta r_{PB}} \quad (2.7)$$

2. L'approximation consistant à négliger le volume de liquide contenu dans les films inter-bulles par rapport à celui contenu dans les bords de Plateau et les vertex est valable pour les fractions liquides faibles, avec $\phi < 10\%$ [24].

3. Pour obtenir ces deux équations différentielles, il faut injecter l'expression de la vitesse (éq. 2.4) dans l'équation de conservation de la masse (éq. 2.6) en fonction des expressions de la perméabilité. Plus de détails sont disponibles dans le livre d'I. Cantat [2].

avec η_s et η les viscosités de cisaillement de surface et de volume et r_{PB} le rayon de courbure des bords de Plateau. La viscosité de surface caractérise la réponse de la surface à des contraintes de cisaillement.

Le modèle des canaux est davantage trouvé expérimentalement [28] et a historiquement été développé en premier dans les années 1960 par R. Leonard et R. Lemlich [25]. Lorsque le régime de drainage est dominé par les canaux, pour des bords de Plateau et des nœuds rigides et quasi immobiles, soit $Bo \gg 1$, la perméabilité α de la mousse s'exprime comme :

$$\alpha(\phi) \propto \ell_{PB}^2 \phi \quad (2.8)$$

avec ℓ_{PB} la longueur des bords de Plateau. Lorsque les effets visqueux de surface immobilisent l'interface, l'écoulement global à l'intérieur des canaux est de type Poiseuille.

Le modèle des vertex a été développé bien plus tardivement en 1999 par Koehler et al [27, 13] pour décrire les observations expérimentales qui ne pouvaient pas l'être avec le modèle des canaux [29]. Si le régime de drainage est dominé par les nœuds/vertex, pour des parois très fluides et très mobiles, soit $Bo \ll 1$, la perméabilité de la mousse s'exprime comme :

$$\alpha(\phi) \propto \ell_{PB}^2 \phi^{1/2} \quad (2.9)$$

Les contraintes de surface sont ici négligeables et l'écoulement dans les canaux est de type bouchon. La résistance au drainage du fluide dans cette limite est due à la dissipation visqueuse globale aux nœuds, plutôt qu'aux contraintes de surface.

François Boulogne a résolu numériquement les équations permettant d'obtenir le profil vertical de la fraction liquide d'une colonne de mousse en fonction du temps. Cette étude est présentée sur la Fig. 2.3 pour une mousse monodisperse fabriquée dans une colonne de 12 cm de hauteur et de rayon de bulles $R = 0,7$ mm pour les deux modèles présentés plus haut. Aux temps longs, ces deux modèles rejoignent la solution semi-empirique obtenue par Maestro et al. [10] où le profil de la fraction liquide a été mesuré par conductimétrie dans toute la colonne de mousse et s'exprime comme :

$$z(\phi) = K \left[(\sqrt{\phi_c} - \sqrt{\phi}) \left(3 + \frac{\sqrt{\phi^3}}{\sqrt{\phi}} \right) + \frac{1}{2} (3 - 2\phi_c - \phi_c^2) \ln \left(\frac{(\sqrt{\phi} + 1)(\sqrt{\phi_c} - 1)}{(\sqrt{\phi} - 1)(\sqrt{\phi_c} + 1)} \right) \right] \quad (2.10)$$

où $K = 7,3\ell_c^2/R$ pour une mousse monodisperse et $K = 3,2\ell_c^2/R$ pour une mousse polydisperse avec ℓ_c la longueur capillaire et R le rayon des bulles.

2.1.2.2 Temps caractéristique en drainage libre

Quel que soit le modèle choisi, on peut observer deux régimes séparés par l'instant $t = \tau$ avec $\tau \simeq 18$ s pour la simulation présentée. Pour $t < \tau$, la fraction liquide ne varie que sur la partie supérieure de la mousse, avec $\phi = \phi_c$ tout en bas de la colonne et ϕ qui diminue tout en haut du fait de l'assèchement de la mousse. La limite de cette zone de mousse sèche est appelée front de drainage. Pendant cette période, la zone inférieure de la mousse possède une fraction liquide constante et homogène : elle est alors dans une situation de drainage stationnaire (le débit de liquide entrant dans cette zone est égal au débit sortant). À $t = \tau$, la seconde étape du drainage commence avec le front de drainage qui a atteint le bas de la mousse. Le drainage ralentit en raison de l'amincissement des films, qui provoque une succion capillaire de plus en plus forte s'opposant à la gravité (qui correspond au terme $-\vec{\nabla} p_c$ dans l'équation 2.5).

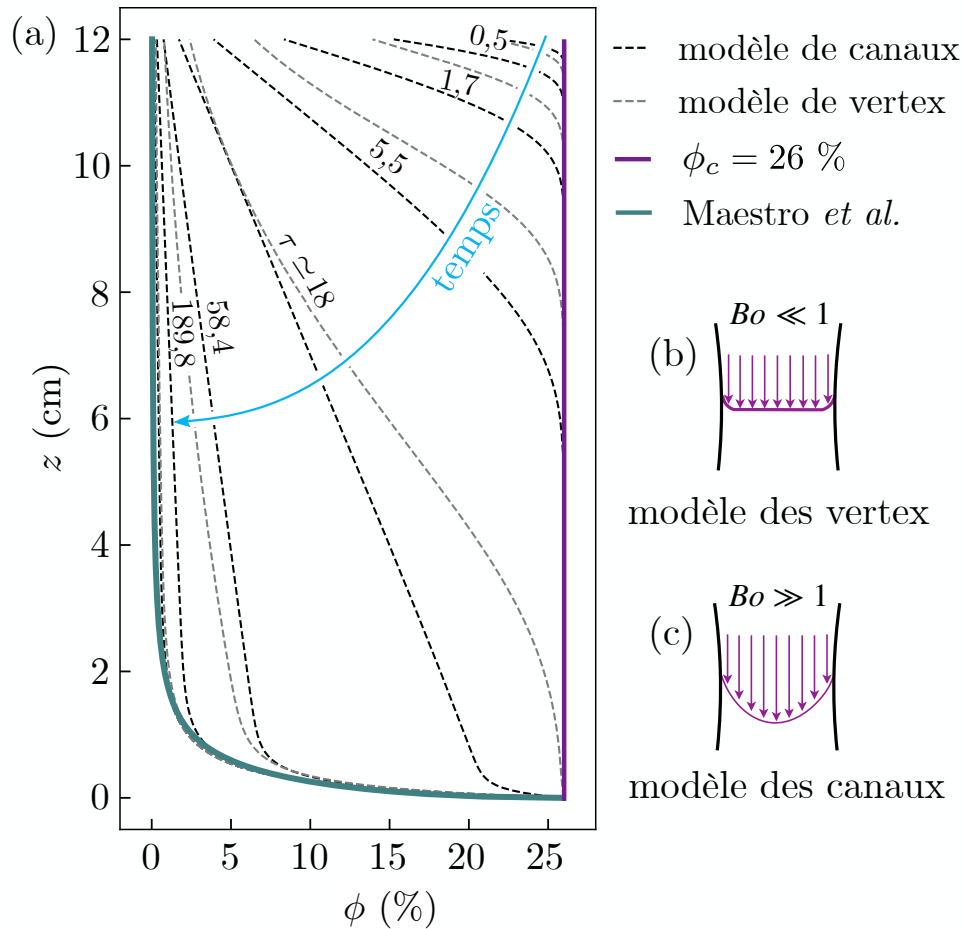


Figure 2.3 – (a) Profil de la fraction liquide ϕ pour une mousse monodisperse en fonction de la distance à l’interface liquide/mousse z au cours du temps. La ligne violette correspond à la fraction liquide critique $\phi_c = 26\%$. Au niveau du contact entre la mousse et le liquide, pour $z = 0$, la fraction liquide reste égale à 26%. La ligne verte correspond au modèle de Maestro et al. Les lignes noires et grises en pointillés sont la solution numérique du modèle des canaux et des vertex, respectivement, obtenues par résolution numérique par François Boulogne. Le temps, indiqué en secondes sur la figure, s’écoule de haut en bas au fur et à mesure que les deux équations tendent vers la solution de Maestro et al. (b) et (c) Représentation schématique de l’écoulement à travers les bords de Plateau dans le modèle des vertex et des canaux respectivement. La Fig. (a) est extraite et adaptée de [30].

2.1.3 Coalescence

Si le drainage et le mûrissement participent au vieillissement de la mousse, la coalescence est l’ultime processus qui tend à l’effondrement de la mousse. La coalescence correspond à la rupture du film mince entre les bulles, réduisant le nombre de bulles. La coalescence est responsable, à terme, de la disparition de la mousse. Elle témoigne de la fragilité du film. À l’échelle du film, comme nous l’avons vu dans la section 1.2.2 ; ce sont les interactions répulsives qui permettent d’avoir une pression de disjonction Π_d positive. À l’état d’équilibre local, la pression capillaire est égale à Π_d . Or avec le temps, le drainage assèche la mousse, réduisant la section des bords de Plateau. Le rayon r_{PB} diminue, et la pression capillaire p_c augmente donc, rendant l’équilibre de pressions ($p_c = \Pi_d$) difficilement

tenable. La répulsion dans les films ne permet pas de contrebalancer l'augmentation de la pression capillaire, ce qui conduit à la rupture du film.

2.1.3.1 Phénomène d'avalanche

Cet évènement est rarement isolé puisqu'il peut provoquer une déstabilisation brutale des films voisins et engendrer d'autres évènements de coalescence. Les films vont alors se casser de proche en proche : on parle d'avalanche. C'est par une succession de rupture de films que la mousse disparaît. Les premières études ont été menées en déstabilisant une première bulle qui se rompt sous l'effet de fluctuations thermiques, conduisant à une cascade d'éclatement de bulles sur un temps très court (quelques minutes) comparé à l'échelle de temps bien plus longue, de plusieurs heures, du mûrissement [31, 32]. La coalescence est donc un comportement coopératif et ces événements sont principalement localisés au sommet de la mousse. Une expérience davantage quantitative est proposée par Vandewalle et al. où un microphone enregistre le son émis en haut de colonne lors de l'éclatement des bulles [33]. L'énergie acoustique dissipée lors de l'éclatement est calculée en intégrant l'amplitude du signal acoustique au carré sur la durée du signal et doit être proportionnelle à la surface de la bulle qui disparaît. L'histogramme du nombre d'apparitions de rupture en fonction de l'énergie mesurée montre un spectre continu, ce qui implique que les petites bulles comme les grandes sont impliquées dans le processus d'avalanche au cours de la dynamique d'effondrement de la mousse. Ce résultat expérimental est en contradiction avec l'argument largement accepté et intuitif selon lequel, seules les grandes membranes sont les plus courbées et fragiles, explosent à l'interface air-mousse.

2.1.3.2 Processus d'initiation de la coalescence

Si le phénomène d'avalanche est aujourd'hui bien connu, l'élément déclencheur de la coalescence reste encore vague [34]. Plusieurs études ont analysé le rôle de la fraction liquide dans le processus de coalescence. Une première étude en 2003 a été menée sur des mousses monodisperses fabriquées avec une fraction liquide initiale homogène dans toute la colonne (en injectant la solution moussante par le haut lors du moussage) et stabilisées avec un mélange d'azote et de perfluorohexane possédant une très faible solubilité dans l'eau. Lors du drainage libre, le suivi de la fraction liquide révèle que la coalescence se produit à toutes les hauteurs avec une valeur de fraction liquide similaire, suggérant que la coalescence dans les mousses se produirait à une fraction liquide critique qui dépendrait de la nature du tensioactif et de sa concentration [35]. Ce résultat est conforté par deux autres études qui concluent sur l'existence d'une fraction liquide critique [36] et sur le rôle de la fraction liquide sur l'échelle de longueur des avalanches de rupture de films par coalescence [37].

D'autres études suggèrent plutôt l'existence d'une pression capillaire critique : la coalescence aurait lieu lorsque la pression capillaire excède une pression critique (avec une pression critique identique à celle mesurée pour des films isolés) [38]. Une autre étude conclut, elle aussi, sur l'existence d'une pression extérieure critique pour le déclenchement de la coalescence, cette fois-ci sur des émulsions, système très proche d'une mousse où la phase dispersée n'est plus du gaz, mais de l'huile [39]. Ce scénario de coalescence serait davantage associé à un mécanisme spontané dans lequel les films se rompent au repos en raison d'un fort gradient de pression conduisant au drainage et à la rupture du film ; là où le processus initié par une fraction liquide critique est un processus dynamique qui met en

corrélation les déformations mécaniques de la mousse avec le processus de coalescence [34]. Une étude statistique sur des mousses 2D conclut quant à elle que ni la pression capillaire ni la fraction liquide ne déclenchent la coalescence, mais que la probabilité de rupture d'un film est plutôt linéaire avec la surface du film, conformément à un scénario purement statistique [40]. La gamme de pression capillaire est plus faible que dans les autres études menées [38] et pourrait ainsi ne pas contredire les études précédentes : au-dessus d'une pression capillaire critique, les films peuvent se rompre rapidement, alors qu'en dessous de cette pression, la rupture des films serait stochastique et moins fréquente [40].

Ces résultats excluent de nombreux mécanismes classiquement évoqués pour expliquer la stabilité des films isolés. En effet, les résultats précédents démontrent que la coalescence dans la mousse n'est pas entièrement régie par un critère sur la pression de disjonction qui stabilise les films, qui est d'ailleurs très faible dans la mousse, comparé à la valeur que les films isolés sont capables de supporter avant de se rompre [41]. Ces deux points suggèrent qu'un autre mécanisme doit être responsable de la coalescence dans les mousses en drainage libre. Il se déroule via des conditions dynamiques qui n'existent pas pour les films minces isolés. Il faut donc prendre en compte les conditions dynamiques induites par le drainage et le mûrissement avec notamment les réarrangements topologiques. Ces processus sont très rapides et sont induits par un processus de minimisation de la surface. Pendant ces événements $T1$, les films sont étirés et dilatés. Certains disparaissent et d'autres apparaissent. Ces dilatations de grande amplitude n'existent pas pour les films minces isolés. À ce stade, deux explications différentes ont été proposées pour rendre compte de la rupture des films minces lors des événements $T1$:

- ce mécanisme serait basé sur la rhéologie interfaciale. En s'inspirant des travaux de Princen [42, 43] qui a montré que pour des mousses 2D, la déformation maximale atteinte dans un processus $T1$ augmentait très fortement pour les mousses très sèches ($\phi < 0,3\%$), Carrier et al. suggèrent que pour des mousses 3D très sèches, autour de la fraction liquide critique, l'augmentation rapide de la surface relative produite par un événement $T1$ serait trop importante pour être stabilisée par les tensioactifs [35]. Une autre étude montre que lorsque les bulles sont très petites (rayon $\leq 50 \mu\text{m}$), les films générés après un réarrangement n'ont pas le temps d'être recouverts par les tensioactifs et se brisent également [44].
- ce mécanisme serait lié à la création d'un nouveau film. Bianco et al. montrent que lors d'un événement $T1$, le film transitoire intermédiaire est très épais comparé aux films avant et après le réarrangement. Ils suggèrent alors que les événements de coalescence dans les mousses apparaissent lorsque la mousse est soumise à un événement $T1$ et que la quantité de liquide disponible est trop faible pour que des films transitoires puissent être formés [36].

2.1.4 Évaporation

Souvent laissée de côté dans la littérature, l'évaporation joue pourtant un rôle dans la déstabilisation des mousses, particulièrement à l'échelle des films quand ces derniers sont fins [45, 46]. Très peu d'études ont été menées à l'échelle de la mousse. L'évaporation, qui peut être limitée en contrôlant l'humidité ou simplement en scellant le récipient de la mousse, favorise la coalescence, car a lieu principalement en haut de cellule et permet d'atteindre plus rapidement la fraction liquide critique qui lance l'avalanche. Deux études récentes ont étudié l'impact de l'évaporation sur la stabilité des mousses. Un taux

d'humidité relative trop faible en haut de la colonne (autour de 40%) ne permet pas de créer une grande quantité de mousse alors que c'est possible en augmentant le taux d'humidité (à 96%). Il est ainsi possible d'empêcher l'effondrement des mousses en cours de génération, même à des concentrations de tensioactifs nettement inférieures à la CMC, en saturant l'air au-dessus de la surface de la mousse, ce qui empêche l'évaporation du liquide [47]. Une autre étude menée sur une mousse en drainage libre avec contrôle du taux d'humidité en haut de la colonne montre que la vitesse d'effondrement de la mousse augmente en abaissant le taux d'humidité relative [48].

2.2 Interconnexion entre les différents mécanismes

Au cours du vieillissement d'une mousse, tous les phénomènes sont susceptibles d'intervenir en même temps comme nous allons le voir dans la suite.

2.2.1 Coalescence et mûrissement

La coalescence est le processus qui est responsable de l'effondrement de la mousse. Cette dernière peut finalement avoir deux origines : elle peut être déclenchée par des sollicitations mécaniques (événement de ré-arrangement T1) ou par des fluctuations thermodynamiques conduisant, respectivement, à un procédé de rupture déterminant ou stochastique [34]. Une étude statistique récente a été menée sur des mousses 2D pour mieux comprendre le procédé stochastique de la coalescence. Elle montre que la probabilité de coalescence est proportionnelle à la surface du film mince séparant deux bulles [40]. La fréquence des événements de coalescence augmente donc avec la taille des bulles, qui est donc corrélée au mûrissement. De plus, la coalescence et le mûrissement conduisent tous les deux à l'augmentation du rayon moyen des bulles au cours du temps. Ainsi, lorsque l'on étudie l'évolution d'une mousse, il est difficile de décorrélérer ces deux processus de déstabilisation.

2.2.2 Coalescence et drainage

Le drainage et la coalescence sont également étroitement liés. La coalescence débute généralement tout en haut de la colonne, à l'endroit où la fraction liquide est la plus faible. Comme nous venons de le voir, plusieurs études suggèrent l'existence d'une fraction liquide critique, ce qui illustre le couplage fort entre le drainage et la coalescence.

2.2.3 Mûrissement et drainage

Le mûrissement et le drainage peuvent intervenir dès la formation de la mousse et sont très souvent couplés : le drainage amincit les films, augmente donc leur perméabilité, accélérant la diffusion de gaz entre les bulles, ce qui accélère le mûrissement [49, 50]. Or l'augmentation de la taille des bulles augmente la perméabilité de la mousse ce qui accélère le drainage (la perméabilité est proportionnelle à ℓ_{PB}^2 , l'augmentation de la longueur des bords de Plateau permet au liquide de s'écouler plus facilement entre les bulles). Pour les mousses où le mûrissement est un processus rapide, ce dernier contrôle complètement la cinétique de drainage [49, 50, 51].

2.3 Comment augmenter la stabilité des mousses ?

Plusieurs stratégies sont possibles pour tenter d'augmenter la stabilité des mousses liquides, en renforçant les films, en limitant la croissance des bulles ou en ralentissant l'écoulement de liquide à travers la mousse. La plupart de ces pistes sont d'ailleurs complémentaires pour s'assurer de la tenue optimale de la mousse.

2.3.1 Renforcer les interfaces et les films

La mousse s'effondre par une succession de rupture de films. Pour qu'une mousse soit stable, il faut donc s'assurer de la bonne stabilité des films et des interfaces. Pour y parvenir, une première piste serait de ralentir le drainage pour limiter l'amincissement des films et ainsi éviter leur rupture spontanée, ce qui sera discuté à la section 2.3.3. On pourrait également renforcer les interfaces, en jouant sur leurs élasticités ou en utilisant des espèces chargées qui limiteront le rapprochement des interfaces du film via des interactions électrostatiques, et donc répulsives.

L'utilisation d'un mélange de tensioactifs de charge opposée a permis par exemple de réaliser des mousses d'une stabilité bien supérieure à celles réalisées avec un seul des tensioactifs [52]. Ceci s'explique par la formation aux interfaces de couches de tensioactifs mixtes très compactes. En effet, la présence de charges opposées diminue les répulsions électrostatiques entre les têtes chargées des tensioactifs, et permet de former à l'interface des couches plus denses. L'interface présente par ailleurs une tension de surface faible et un module viscoélastique élevé, mais une dynamique d'adsorption lente : l'adsorption des tensioactifs pour couvrir les interfaces est bien plus longue que pour un seul tensioactif⁴ [52]. Il est également possible de stabiliser les interfaces via l'adsorption de molécules aux interfaces, mais ces dernières doivent avoir une dynamique d'adsorption rapide pour stabiliser rapidement des interfaces. Des ions de tailles nanométriques, appelés "nano-ions", ont la capacité à s'adsorber sur des interfaces neutres et ainsi de stabiliser les films de la mousse par répulsion électrostatique [53, 54]. Ce type de stabilisation sera étudiée plus en détail dans la troisième partie de ce manuscrit.

2.3.2 Limiter le mûrissement

Nous avons vu que la cinétique du mûrissement était plus rapide dès lors que la mousse s'asséchait (évolution en $t^{1/2}$). Combattre le mûrissement revient donc à ralentir le drainage. Mais il existe également d'autres approches, comme de diminuer la solubilité du gaz.

2.3.2.1 Diminuer la solubilité du gaz

La solubilité s d'un gaz, qui correspond à la quantité de gaz (en gramme) que l'on peut dissoudre dans un kilogramme de la phase aqueuse, a un rôle important dans la cinétique du mûrissement. La table 2.1 montre différentes valeurs de solubilités en fonction du gaz utilisé. L'usage de CO_2 pour la fabrication de la mousse, gaz très soluble dans l'eau, accélère le mûrissement comparé aux mousses stabilisées par du N_2 ou C_2F_6 qui est quasi insoluble dans l'eau [51] et garantit une mousse très stable. Même l'ajout d'une faible quantité de gaz insoluble dans un gaz soluble permet de limiter le mûrissement [60]. Weaire et al. ont

4. Les surfaces ont tout de même le temps d'être recouvertes grâce à la présence de vésicules qui ralentissent l'écoulement du liquide pendant le moussage.

GAZ	s (g kg ⁻¹)
Perfluorohexane C ₆ F ₁₄	$1,5 \cdot 10^{-8}$ [55]
Helium He	$1,5 \cdot 10^{-3}$ [56]
Diazote N ₂	$1,8 \cdot 10^{-2}$ [57]
Dioxygène O ₂	$4,0 \cdot 10^{-2}$ [58]
Dioxyde de carbone CO ₂	1,5 [59]

Table 2.1 – Valeurs des solubilités par gramme de gaz dans un kilogramme d’eau à 25°C.

pu montrer expérimentalement qu’une faible quantité de N₂ (gaz pourtant soluble) limite le mûrissement dans une mousse de CO₂ [61]. Plus récemment, l’ajout d’une faible quantité de perfluorohexane (C₆F₁₄) dans l’air, lors de la phase de moussage, a permis de ralentir le grossissement des bulles en limitant le mûrissement, mais également la coalescence [62].

2.3.2.2 Diminuer la perméabilité de la monocouche

La capacité d’un gaz à traverser un film inter-bulles correspond au coefficient de perméabilité. Ce dernier dépend de nombreux paramètres dont le type et la concentration du tensioactif, la température, la solubilité de la phase gazeuse dans la phase aqueuse, l’épaisseur du film, etc. Par exemple, la vitesse de mûrissement est plus faible pour des films épais [63], car ils sont moins perméables au gaz. D’autres études ont montré que l’ajout d’un co-tensioactif permettait de limiter le mûrissement [64] en abaissant la perméabilité du gaz à travers le film. En effet, les déformations induites par le mûrissement sont suffisamment lentes pour permettre à l’interface de dissiper l’énergie liée à la déformation, ce qui permet d’exclure l’hypothèse d’une résistance de l’interface à la compression/dilatation. Il est également possible d’utiliser du glycérol qui diminue également la perméabilité des films en réduisant la solubilité du gaz dans la phase aqueuse [64].

2.3.3 Ralentir le drainage

Le drainage est la conséquence de la gravité sur Terre. Afin de contourner ce problème, l’expérience FOAM-C a été conçue en 2020 et consiste en une série d’expériences en apesanteur à bord de l’ISS [65], dans le but d’étudier le mûrissement au cours du vieillissement des mousses. Ce travail a pour but d’étudier la mousse autour de la fraction liquide ($\phi_c \simeq 36\%$), et notamment la transition de brouillage ("jamming transition" en anglais) entre liquide bulleux et mousse humide. Les premiers résultats semblent révéler un écart important entre le taux de grossissement (évolution du rayon) mesuré dans la mousse à des fractions liquides comprises entre $25 < \phi < \phi_c$, soit près de la transition de brouillage. Des simulations numériques sont en cours et doivent tenter d’expliquer ces nouveaux résultats.

Bien que ces expériences ne soient pas réalisables sur Terre, il existe tout de même plusieurs techniques pour ralentir le drainage qui fragilise les interfaces et accélère le mûrissement.

2.3.3.1 Augmenter la viscosité du fluide

La méthode la plus commune pour ralentir les deux régimes du drainage consiste à ajouter un solvant de haute viscosité comme le glycérol [66] ou la gomme xanthane [67]. Il est bon de souligner cependant que l’étape de moussage est alors plus longue, car l’entraînement d’air dans une solution visqueuse est plus difficile [68].

2.3.3.2 Drainage forcé

Comme nous l'avons vu dans la section 2.1.2, le drainage libre provoque un gradient de fraction liquide dans la mousse. Cette dernière évolue dans le temps et dans l'espace. Le drainage forcé consiste à réinjecter, à débit constant, de la solution moussante qui s'écoule à travers la mousse pour la réhydrater. Un front de drainage se développe alors de haut en bas. À une hauteur donnée, une fois le front de drainage passé, la fraction liquide ϕ est uniforme, tant que l'on continue à injecter la solution moussante avec la même valeur de débit. Lorsque le front atteint le bas de la colonne, le gradient de la fraction liquide est alors constant sur l'intégralité de la hauteur de la mousse, à condition de maintenir l'injection de liquide par le haut.

2.3.3.3 Lévitiation magnétique

En utilisant la propriété diamagnétique de l'eau – qui traduit l'apparition d'un champ magnétique faible dans un matériau, de direction opposée au champ magnétique appliqué – il est possible de faire léviter les bulles dans le liquide et donc de s'opposer au drainage gravitaire [69]. L'expérience consiste à placer une mousse dans un champ magnétique puissant de 18 T induit par un aimant supraconducteur. L'aimant est un solénoïde super conducteur à l'extrémité duquel le champ présente un gradient important. Une force diamagnétique apparaît alors et est proportionnelle au gradient magnétique [70]. Il existe ainsi une hauteur donnée pour laquelle il y a compensation entre la force diamagnétique et le poids. La cellule utilisée lors de cette expérience étant faible (volume autour de 1 cm³), la lévitation de la mousse est homogène sur quasi l'intégralité de la mousse, où la constante de pesanteur obtenue est inférieure à 10⁻³g sur l'intégralité de l'échantillon. Cette méthode est cependant complexe : en plus de nécessiter un aimant puissant, le volume de l'échantillon doit être faible. Une autre approche consiste à utiliser le champ électrique par électro-osmose.

2.3.3.4 Électro-osmose

L'électro-osmose correspond au transfert de liquide à travers une membrane micro-poreuse sous l'action d'un champ électrique. Cette méthode peut être utilisée dans les mousses (à condition d'utiliser des tensioactifs ioniques) : l'application d'un champ électrique externe au bord de la mousse peut en effet générer un écoulement dans une mousse macroscopique 3D. En fonction de l'ampleur du flux, ce dernier peut s'opposer au drainage par gravité et même inverser la direction du drainage au-delà d'une valeur critique du champ électrique⁵. Cela conduit néanmoins à un effondrement de la mousse dès lors que la fraction liquide au fond de la colonne de mousse devient suffisamment petite [71].

5. Si ce flux induit est produit par électro-osmose, il peut-être renforcé par effet Joule où les pertes thermique hétérogènes entraînent des gradients de température au sein de l'échantillon de mousse. On observe alors un fort gradient de température du bas vers le haut qui génère des flux de Marangoni supplémentaires le long de l'interface, dont l'amplitude peut-être jusqu'à 10 fois plus importante que l'électro-osmose classique [71].

Synthèse du chapitre :

- Les mousses liquides sont des systèmes hors-équilibre, structurellement en constante évolution, jusqu'à ce que le gaz et le liquide qui les composent soient séparés. Plusieurs mécanismes, interconnectés, contribuent à leur vieillissement : le drainage qui correspond à l'écoulement du fluide sous l'effet de la gravité ; le mûrissement dû à la diffusion du gaz entre les bulles, l'évaporation et la coalescence (rupture du film inter-bulles).
- Si les cinétiques du mûrissement (avec les lois de croissance du rayon) et du drainage (avec les régimes limites des canaux et des vertex) sont bien décrites dans la littérature, ce n'est pas le cas de celle de la coalescence pour laquelle le processus d'initiation et la possible avalanche résultante sont difficiles à déterminer et à caractériser. Notamment, il est nécessaire de distinguer la coalescence dite stochastique, conséquence des fluctuations thermodynamiques par exemple, d'un événement déterminant déclenché par des sollicitations mécaniques comme un événement de ré-arrangement $T1$.
- Pour augmenter la stabilité des mousses liquides, il est possible d'utiliser un gaz non soluble dans l'eau pour ralentir le mûrissement ou d'opter pour un fluide davantage visqueux pour ralentir le drainage.

3

Techniques expérimentales pour caractériser les mousses liquides

Sommaire

3.1	Caractérisation d'une interface eau-air	33
3.1.1	Étude de la tension et élasticité de surface	34
3.1.2	Étude de la composition de l'interface	39
3.2	Caractérisation du film	41
3.3	Caractérisation de la mousse	42
3.3.1	Étude macroscopique de la mousse	42
3.3.2	Étude microscopique de la mousse	43

La mousse est un système multi-échelle difficilement caractérisable dans son intégralité via un seul et unique dispositif. Ainsi, il est d'usage de mener diverses expériences, sur les interfaces, sur les films ainsi que sur les mousses, comme nous allons le voir dans ce chapitre. Les exemples présentés ici sont une liste non exhaustive des techniques courantes utilisées et l'accent sera mis sur celles utilisées lors de cette thèse.

3.1 Caractérisation d'une interface eau-air

Pour caractériser l'interface, il est possible d'utiliser un tensiomètre à goutte afin de mesurer la tension superficielle et l'élasticité de l'interface, introduites respectivement dans la section 1.1.1 et 1.1.4.

3.1.1 Étude de la tension et élasticité de surface

3.1.1.1 Mesure de la tension superficielle

Il existe deux approches principales pour mesurer la tension superficielle d'une interface liquide-air :

- Mesurer la force d'arrachement d'un objet immergé dans une solution ;
- Mesurer la forme d'une goutte ou d'une bulle en mode statique ou dynamique (goutte tournante).

Si la précision de la mesure est relativement proche pour ces deux approches, la première ne permet que de mesurer la tension superficielle à l'équilibre, là où la seconde permet de suivre l'évolution temporelle de la tension superficielle. Nous présenterons donc plus en détail cette seconde approche en mode statique. Le dispositif utilisé est le TRACKER commercialisé par Teclis Scientific. La création de l'interface liquide-gaz à étudier est réalisée au bout d'une aiguille reliée à une seringue fixée verticalement (contenant gaz ou liquide) et d'un moteur qui contrôle la montée et la descente du piston. L'aiguille de la seringue est placée à l'intérieur d'une cuve permettant de contenir le liquide ou de récupérer les gouttes éjectées. Ce dispositif permet ainsi de contrôler le volume des gouttes/bulles créées. Une lampe à intensité variable et une caméra CCD connectée à un ordinateur permet la visualisation de la goutte/bulle en temps réel. Ce dispositif peut s'utiliser dans deux configurations :

- En goutte pendante en utilisant une seringue droite (le fluide placé dans la seringue est plus dense que celui de la cellule : goutte de liquide dans l'air par exemple) ;
- En bulle montante en utilisant une seringue courbée (le fluide placé dans la seringue est moins dense que celui de la cellule : bulle d'air dans un liquide).

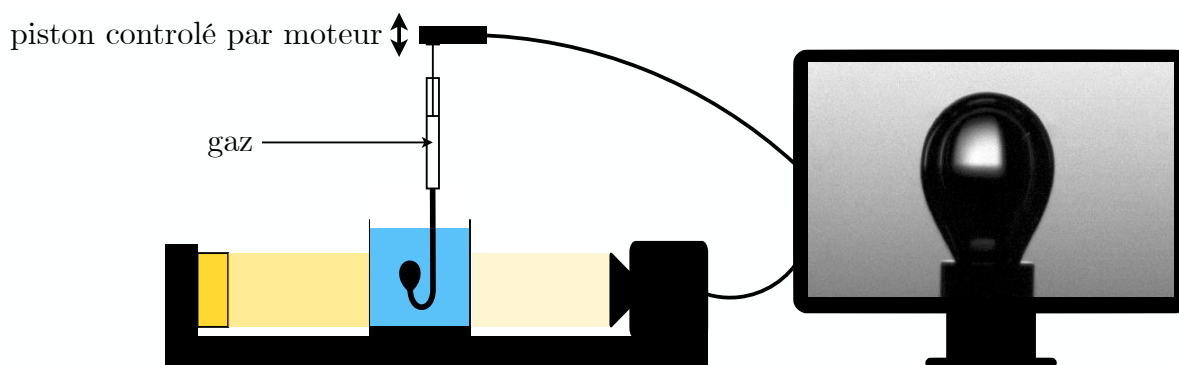


Figure 3.1 – Le TRACKER est représenté dans sa configuration bulle montante. Le volume d'air de la bulle est contrôlé par la seringue qui peut augmenter ou réduire le volume de gaz dans la bulle. Le mouvement de la seringue est réalisé par l'intermédiaire d'un piston contrôlé par un moteur. La cuve, dans laquelle la bulle est créée, est éclairée par un panneau lumineux et le profil de la goutte est enregistré par une caméra CCD. Le diamètre de l'aiguille vaut 1,5 mm et sert de calibration spatiale de l'image.

Pour étudier des interfaces liquide/gaz, il est préférable d'opter pour l'approche de la bulle montante, et donc de créer une bulle de gaz immergée dans une solution liquide. Cela permet notamment d'éviter les problèmes liés à l'évaporation du liquide qui peut être importante pour une goutte de 5 μL dans l'approche de goutte pendante. Cependant, l'approche de la bulle montante requiert une plus grande quantité de solution.

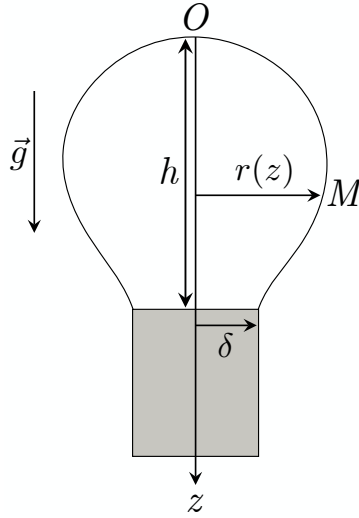


Figure 3.2 – Représentation schématique d'une bulle montante suspendue à une aiguille. h et $r(z)$ représentent respectivement la hauteur totale et le rayon en fonction de la hauteur de la bulle. L'origine O désigne l'apex de la bulle, et l'axe Oz est descendant.

La forme prise par la bulle est le résultat d'un équilibre des forces entre le poids et la force liée à la tension superficielle. Le capillaire (ou l'aiguille) utilisé pour former la bulle a un rayon noté δ (représenté sur la Fig. 3.2). Le profil de la bulle est représenté par la variation $r(z)$ où le rayon est une fonction de l'altitude z . Les masses volumiques sont notées respectivement ρ_a et ρ_l pour l'air (à l'intérieur de la bulle) et le liquide (à l'extérieur). L'origine O est repérée par l'apex de la bulle. Les pressions hydrostatiques p_{int} à l'intérieur et p_{ext} à l'extérieur de la bulle sont fonctions de l'altitude z :

$$\begin{cases} p_{\text{int}}^M - p_{\text{int}}^O = \rho_g g z \\ p_{\text{ext}}^M - p_{\text{ext}}^O = \rho_l g z \end{cases} \quad (3.1)$$

Il est également possible d'exprimer ces pressions en O et en M avec la loi de Young-Laplace :

$$\begin{cases} p_{\text{int}}^O - p_{\text{ext}}^O = \frac{2\gamma}{r_0} \\ p_{\text{int}}^M - p_{\text{ext}}^M = \gamma \left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right) \end{cases} \quad (3.2)$$

En combinant 3.1 et 3.2, on obtient finalement que :

$$-\Delta\rho g z + \frac{2\gamma}{r_0} = \gamma \left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right) \quad (3.3)$$

où r_0 représente la courbure au niveau de l'apex de la bulle, $r_1(z)$ et $r_2(z)$ sont respectivement les deux rayons de courbure principaux au niveau de la hauteur z , g est l'accélération de pesanteur, et $\Delta\rho = \rho_l - \rho_g$ la différence de masse volumique entre le liquide à l'extérieur et le gaz de la bulle. En utilisant les coordonnées cylindriques pour redéfinir les rayons de courbure r_1 et r_2 , l'équation 3.3 s'écrit [72] :

$$\gamma \left(\frac{1}{r(1+r'^2)^{1/2}} - \frac{r''}{(1+r'^2)^{3/2}} \right) = -\Delta\rho g z + \frac{2\gamma}{r_0} \quad (3.4)$$

avec r qui doit satisfaire des conditions limites en 0 et h : $r(0) = 0$ et $r(h) = \delta$. La tension de surface de l'interface est calculée par l'ajustement avec l'équation 3.4 du profil de la goutte obtenu grâce à la caméra.

3.1.1.2 Mesure du module viscoélastique

Le dispositif présenté précédemment permet, à partir du contrôle continu de l'aire ou du volume de la goutte, de réaliser des séries de gonflement/dégonflement avec une amplitude et une fréquence imposées : cette méthode est appelée méthode de la bulle oscillante. On soumet ainsi l'interface à une variation d'aire sinusoïdale, qui entraîne, en réponse, une variation sinusoïdale de la tension interfaciale.

La déformation α (défini dans la section 1.1.4) s'écrit :

$$\alpha = \tilde{\alpha} \exp(i\omega t) \quad (3.5)$$

et la tension interfaciale instantanée est donnée par :

$$\gamma = \gamma_0 + \tilde{\gamma} \exp[i(\omega t + \varphi)] \quad (3.6)$$

avec $\tilde{\alpha}$ l'amplitude de la déformation oscillante, $\tilde{\gamma}$ l'amplitude de la tension interfaciale oscillante, ω la pulsation de l'oscillation, φ le déphasage entre la déformation et la tension interfaciale et γ_0 la valeur d'équilibre sans oscillation. Le module viscoélastique s'écrit alors :

$$E = \frac{\gamma - \gamma_0}{\alpha} = \frac{\tilde{\gamma}}{\tilde{\alpha}} \exp(i\varphi) = |E| \cos(\varphi) + i|E| \sin(\varphi) \quad (3.7)$$

avec $|E| = \tilde{\gamma}/\tilde{\alpha}$, norme du module viscoélastique. La partie réelle $\Re(E) = |E| \cos(\varphi)$, dite aussi composante élastique, représente l'énergie stockée par le système et la partie imaginaire, ou composante visqueuse, $\Im(E) = |E| \sin(\varphi)$ représente l'énergie dissipée lors de la déformation.

Un système n'est pas viscoélastique dès lors que la modification de l'aire de la goutte n'influe pas sur la tension de surface. Cela se traduit par une adsorption/désorption très rapide des tensioactifs présents en solution. Pour les systèmes où les espèces chimiques en solution mettent un certain temps pour s'adsorber à l'interface, on observe des oscillations de la tension superficielle, comme représenté sur la Fig. 3.3.

Lorsque l'aire de l'interface augmente, la concentration surfacique de tensioactifs adsorbés sur la surface diminue, ce qui entraîne une augmentation de la tension superficielle (voir jusqu'au point ① sur la Fig. 3.3b). Cette diminution de la concentration surfacique peut être compensée par l'adsorption de nouvelles molécules tensioactives depuis la solution, ce qui peut entraîner une diminution de la tension superficielle. C'est ce qu'on observe au point ①, où la tension superficielle atteint une valeur maximale. Lorsque l'aire continue d'augmenter, mais que la tension superficielle passe par un maximum puis diminue (entre les points ① et ② sur la Fig. 3.3b), cela signifie que les tensioactifs continuent de s'absorber depuis la solution vers l'interface. La concentration surfacique de tensioactifs adsorbés à l'interface peut ainsi être plus faible que la valeur d'équilibre, ce qui se traduit par une valeur de tension superficielle plus élevée qu'à l'équilibre. La monocouche de tensioactifs adsorbés est alors faiblement dense. Au-delà du point ②, l'aire de l'interface diminue, la concentration surfacique de tensioactifs adsorbés augmente, stabilisant l'interface, et donc la tension superficielle diminue.

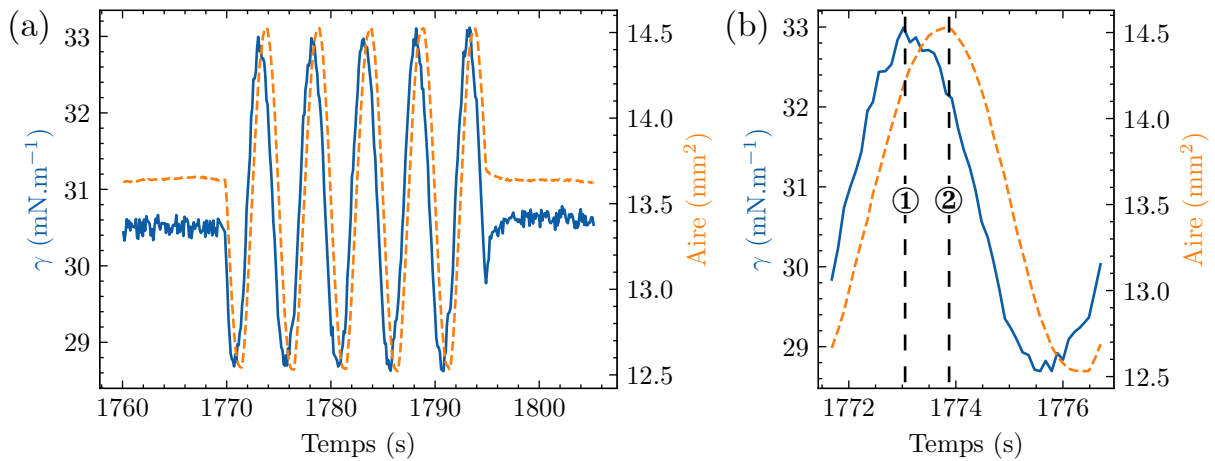


Figure 3.3 – (a) Données expérimentales de rhéologie obtenues lors la dilatation/compression de 10% en volume d’une goutte de 5 μL à la fréquence $f = 0,2$ Hz et (b) zoom sur une période d’oscillation. La courbe orange en pointillés (ordonnée droite) représente l’oscillation contrôlée de l’aire de la goutte. La courbe bleue (ordonnée gauche) représente la réponse de l’interface à cette perturbation oscillante. La tension superficielle oscille au cours du temps, l’interface est donc viscoélastique. La partie réelle du module viscoélastique pour les données présentées vaut $\Re(E) = 23 \text{ mN m}^{-1}$ et la partie imaginaire vaut $\Im(E) = 18 \text{ mN m}^{-1}$.

L’amplitude de la variation ainsi que son déphasage permettent de déduire la composante élastique et visqueuse de l’interface. Pour des tensioactifs solubles (ce qui est le cas dans le cadre de cette thèse), les échanges de tensioactifs entre l’interface et le volume sont régulés par l’équilibre thermodynamique et la création/suppression d’interface va avoir pour conséquence l’adsorption/désorption de tensioactifs. Selon la valeur de la fréquence d’oscillation, la réponse de l’interface (et donc la modification de la tension superficielle) ne sera pas la même.

- À basse fréquence, lorsque la fréquence des oscillations f_{osc} est faible devant la fréquence caractéristique d’adsorption f_{ads} ($f_{\text{osc}} \ll f_{\text{ads}}$), les tensioactifs ont le temps de repeupler l’interface pendant la déformation. La tension de surface reste alors constante tout au long de la perturbation et la viscosité comme l’élasticité de surface sont alors très faibles.
- À haute fréquence ($f_{\text{osc}} \gg f_{\text{ads}}$), les tensioactifs n’ont plus le temps de repeupler l’interface pendant la déformation. Le module visqueux est ainsi nul du fait de l’absence d’échange de tensioactifs entre l’interface et le volume ce qui génère de la dissipation.

L’échange de tensioactifs peut être contrôlé par deux situations extrêmes, théoriquement modélisées pour décrire l’échange de tensioactifs entre l’interface et le volume. Le tensioactif doit en effet diffuser du volume jusqu’à l’interface et doit ensuite s’ancrer à l’interface en franchissant une barrière énergétique liée à cette adsorption. C’est l’un de ces deux processus qui contrôle la dynamique.

Deux modèles existent et correspondent à une limitation cinétique par :

- des processus de diffusion : c'est le modèle Lucassen - van den Tempel (LVDT) [73]
- une barrière d'adsorption entraînant une cinétique de premier ordre : c'est le modèle Maxwell (M) [74]

Dans le cadre du modèle LVDT [73], la modification de la couverture interfaciale suite au changement de l'aire interfaciale va induire la diffusion des tensioactifs vers l'interface nouvellement créée. La cinétique du processus de diffusion est quantifiée par une pulsation caractéristique ω_0 qui dépend du coefficient de diffusion D des tensioactifs :

$$\omega_0 = \frac{D}{2} \left(\frac{dc}{d\Gamma} \right)^2 \quad (3.8)$$

où Γ correspond à l'excès de surface, et c à la concentration des tensioactifs. Les parties réelle et imaginaire du module viscoélastique s'expriment alors :

$$\begin{cases} \Re(E) = E_0 \frac{1 + \Omega}{1 + 2\Omega + 2\Omega^2} \\ \Im(E) = E_0 \frac{\Omega}{1 + 2\Omega + 2\Omega^2} \end{cases} \text{ avec } \Omega = \sqrt{\frac{\omega_0}{\omega}} \quad (3.9)$$

E_0 correspond à la valeur limite du module élastique trouvée à des fréquences élevées où les phénomènes de relaxation n'ont aucun effet, ω_0 est la pulsation caractéristique liée au temps de diffusion des espèces adsorbantes et ω est la pulsation des oscillations de l'aire interfaciale.

Le modèle de Maxwell [74] décrit la situation où la couverture interfaciale est modifiée par l'adsorption de premier ordre d'espèces actives, avec une transition entre deux états (non adsorbé et adsorbé) qui ont une pulsation caractéristique ω_1 . Ce modèle de barrière d'adsorption suppose que des sous-couches de tensioactifs se forment près de l'interface en raison d'une barrière énergétique à l'adsorption. Il se réduit à une cinétique de premier ordre lorsque l'on considère qu'une seule sous-couche échange de la matière avec l'interface. Ce modèle reste peu utilisé. En revanche, il existe un troisième modèle combinant les contributions des processus de diffusion et de la barrière d'adsorption. On parle de modèle M+LVDT [75, 76]. Ce modèle présente les deux pulsations caractéristiques ω_0 et ω_1 . Les parties réelle et imaginaire du module viscoélastique s'expriment alors :

$$\begin{cases} \Re(E) = E_0 \frac{1 + \Omega}{(p + \Omega)^2 + (1 + \Omega)^2} \\ \Im(E) = E_0 \frac{p + \Omega}{(p + \Omega)^2 + (1 + \Omega)^2} \end{cases} \text{ avec } p = \frac{\omega_1}{\omega} \quad (3.10)$$

Lorsque la pulsation $\omega_1 \gg \omega_0$, on remarque sur la Fig. 3.4c le décalage vers les hautes fréquences du pic de la partie imaginaire. Cela nécessite expérimentalement de solliciter l'interface à des fréquences plus élevées pour être capable d'étudier l'interface, ce que les tensiomètres ne permettent pas forcément. Le régime basse fréquence, discuté plus haut, tel que $f_{osc} < f_{ads}$ est rallongé. Ici, il y a deux fréquences d'absorption : celle liée à la diffusion f_0 et à la barrière énergétique f_1 . Lorsque la fréquence $f_1 \gg f_0$, c'est bien f_1 qui limite le processus d'adsorption/désorption des tensioactifs. En effet, le temps de ré-arrangement lié à la barrière énergétique est plus court $\tau_1 \ll \tau_0$ et c'est lui qui sera limitant dans l'adsorption/désorption des tensioactifs. Le régime basse fréquence, tel que

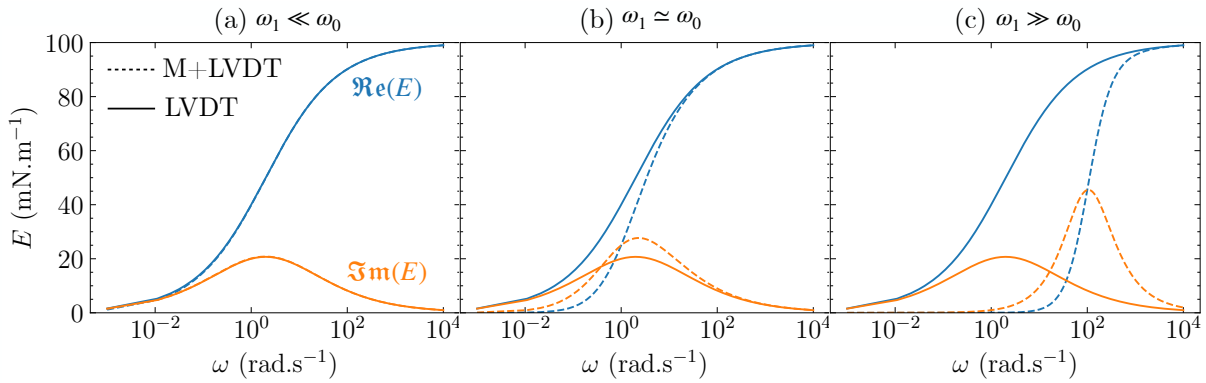


Figure 3.4 – Variation de la partie réelle $\Re(E)$ (en bleu) et imaginaire $\Im(E)$ (en orange) du module viscoélastique en fonction de la pulsation $\omega = 2\pi f$ pour un système présentant un module $E_0 = 100 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$ et une pulsation $\omega_0 = 1 \text{ rad/s}$. Le modèle LVDT est représenté en trait plein et le modèle M+LVDT en pointillés. **(a)** La pulsation $\omega_1 = 0,01 \omega_0$ et les deux modèles se superposent. **(b)** Les deux pulsations sont du même ordre de grandeur $\omega_1 = \omega_0$ et la contribution de la barrière d’adsorption doit être prise en compte. **(c)** La pulsation $\omega_1 = 100 \omega_0$, l’écart entre les deux modèles est très important. Seul le modèle M+LVDT permettrait de décrire correctement le comportement de l’interface.

$f_{\text{osc}} \ll f_1$, est ainsi bien rallongé.

Pour obtenir des informations hautes fréquences, une méthode expérimentale de bulle montante consistant à lâcher une bulle dans une solution et d’étudier l’excitation des modes propres de la bulle permet de remonter à un module visco-élastique haute fréquence. Cette technique est présentée en annexe B.

Dans la suite, une autre technique sera présentée : l’ellipsométrie, qui permet notamment d’étudier la concentration surfacique d’une interface.

3.1.2 Étude de la composition de l’interface

L’ellipsométrie est une technique optique non destructive largement utilisée pour l’étude des surfaces et des films minces [77]. Elle est basée sur la détermination des changements de polarisation que la lumière subit lorsqu’elle est réfléchi sur une interface. Les coefficients de Fresnel de réflexion parallèle (polarisation p ou TM) et perpendiculaire (polarisation s ou TE) au plan d’incidence, r_p et r_s respectivement, sont liés aux angles ellipsométriques Δ et Ψ . Des détails sur les polarisations sont rappelés dans l’annexe C. Cette relation est connue sous le nom d’ellipticité, ρ , et est définie par l’équation suivante :

$$\rho = \frac{r_p}{r_s} = \tan(\Psi) \exp(i\Delta) \quad (3.11)$$

avec l’ellipticité ρ qui dépend de l’angle d’incidence et des propriétés optiques de la surface sur laquelle la réflexion du faisceau lumineux se produit. En effet, chaque composante de la lumière, polarisée p et s , est réfléchi et transmise différemment lorsqu’elle interagit avec l’échantillon du fait des coefficients de Fresnel de la lumière polarisée p et s différents (voir annexe C pour plus d’informations).

Ces expériences ont été réalisées sur un ellipsomètre Picometer Light (Beaglehole Instruments, Kelburn, Nouvelle-Zélande) avec un LASER He-Ne de longueur d'onde $\lambda = 632,8$ nm. La lumière émise par le LASER est d'abord polarisée par un polariseur. Elle traverse ensuite un modulateur de biréfringence, un élément électronique qui produit une lumière polarisée elliptiquement. Après que la lumière ait frappé l'échantillon (monocouche de tensioactifs à l'interface présent dans cuve de téflon contenant 5 mL de la solution moussante), chaque composante (p et s) est réfléchi différemment. Enfin, un analyseur de $\pm 45^\circ$, qui sépare les deux amplitudes de polarisations p et s , est placé devant le détecteur. La Fig. 3.5 présente le principe de fonctionnement d'un ellipsomètre à phase modulée.

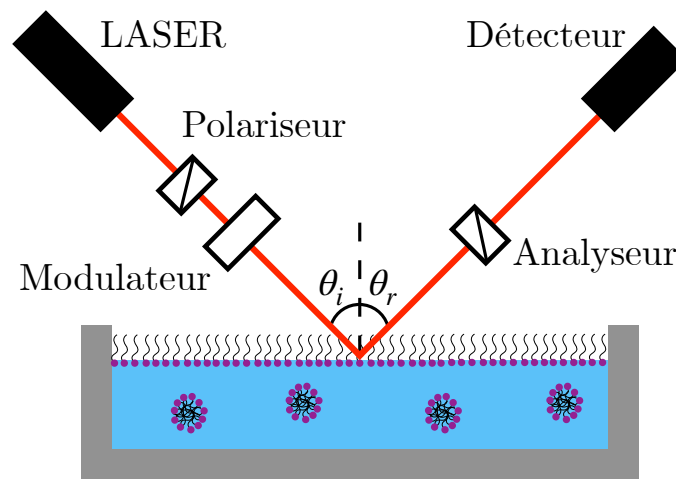


Figure 3.5 – Principe d'un ellipsomètre à phase modulée fonctionnant avec un polariseur, un modulateur permettant la modulation de la biréfringence, et un analyseur. Le faisceau LASER est réfléchi sur une monocouche de tensioactifs avant d'arriver sur un détecteur.

Le dispositif ne mesure pas directement les parties réelle $\Re(\rho)$ et imaginaire $\Im(\rho)$ de l'ellipticité ρ mais deux paramètres appelés x et y définis comme :

$$\begin{cases} x = \Re(\rho) \frac{2}{1 + \Re(\rho)^2 + \Im(\rho)^2} \\ y = \Im(\rho) \frac{2}{1 + \Re(\rho)^2 + \Im(\rho)^2} \end{cases} \quad (3.12)$$

La monocouche de tensioactifs à l'interface est étudiée en faisant varier l'angle d'incidence autour de l'angle de Brewster¹ θ_B . Pour une interface air/eau, $\theta_B = \arctan(n_2/n_1) = 53^\circ$ avec n_2 l'indice de réfraction de l'eau et n_1 celui de l'air, angle pour lequel la partie réelle $\Re(\rho)$ est nulle et le contraste le plus élevé sera obtenu ($\Psi = 90^\circ$). La plage d'angle étudiée est comprise entre 50° à 60° avec un pas de $0,2^\circ$. La présence d'un film mince à l'interface air-eau modifie la valeur de Δ par rapport à l'interface eau/air propre. À partir de cette variation et en supposant un indice de réfraction fixe pour la couche n_{couche} , nous pouvons calculer son épaisseur d à l'aide du modèle présenté en annexe C basé sur la continuité

1. L'angle de Brewster est l'angle d'incidence d'une onde électromagnétique pour lequel la réflexion est totalement polarisée dans le plan perpendiculaire au plan d'incidence. Si le faisceau lumineux incident est polarisé dans le plan d'incidence (polarisation p ou TM) il est alors totalement transmis (il n'y a pas de réflexion).

de la composante tangentielle du champ électrique aux interfaces. À partir du calcul de l'épaisseur de la couche d , l'excès de surface, Γ , est déterminé grâce à l'équation [78] :

$$\Gamma = \frac{d(n_{\text{couche}} - n_{\text{eau}})}{M \frac{dn}{dc}} \quad (3.13)$$

avec dn/dc l'incrément de l'indice de réfraction, pouvant être mesuré expérimentalement, et M la masse molaire.

3.2 Caractérisation du film

L'étude des propriétés d'un film liquide est réalisée à l'aide de la balance de pression sur film mince (ou Thin Film Pressure Balance, TFPB) [79]. Cette méthode permet de caractériser les interactions entre les interfaces à l'échelle d'un film et est représentée sur la Fig. 3.6.

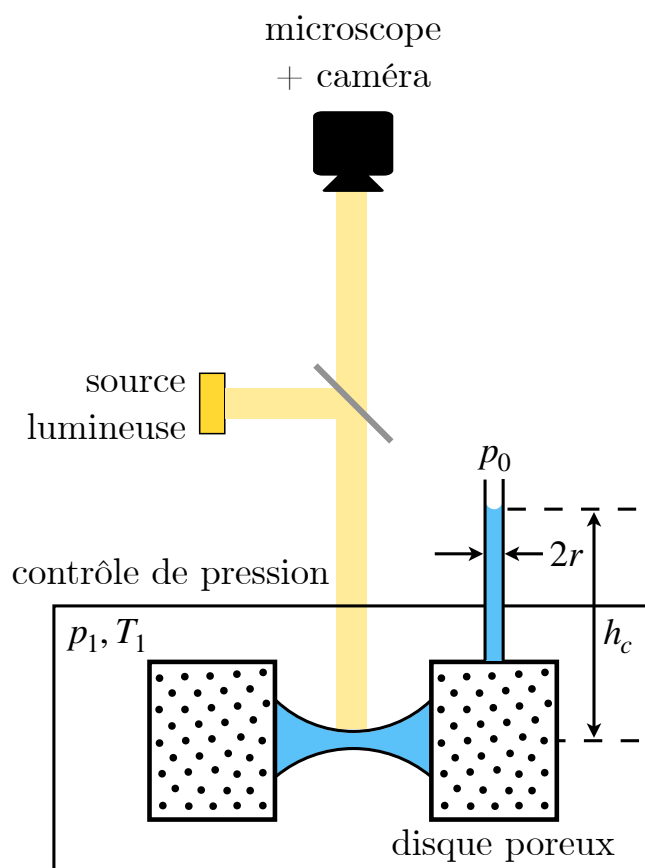


Figure 3.6 – Principe d'un montage expérimental de "Thin Film Pressure Balance". Une cellule de Scheludko avec un disque poreux est représentée dans la zone de contrôle de pression : la pression à l'extérieur du film est fixée, et l'épaisseur du film est mesurée par interférométrie.

Le film est formé dans une cellule de Scheludko : un trou millimétrique est relié au tube capillaire en verre (réservoir de solution) via un disque poreux (taille des pores 10-16 μm) permettant la création d'un ménisque. La cellule est ensuite placée dans une enceinte hermétique de pression contrôlable. Le film de tensioactif est alors soumis à une pression

de gaz externe p_1 et la différence avec la pression capillaire provoque le drainage du film jusqu'à ce que les pressions soient équilibrées.

L'épaisseur du film h est alors mesurée par interférométrie [80] :

$$h = \frac{\lambda}{2\pi n} \arcsin \left(\sqrt{\frac{\mathcal{C}}{1 + \frac{4R(1-\mathcal{C})}{(1-R)^2}}} \right) \quad (3.14)$$

avec $\mathcal{C} = (I - I_{\min}) / (I_{\max} - I_{\min})$ le facteur de contraste, $R = (n - 1)^2 / (n + 1)^2$ est le coefficient de réflexion en énergie, $\lambda = 632$ nm la longueur d'onde utilisée pour le photomultiplicateur, $n = 1,33$ correspond à l'indice de réfraction de la solution, et I l'intensité mesurée. I_{\max} et I_{\min} sont mesurées respectivement pendant la formation du film et après sa rupture. La pression de disjonction est quant à elle calculée grâce à la hauteur de liquide h_c dans le capillaire :

$$\Pi_d = P_g - P_r + \frac{2\gamma}{r} - \Delta\rho g h_c \quad (3.15)$$

où γ est la tension superficielle de la solution, r est le rayon du tube de verre ($r = 1,5$ mm), $\Delta\rho$ est la différence de densité entre la solution et l'air. Il est alors possible de construire un isotherme de pression $\Pi_d(h)$. Il est bon de souligner que l'épaisseur du film n'est mesurée ici que pour un film unique et ne correspond pas à l'épaisseur du film inter-bulles dans une mousse.

3.3 Caractérisation de la mousse

La caractérisation de la mousse peut être réalisée à travers diverses techniques, parmi lesquelles l'utilisation d'un analyseur de mousse pour étudier sa structure et son comportement global.

3.3.1 Étude macroscopique de la mousse

Un analyseur de mousse permet d'étudier la capacité à mousser et la stabilité d'une mousse. L'étape de fabrication de la mousse (appelé "moussage") permet de quantifier la capacité de la mousse à piéger du gaz et à stabiliser les interfaces. Plusieurs techniques de production existent. La plus répandue, et la seule utilisée au cours de cette thèse, est le bullage². Le gaz est injecté par une pompe en bas de la colonne contenant la solution moussante à travers un fritté. Ce fritté de verre est un disque poreux de porosité connue qui fixe la taille des bulles en sortie et influence donc le comportement de la mousse créée. Le flux de gaz est contrôlé par un débitmètre. Cette technique ne requiert qu'une faible quantité de solution moussante, ce qui est un avantage important lorsque les réactifs utilisés sont coûteux ou rares. En revanche, l'eau draine à travers la mousse durant sa production, conduisant à un gradient de fraction liquide initiale, ce qui peut être problématique pour certaines expériences. Elle reste pour autant très utilisée, car elle permet d'explorer de grandes gammes de tailles de bulles (de 100 μm au mm ou plus) et de fractions liquides en jouant à la fois sur la porosité et sur le débit de gaz.

2. D'autres techniques existent comme l'agitation mécanique : un ensemble de pales rotatives produit de la mousse dans une chambre d'agitation.

Une fois la mousse produite, par l'une des méthodes décrites ci-dessus, l'analyseur de mousse permet d'étudier le vieillissement de la mousse en couplant différentes techniques entre elles. La conductimétrie est utilisée par exemple pour estimer la fraction liquide de la mousse à différentes hauteurs, une caméra permet de suivre localement, à une hauteur donnée, le rayon moyen des bulles et sa distribution tandis qu'une seconde caméra permet de mesurer la hauteur de la mousse au cours du temps³. La Fig. 3.7 présente l'analyseur de mousse utilisé durant cette thèse, le FOAMSCAN, produit par Teclis Scientific.

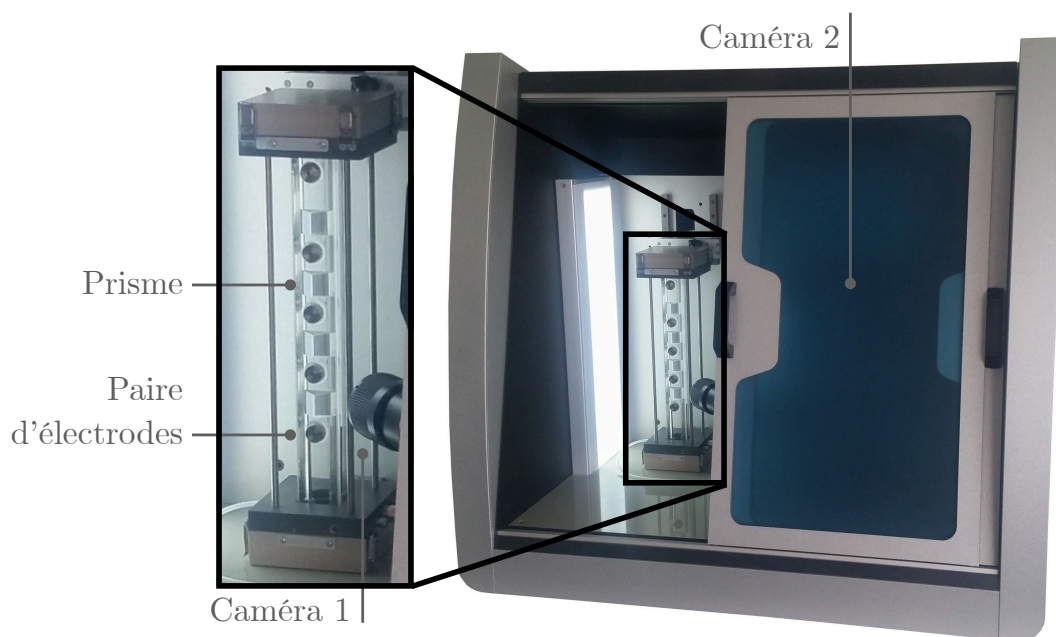


Figure 3.7 – Photographie légendée d'un FOAMSCAN développé par Teclis Scientific. La mousse est fabriquée dans une cellule en verre usinée avec 5 paires d'électrodes permettant de mesurer la conductivité à travers la mousse et 4 prismes utiles à la prise d'images locales de la mousse grâce à la caméra 1. Une seconde caméra permet d'estimer la hauteur de mousse au cours du temps. La photo est extraite du site <https://www.teclis-scientific.com/fr>.

Bien que très utile pour caractériser rapidement le comportement général de la mousse, un analyseur de mousse n'apporte aucune information aux échelles microscopiques. Des expériences de diffusion aux petits angles permettent de sonder et caractériser la mousse à ces échelles comme nous le verrons dans la suite.

3.3.2 Étude microscopique de la mousse

La diffusion de neutrons aux petits angles ou small-angle neutron scattering (SANS) en anglais est sensible à la structure de la mousse, mais également à celle des tensioactifs et à la composition chimique du volume de diffusion. Le principe de fonctionnement de cette technique est présenté en annexe D et est résumé ci-dessous.

Cette technique est basée sur la mesure de l'intensité, notée I , des neutrons diffusés en fonction de l'angle de diffusion. L'intensité de diffusion, qui peut être conceptualisée comme

³. Plus de détails sur la conductimétrie et sur la prise d'images locales sur prisme seront donnés dans les chapitres 4 et 5.

la somme au carré des amplitudes des ondes de diffusion émanant de chaque point de diffusion, est exprimé en fonction de la norme du vecteur de diffusion q , à savoir :

$$q = \frac{4\pi \sin(\theta/2)}{\lambda} \quad (3.16)$$

où θ est l'angle de diffusion et λ est la longueur d'onde du rayonnement. Il existe une relation réciproque entre l'angle de diffusion et les échelles de longueur sondées à l'intérieur de l'échantillon, $d = 2\pi/q$. La résolution spatiale de cette technique vaut $1 \text{ nm} < d < 100 \text{ nm}$ ce qui est en fait une technique très utilisée en matière molle.

Avant d'approfondir le formalisme de la diffusion, il est utile de revenir brièvement sur la nature du neutron. Découvert par James Chadwick en 1932 [81], le neutron est une particule élémentaire. Pour caractériser son état quantique, on considère à la fois son impulsion, notée $|\vec{P}\rangle$ et son état de spin $|\vec{s}\rangle$, avec $\vec{P} = \hbar\vec{k}$, \hbar étant la constante de Planck réduite, et le spin du neutron s vaut $1/2$. La masse du neutron vaut $m \simeq 1,66 \cdot 10^{-27} \text{ kg}$. Pour sonder la matière molle, on utilise des neutrons possédant une énergie cinétique E faible, qui s'exprime comme :

$$E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \quad (3.17)$$

Pour la longueur d'onde neutronique utilisée dans cette thèse (et qui a une valeur typique pour les expériences de diffusion de neutrons en matière molle), autour de 8 \AA , l'énergie cinétique du neutron vaut $2,06 \cdot 10^{-22} \text{ J}$, soit 1 meV ⁴. Cette énergie est plus faible que celle des neutrons produits par la fission nucléaire dans un réacteur nucléaire qui ont une énergie très élevée, autour d' 1 MeV . Ces neutrons rapides ont une probabilité d'interaction faible, et sont donc ralentis. On parle de thermalisation des neutrons, qui consiste à utiliser un modérateur à la température T ⁵. Pour la longueur d'onde d'étude ($\lambda = 8 \text{ \AA}$), la température est autour de 10 K . On parle alors de "neutrons froids". Par comparaison, à température ambiante ($T \simeq 300 \text{ K}$), l'énergie associée est d'environ 25 meV , soit une longueur d'onde de $1,8 \text{ \AA}$, on parle de neutrons thermiques. Dans le cadre de la diffusion des neutrons lents, les énergies mises en jeu sont faibles, de telle façon qu'aucune particule secondaire libre n'est émise⁶. Nous ne considérerons ainsi dans la suite que des interactions de diffusion.

4. L'électronvolt (eV) est défini comme l'énergie cinétique acquise par un électron accéléré depuis le repos par une différence de potentiel d'un volt : $1 \text{ eV} = 1e \times 1V = 1,602 \cdot 10^{-19} \text{ J}$.

5. Ces modérateurs sont des matériaux qui ont une section efficace (qui traduit la probabilité d'interaction) élevée pour les collisions élastiques avec les neutrons, mais une faible section efficace pour les absorptions neutroniques. Les neutrons qui passent à travers le modérateur perdent ainsi de l'énergie à chaque collision élastique avec les noyaux du modérateur. La distribution de leurs vitesses suit alors une loi de Maxwell-Boltzmann autour d'une valeur moyenne v telle que : $E = mv^2/2 = 3k_B T/2$. [82]

6. Cela ne se produit que dans le cas de l'absorption, qui est négligeable pour la plupart des éléments, à l'exception de quelques-uns comme le bore et le cadmium (utilisés notamment pour bloquer un faisceau de neutrons).

Il est utile de souligner que les solutions étudiées dans les expériences de diffusion de neutrons sont réalisées à partir d'eau lourde D_2O , en remplaçant l'hydrogène par du deutérium 2H (noté également D). Les densités de diffusion (qui traduisent la capacité de diffusion d'un matériau) sont rappelées dans le tableau 3.1.

MATÉRIAU	SLD (10^{-6}Å^{-2})
Air	~ 0
Eau légère H_2O	$-0,56$
Eau lourde D_2O	$6,36$

Table 3.1 – Valeurs des densités de la longueur de diffusion (Scattering Length Density, SLD) pour plusieurs matériaux à $25^\circ C$, extraites de [83].

L'eau deutérée D_2O a une section efficace de diffusion de neutrons beaucoup plus élevée que l'eau protonée H_2O , ce qui signifie qu'elle est beaucoup plus efficace pour diffuser les neutrons, permettant d'obtenir un bien meilleur contraste lors des expériences de diffusion de neutrons.

Le montage expérimental pour une expérience SANS est représenté sur la Fig. 3.8. Il est composé d'une source de rayons de neutrons et d'un ensemble de dispositifs optiques qui définissent l'énergie du faisceau et façonnent sa géométrie et sa direction (collimation). La mousse est placée dans le faisceau incident et le profil de diffusion est enregistré sur un détecteur 2D.

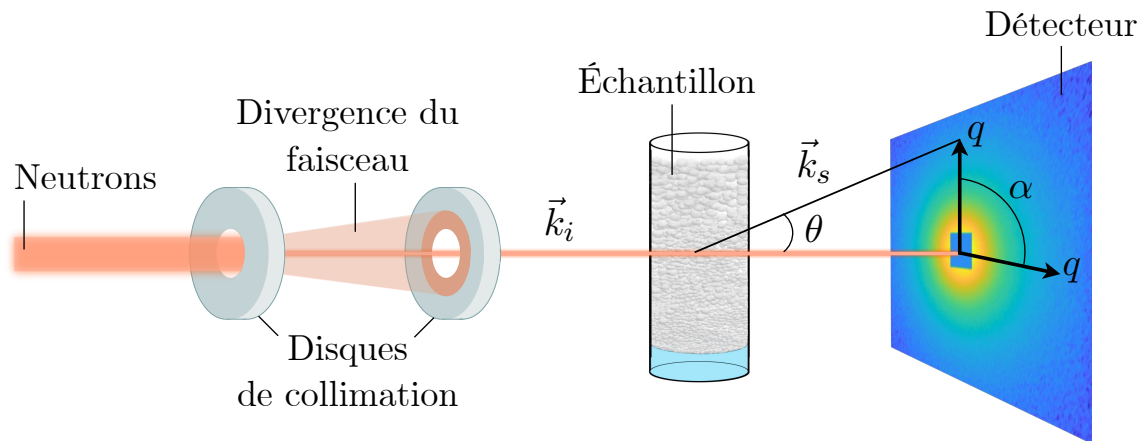


Figure 3.8 – Configuration pour la diffusion des neutrons aux petits angles (SANS) impliquant la transmission d'un faisceau collimaté à travers une mousse liquide. Lorsque le faisceau incident, \vec{k}_i , traverse l'échantillon, une très petite partie de celui-ci interagit avec les atomes pour générer des événements de diffusion, \vec{k}_s . L'intensité du rayonnement diffusé est collectée sur un détecteur, dont la dépendance angulaire est exprimée en fonction du vecteur d'onde q . Pour les systèmes de diffusion isotrope, l'intensité en tout point de q sur le détecteur peut être moyennée autour de l'angle azimutal α pour générer une courbe de diffusion $I(q)$ en fonction de q .

La mousse étant constituée de nombreuses interfaces, les interactions mousse-neutron peuvent être des événements de diffusion et de réflexion/réfraction à partir des interfaces plates des films, si de telles interfaces plates sont présentes. On s'attend donc à quatre interactions possibles [84] comme illustrées sur la Fig. 3.9.

- (i) Le faisceau de neutrons est réfléchi par les interfaces air-liquide. La réflectivité sera d'autant plus forte avec un angle incident faible, on parle d'incidence rasante. Par conséquent, la réflectivité sera forte en présence de nombreuses surfaces bien orientées et plates – situation retrouvée au niveau des films minces pour une mousse sèche –, et sera faible en présence d'interfaces courbes (bords de Plateau) ou de surfaces de bulles courbes (mousse humide).

Le faisceau de neutrons peut également être diffusé :

- (ii) par les films minces eux-mêmes (une distinction est donc faite entre les neutrons selon s'ils sont diffusés ou s'ils se réfléchissent sur les films) ;
- (iii) par les bords de Plateau ;
- (iv) par les micelles présentes dans la phase liquide.

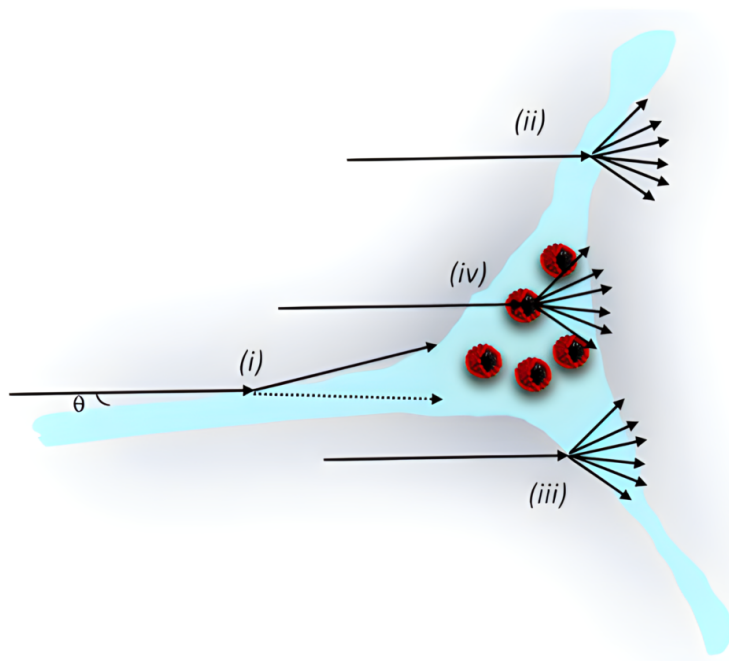


Figure 3.9 – Représentation schématique des différentes interactions du faisceau de rayonnement avec une mousse : (i) réflexion par un film (incidence rasante) ; (ii) diffusion du faisceau réfracté par les films minces ; (iii) diffusion du faisceau réfracté à l'interface air/eau (bords de Plateau) ; (iv) diffusion à partir des micelles présentes dans la phase aqueuse. La figure est extraite de [84].

Cette technique permet donc de caractériser les échelles de la mousse présentées dans le chapitre 1, des bords de Plateau aux micelles. Pour autant, aucun modèle d'analyse n'existe permettant d'extraire les caractéristiques de la mousse à ces différentes échelles. L'épaisseur du film inter-bulles dans la mousse est en revanche extraite en utilisant des modèles de réflectivité en considérant une tricouche air-D₂O-air [85, 86]. Un phénomène d'interférence se crée entre les faisceaux réfléchis par les deux interfaces du film. Cela conduit à des oscillations appelées "franges de Kiessig", dont l'espacement Δq est directement lié à l'épaisseur du film h par $h = 2\pi/\Delta q$. La diffusion de neutrons aux petits angles est la seule méthode permettant de mesurer in situ l'épaisseur du film inter-bulles dans les mousses.

Malgré ce potentiel, il y a eu relativement peu d'études de diffusion de neutrons aux petits angles sur les mousses⁷.

Synthèse du chapitre :

- En raison de leur caractère multi-échelle et instable, il existe une grande variété de techniques de caractérisation des mousses liquides.
- La caractérisation de l'interface peut être réalisée à l'aide d'un tensiomètre à goutte, en mode statique pour mesurer la tension superficielle γ , ou en mode dynamique pour caractériser la réponse de l'interface à une déformation mécanique. Il est également possible d'utiliser un ellipsomètre pour quantifier la concentration de surface Γ .
- Pour caractériser l'échelle du film, une balance de film peut être utilisée pour mesurer l'épaisseur du film en fonction de la pression appliquée permettant de quantifier les interactions entre les interfaces du film.
- Enfin, pour caractériser la mousse dans son ensemble, plusieurs méthodes existent. Dans cette étude, nous nous sommes concentrés sur l'utilisation d'un analyseur de mousse pour extraire le comportement général d'une mousse, et sur la diffusion de neutrons aux petits angles, la seule technique permettant de mesurer l'épaisseur de film inter-bulles au sein d'une mousse.

7. Ces expériences sont contraignantes, car elles nécessitent une colonne en quartz d'une centaine de mL, ce qui reste peu courant aujourd'hui. Elles ont également lieu dans l'une des installations neutroniques dédiées à la recherche scientifique, en Europe notamment : ILL (FR), ISIS (UK), PSI (CH), HZB (DE).

Conclusion et problématique

Nous venons de voir dans la première partie que les mousses liquides sont des fluides complexes à étudier du fait de leurs caractéristiques multi-échelles et métastables. Étudier une mousse revient en effet à sonder une gamme d'échelle du nanomètre au centimètre pour caractériser la mousse dans sa globalité : des agrégats présents dans les canaux liquides aux bulles qui la composent, des films aux interfaces au sein desquelles des flux de matière assurent leur stabilité aux multiples contraintes qu'ils subissent. Il faut également suivre temporellement l'évolution de la mousse, car cette dernière est déstabilisée par quatre processus que sont le drainage, le mûrissement, la coalescence et l'évaporation comme nous avons pu le voir dans le chapitre 2. Le mûrissement est dû à la différence de pression entre les bulles et se traduit par la diffusion de gaz des petites bulles vers les grosses. Le drainage correspond à l'écoulement liquide de l'eau contenue dans la mousse via les bords de Plateau, et la coalescence traduit la rupture d'un film entre deux bulles.

Pour caractériser les mousses, des analyseurs de mousse commerciaux sont très souvent utilisés. Ils permettent de générer des mousses liquides par des moyens mécaniques - en battant ou en fouettant la solution - ou en faisant buller un gaz à travers des plaques poreuses. Une fois générées, divers paramètres structurels de la mousse, tels que la fraction liquide, la hauteur de la mousse et la distribution de la taille des bulles, sont suivis dans le temps par des techniques électriques et de traitement d'images. Ces informations, bien que cruciales pour sonder le mécanisme de déstabilisation de la mousse, omettent un élément d'information essentiel : l'épaisseur du film inter-bulles. Une méthode courante pour la mesurer est la Thin Film Pressure Balance (TFPB). Un film unique est soumis à une pression gazeuse externe et la différence avec la pression capillaire provoque le drainage du film jusqu'à ce que les pressions soient équilibrées. L'épaisseur du film est alors mesurée par interférométrie en fonction de la pression appliquée pour construire un isotherme de pression permettant de quantifier les interactions entre les deux interfaces du film. Cependant, ces expériences sont réalisées sur des films isolés et l'extrapolation de ces observations à l'évolution des structures 3D telles que les mousses liquides chez lesquelles d'autres effets impactent le drainage est loin d'être triviale.

La mesure in situ de l'épaisseur des films de mousse est cependant possible par diffusion de neutrons aux petits angles (SANS). Les données SANS fournissent également des informations sur la structure interne de la solution de mousse sur une grande échelle de longueur. Le diamètre relativement important du faisceau (une dizaine de millimètres) permet de sonder plusieurs centaines de bulles et de films. Cette méthode permet donc d'obtenir une statistique acceptable sur des données recueillies pendant des échelles de temps de quelques minutes, une résolution temporelle suffisante si la mousse ne s'effondre pas trop rapidement. Bien que cette technique nous permette dans certaines conditions de déterminer avec précision l'épaisseur des films dans des mousses réelles, il est essentiel de caractériser la mousse dans sa globalité et à toutes ses échelles simultanément : de la bulle au

film, afin d'optimiser les différents paramètres impliqués dans le vieillissement de la mousse.

Pour relever ce défi, nous avons développé un nouveau dispositif qui permet de collecter simultanément des informations microscopiques sur la mousse via des expériences SANS et des informations macroscopiques, avec l'acquisition d'images 2D à l'aide d'une caméra optique, ainsi que des données de conductivité mesurées à travers la mousse. De plus, nous avons développé un cadre d'analyse permettant de combiner les résultats obtenus simultanément par les différentes techniques.

Dans la suite de cette thèse, ce nouveau dispositif sera présenté (chapitre 4). Un modèle d'analyse a été développé pour analyser pour la première fois en échelle absolue les données SANS pour une mousse, permettant une caractérisation microstructurale sans précédent des mousses liquides (chapitre 5). Ce nouveau dispositif et ce modèle d'analyse seront ensuite utilisés, dans la partie III, pour mieux comprendre le rôle d'agents superchaotropes dans la stabilisation des mousses liquides. Pour y parvenir, les propriétés rhéologique de l'interface seule et du film liquide ont également été étudiées dans cette partie. Plusieurs programmes d'analyse ont été développés durant cette thèse, sur python et sur FIJI, pour analyser les images, les données de diffusion mesurées pour les solutions moussantes et les mousses, et les propriétés rhéologiques de l'interface. La liste des programmes est présentée en annexe A.

Deuxième partie

Caractérisation simultanée de la
mousse liquide du nanomètre au
centimètre

4

Développement instrumental multi-échelle

Sommaire

4.1 Montage expérimental "multi-échelle"	53
4.1.1 Cellule en quartz	53
4.1.2 Caméra avec objectif télécentrique	54
4.1.3 Conductimètre électrique	56
4.1.4 Paramètres expérimentaux SANS	57
4.1.5 Dispositif expérimental final	58
4.2 Étude en drainage libre	58
4.2.1 Protocole expérimental	58
4.2.2 Exemple de données collectées	59
4.3 Étude en drainage forcé	60
4.3.1 Montage et protocole expérimental	60
4.3.2 Exemple de données obtenues	60

Pour parvenir à caractériser la mousse dans sa totalité et à toutes ses échelles simultanément – de la bulle au film qui la compose – il a fallu développer un nouveau dispositif qui combine différentes techniques entre elles. Ce nouveau dispositif multi-échelle permet de collecter simultanément des informations microscopiques sur la mousse via des expériences SANS et des informations macroscopiques avec l'acquisition d'images 2D à l'aide d'une caméra optique, ainsi que des données de conductivités mesurées à travers la mousse.

4.1 Montage expérimental "multi-échelle"

4.1.1 Cellule en quartz

La partie principale de ce nouveau dispositif est une colonne, entièrement réalisée en quartz (SiO_2), un matériau cristallin avec une structure ordonnée qui est transparent pour les

neutrons¹. La colonne, représentée sur la Fig. 4.1, est de forme cylindrique, de 30 cm de hauteur pour un diamètre intérieur de 3,5 cm et une épaisseur de paroi de 2 mm.

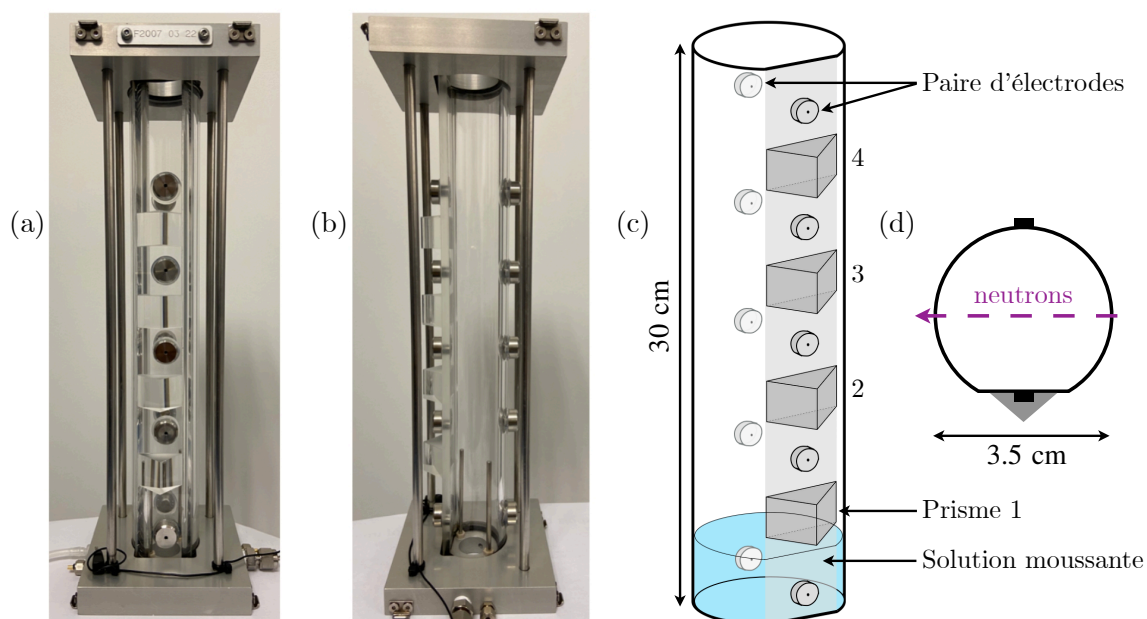


Figure 4.1 – (a) Photographie de la cellule en quartz en vue de face et (b) tournée de 90°. La colonne mesure 30 cm de hauteur faisant office d'échelle. (c) Vue schématique de face et (d) vue de dessus de la cellule. Le trajet des neutrons est représenté par une flèche en pointillé.

Cette cellule a été conçue sur le modèle du FOAMSCAN, développé par Teclis Scientific, dans laquelle la mousse est formée. Elle peut donc être utilisée à la fois sur un diffractomètre de neutrons dédié à la technique de diffusion aux petits angles et en laboratoire avec le FOAMSCAN en gardant la même géométrie d'analyse. Une face plate a été usinée pour coller quatre prismes à différentes hauteurs fixes, permettant ainsi la capture d'images des bulles en contact avec la paroi. Cinq paires d'électrodes ont également été intégrées pour mesurer la conductance à travers la mousse à différentes hauteurs.

4.1.2 Caméra avec objectif télécentrique

Les photographies de la mousse ont été prises avec la caméra acA780 de BASLER. Elle est constituée d'un capteur CCD Sony ICX415AL d'une diagonale de 8 mm et d'une résolution de 782×582 pixels². Un objectif télécentrique Computar TEC-M55 55 mm (monture C) d'une longueur focale de 55 mm et d'une ouverture F11 est ajouté pour fournir une image nette à une distance minimale de 14 cm. L'objectif télécentrique est un objectif optique dont la pupille de sortie est à l'infini, permettant de sélectionner uniquement les rayons lumineux entrants parallèles à l'axe optique. La source lumineuse et la caméra sont situées de part

1. À titre indicatif, le verre de borosilicate (contenant autour de 10% d'oxyde de Bore B_2O_3) utilisé en chimie pour les ustensiles de laboratoire, possède un section efficace de diffusion dix fois supérieure à celle du quartz pour les neutrons thermiques, et il entraîne également une absorption non négligeable des neutrons thermalisés [87, 88].

2. Une seconde caméra été utilisée au cours de cette thèse, la caméra acA3800 de bien meilleure résolution : 3856×2764 pixels pour optimiser l'analyse des données.

et d'autre du prisme en verre, à un angle de 45° par rapport à la paroi de la colonne. Cette technique expérimentale, développée dans les années 1990 [89], est présentée sur la Fig. 4.2. Elle nous permet de visualiser uniquement la couche de bulles située contre la paroi interne de la colonne. Le phénomène de réflexion totale se manifeste lorsque le second milieu est moins réfringent que le premier ($n_2 < n_1$). C'est le cas au niveau des bulles où la lumière se réfléchit au niveau de l'interface verre/air avec un angle incident $i = 45^\circ$. Ce dernier est plus grand que l'angle i_{\max} pour lequel on observe un phénomène de réflexion totale :

$$i_{\max} = \arcsin\left(\frac{n_2}{n_1}\right) = \arcsin\left(\frac{1}{1,5}\right) \simeq 42^\circ \quad (4.1)$$

Toute l'intensité lumineuse est donc réfléchi au niveau des bulles qui apparaissent blanches. Ce n'est pas le cas au niveau des bords de Plateau, où l'interface d'étude est verre/eau, pour laquelle l'angle de réflexion totale vaut 62° . Une faible partie de la lumière est donc réfléchi et sera détectée par la caméra, et l'autre partie est réfractée. Les bords de Plateau apparaissent ainsi gris foncé/noir.

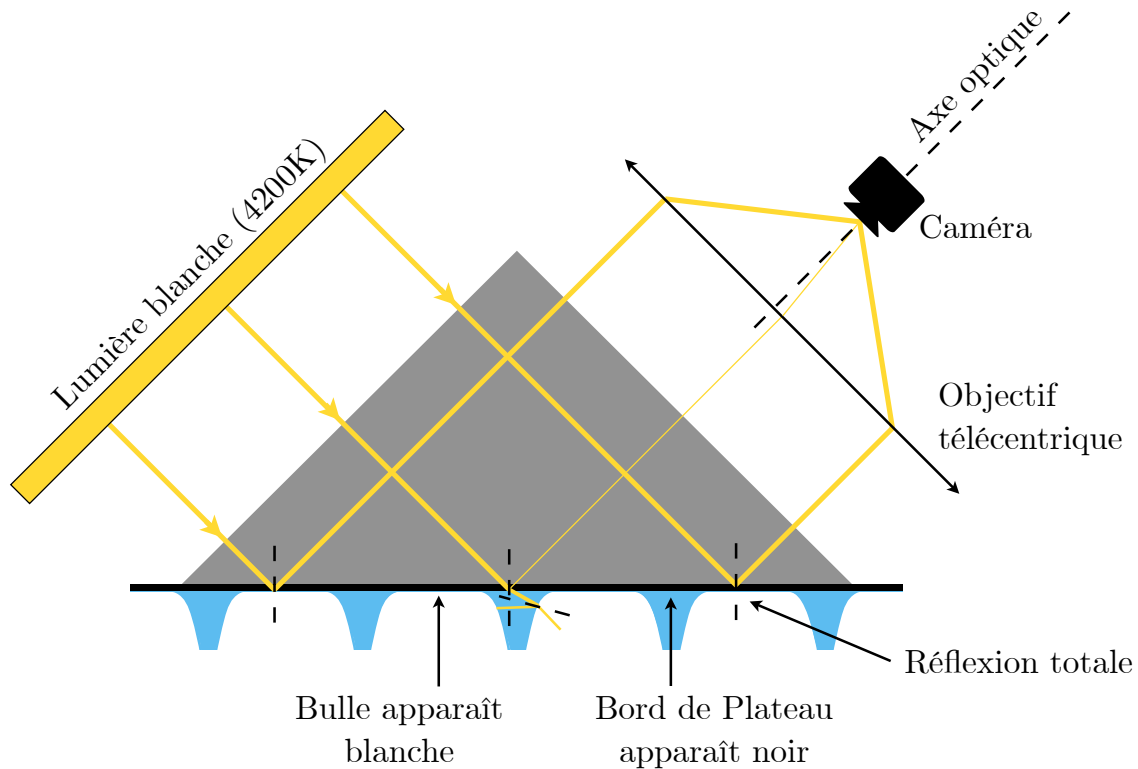


Figure 4.2 – Représentation schématique du chemin optique des rayons lumineux à travers le prisme en verre. Le phénomène de réflexion totale au niveau des bulles d'air est assuré par la présence du prisme de verre (car l'air est moins réfringent que le verre) en plaçant la caméra et la source lumineuse à 45° par rapport à la paroi de la colonne. L'objectif télécentrique permet de sélectionner uniquement les rayons lumineux entrants parallèles à l'axe optique.

Sur les images, les bulles apparaissent ainsi en blanc et la partie sombre correspond aux bords de Plateau. Il est nécessaire de bien respecter un angle de 45° entre la caméra et la paroi plane de la colonne afin d'être dans les conditions optimales de prise d'image et avoir le meilleur contraste possible entre les bulles d'air et les bords de Plateau. Une

source lumineuse doit également être utilisée, à 45° par rapport à la paroi plane, pour optimiser la prise d'image. Pour améliorer la qualité de l'image, cette dernière devrait être placée le plus éloignée possible du prisme, ou dans le plan focal objet d'une lentille convergente, pour s'assurer d'avoir des rayons lumineux parallèles entre eux à l'entrée du prisme. La calibration de l'échelle spatiale est réalisée à l'aide d'une bille d'acier calibrée, de 2,5 mm, fixée dans un support mobile qui peut être placé devant le prisme avant de commencer la prise de photographies de la mousse.

4.1.3 Conductimètre électrique

Les mesures de conductivité électrique ont été effectuées à l'aide d'un EPU 452 Quad Multi-Function isoPod développé par eDAQ (Colorado Springs, CO, US). Ce dernier est configuré pour mesurer la conductance ionique $G = k\sigma$ avec G la conductance en Siemens (S) et σ la conductivité en S m^{-1} . La constante de cellule k , en mètre, dépend uniquement de la distance entre les électrodes et de la surface des électrodes, qui sont identiques pour les quatre paires d'électrodes.

Il existe six gammes de mesure de conductance, comprise entre $0 - 2 \mu\text{S}$ et $20 - 200 \text{ mS}$ (voir Fig. 4.3). L'isoPod mesure le courant alternatif (AC) à travers la cellule en appliquant une impulsion de potentiel à travers la paire d'électrodes. L'isoPod règle automatiquement l'amplitude et la fréquence d'excitation sur une valeur optimale pour une gamme de mesure de conductance donnée. La précision de l'isoPod est inférieure à 0,1% Full scale pour toutes les gammes de conductance exceptées pour les deux gammes extrémales ($0 - 2 \mu\text{S}$ et $20 - 200 \text{ mS}$) où l'erreur est inférieure à 1% Full scale. Pour une gamme choisie, une valeur de conductance peut être mesurée même si elle est plus faible que la valeur basse de la gamme, ce qui n'est pas le cas si cette valeur est plus grande que la valeur haute de la gamme³. Il est ainsi très important de se placer dans la bonne gamme de mesure, ce qui est délicat dans le cadre de la mousse étant donné que lors de son cycle de vie, plusieurs gammes de conductances sont nécessaires (du fait de l'évolution constante de sa fraction liquide ϕ .) En effet, lors de la phase de moussage, la mousse se remplit d'eau et d'espèces ioniques, augmentant la conductance, ce qui peut nécessiter un changement de gamme. Lors du vieillissement de la mousse, le drainage vide la mousse en eau, diminuant la conductance et pouvant entraîner la nécessité de passer dans la gamme de dessous. Une automatisation du changement de la gamme de conductance a ainsi été mise au point et est détaillée ci-dessous. La valeur seuil de changement est fixée à 5% de la valeur extrême de la gamme comme détaillé sur la Fig. 4.3 (la valeur de seuil fixé à 5% est ajustable).

Il est bon de souligner que cette méthode permet d'optimiser la valeur lue de conductance et donc de réduire l'erreur sur l'estimation de la fraction liquide. En revanche, un changement de gamme de conductance peut créer des discontinuités dans l'estimation de la fraction liquide.

3. Par exemple, pour la gamme $2 - 20 \text{ mS}$, une conductance de 1 mS pourra être mesurée, mais l'erreur sur cette valeur sera importante (bien que non mentionnée dans la documentation de l'isoPod), en revanche si la conductance est supérieure à 20 mS , la valeur haute de la gamme, alors le conductimètre affichera '+inf' pour infini.

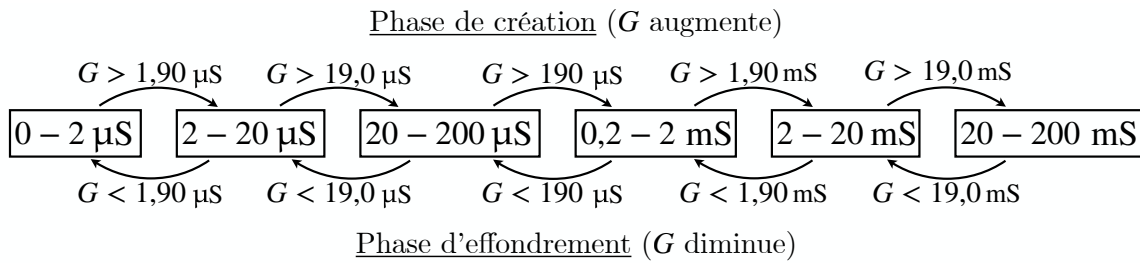


Figure 4.3 – Représentation schématique de l'automatisation du changement de gamme de conductance lors de la phase de création et d'effondrement de la mousse. La valeur seuil est fixé à 5% de la valeur extrême de la gamme de mesure.

4.1.4 Paramètres expérimentaux SANS

Les expériences de diffusion de neutrons aux petits angles (SANS) ont été réalisées à température ambiante sur le diffractomètre D33 de l'Institut Laue-Langevin (ILL) à Grenoble. Nous avons opté pour le mode monochromatique avec une longueur d'onde $\lambda = 8 \text{ \AA}$. Le détecteur est constitué d'un panneau central placé à 10 m et de 4 panneaux latéraux placés à 1,7 m. La longueur de collimation a été fixée à 12,8 m et la taille du faisceau à la position de l'échantillon a été fixée à 15 mm de diamètre.

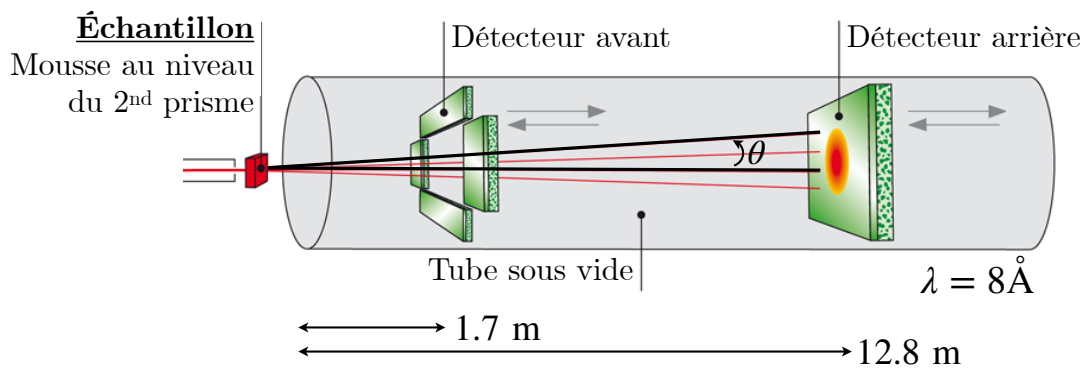


Figure 4.4 – Représentation des détecteurs avant et arrière de l'appareil D33 présent à l'ILL pouvant se déplacer dans un tube à vide. Pour la configuration utilisée, le détecteur avant est placée à 1,7 m de l'échantillon et le détecteur arrière à 12,8 m. L'échantillon est ici la mousse présente au niveau du second prisme dans la colonne de quartz. La figure est extraite et adaptée de <https://www.ill.eu/users/instruments/instruments-list/d33>.

Dans ces conditions, la plage du vecteur de diffusion accessible q , avec q défini comme :

$$q = \frac{4\pi \sin(\theta/2)}{\lambda} \quad (4.2)$$

varie de 0.002 à 0.25 \AA^{-1} (voir Fig. 4.4). Le faisceau de neutrons a été réglé à la même hauteur que la caméra afin de corréliser les différentes données recueillies. Le temps d'acquisition a été fixé à 60 s pour les données de diffusion et à 30 s pour les données de transmission. La normalisation et le moyennage azimutal des données 2D ont été appliqués à l'aide du logiciel GRASP (Graphical Reduction and Analysis SANS Program) [90]. Le signal de la cellule vide a été soustrait pour chaque courbe de diffusion. L'échelle absolue

a été obtenue en normalisant le flux du faisceau de neutrons. Les expériences décrites dans cet article ont été réalisées à la hauteur du second prisme, à 8 cm au-dessus du niveau de la solution au repos. Des expériences de SANS ont également été réalisées sur des solutions moussantes seules dans des cuvettes en quartz de 2 mm d'épaisseur sur le diffractomètre D22 (ILL) afin d'obtenir des informations structurales de la solution micellaire. Dans cette configuration, la longueur d'onde des neutrons a été fixée à 6 Å et avec deux distances de détection à 1,4 et 17,6 m et avec une collimation de 17,6 m, soit une gamme de vecteurs q de 0.003 à 0.64 Å⁻¹.

4.1.5 Dispositif expérimental final

La cellule de quartz est clipsée sur une base via un joint torique pour obtenir un ensemble "colonne et support rigide" étanche, mais facile à démonter pour un nettoyage efficace. La base est composée d'un fritté de silice (taille des pores 10-16 µm, porosité P16 (ISO 4793)) qui peut être remplacé en fonction de la taille de bulles souhaitées lors du bullage. Le flux de gaz est injecté et contrôlé par un contrôleur de débit massique (MFC) numérique de MKS Instruments (Andover, Massachusetts, États-Unis) avec une plage de débit de 0 à 100 mL/min pour le modèle de la série GE50. Lorsque la solution moussante est injectée dans le fond de la colonne, une légère surpression est maintenue, en maintenant un débit de gaz de 2 mL/min, pour éviter de remplir les pores du fritté avec de la solution moussante. Sur le diffractomètre, la cellule a été fixée sur un ensemble de plateformes mobiles. Un premier réglage est effectué selon \vec{u}_X et \vec{u}_Z (comme indiqué sur la figure 4.5b) pour centrer le cylindre dans la trajectoire du faisceau de neutrons. Il est également possible de faire varier sa position selon \vec{u}_Y afin que le faisceau de neutrons traverse la cellule à des hauteurs prédéfinies par la position des prismes afin de pouvoir sonder par les neutrons et capturer simultanément des photographies d'une mousse plus ou moins sèche.

4.2 Étude en drainage libre

NOMAD est l'interface qui permet de contrôler l'expérience à distance, en pilotant notamment le débit d'air, la position (latérale et hauteur) de la colonne par rapport à l'axe du faisceau ou encore les gammes du conductimètre. L'expérience est donc totalement pilotable avec de nombreux degrés de liberté selon l'objectif de l'étude. Il est notamment possible de translater la colonne pour étudier la mousse à une hauteur souhaitée.

4.2.1 Protocole expérimental

Pour les résultats présentés dans ce manuscrit, le protocole utilisé en drainage libre est le suivant et est résumé sur la Fig. 4.6. 40 mL de la solution moussante sont injectés par le bas de la colonne. L'interface eau-air arrive légèrement au-dessus de l'électrode du bas, le prisme 1 se trouve à plus ou moins 2 cm au-dessus du liquide, et chaque prisme sont distants de 5 cm environ.

Le protocole de moussage est ensuite lancé en injectant de l'azote avec un débit de gaz de 50 mL/min, pendant 4-5 minutes, le temps de remplir complètement la colonne. Le flux est ensuite ramené à 2 mL/min pour garantir une légère suppression et éviter que le liquide vienne s'absorber dans le fritté. La boucle neutrons (représenté sur la Fig. 4.6) est lancée avec la prise d'image sur le prisme entre chaque mesure neutrons qui peut être une mesure des neutrons diffusés (SANS) ou transmis. Aucune mesure (prise d'image, SANS) n'est donc réalisée durant la phase de moussage.

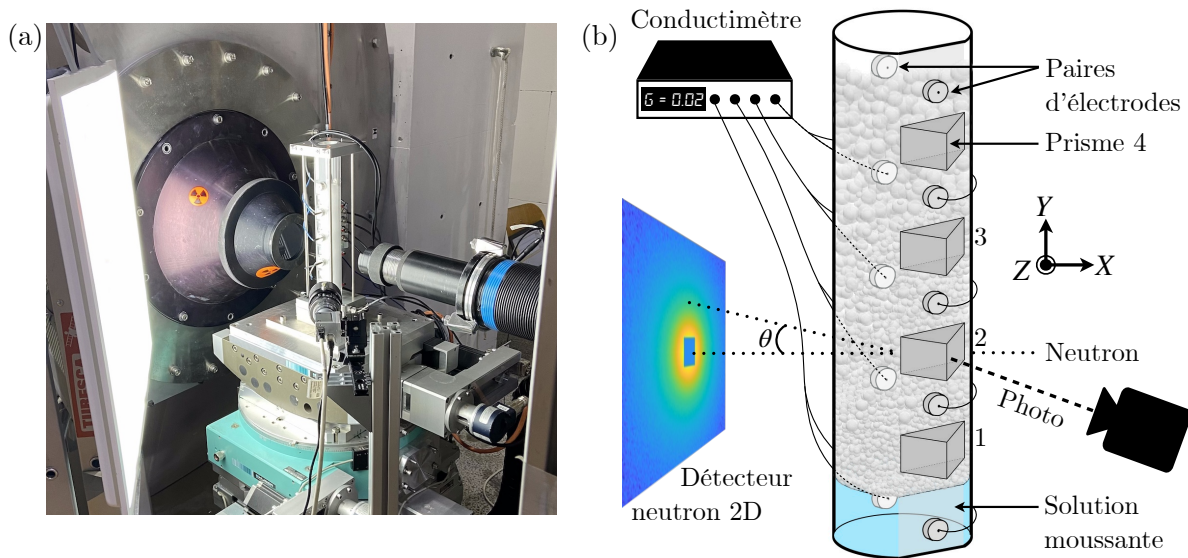


Figure 4.5 – (a) Photo et (b) représentation schématique du dispositif multi-échelle développé qui permet la caractérisation simultanée de la mousse via la mesure de la conductance G à travers la solution moussante et la mousse, la prise d'image de la mousse sur le 2ème prisme et la mesure des courbes de diffusion des neutrons à la hauteur du 2ème prisme. La cellule peut être translattée dans la direction Y pour sonder la mousse à différentes hauteurs.

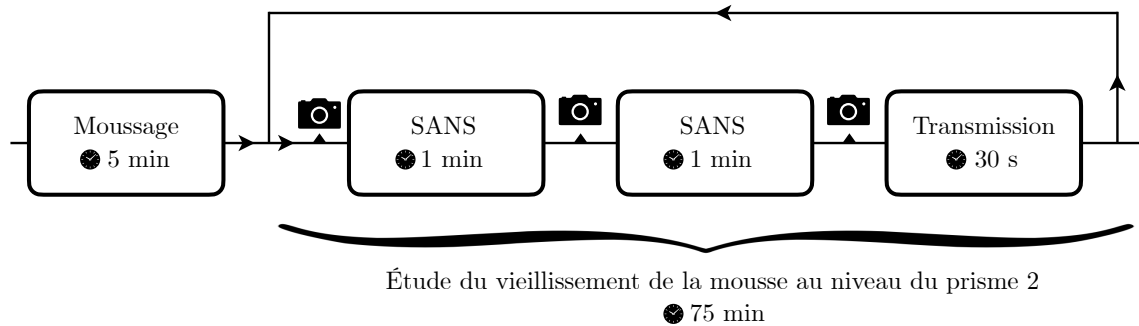


Figure 4.6 – Boucle d'acquisition utilisée lors des expériences SANS et pilotée par NOMAD.

4.2.2 Exemple de données collectées

Le flux de gaz est arrêté une fois la colonne remplie, définissant le point initial $t = 0$ des expériences SANS. La structure de la mousse est alors étudiée en fonction du temps au niveau du prisme 2, à environ 8 cm au-dessus de la surface du liquide, comme le montre la Fig. 4.5. La conductance est mesurée simultanément à travers la solution moussante et la mousse à trois hauteurs différentes. La Fig. 4.7 montre un ensemble de données cinétiques enregistrées simultanément pendant le drainage libre d'une mousse : données 2D de diffusion SANS soit isotropes en début d'expérience soit caractérisées par des éclats de diffusion en fin d'expérience (Fig. 4.7a et 4.7c) avec les courbes de diffusion moyennes radiales correspondantes (4.7f), images optiques 2D de la mousse (Fig. 4.7b et 4.7d), et valeurs de conductance enregistrées sur les paires d'électrodes situées en dessous et au-dessus du prisme 2 (4.7e). Ces données seront analysées et discutées dans le chapitre 5.

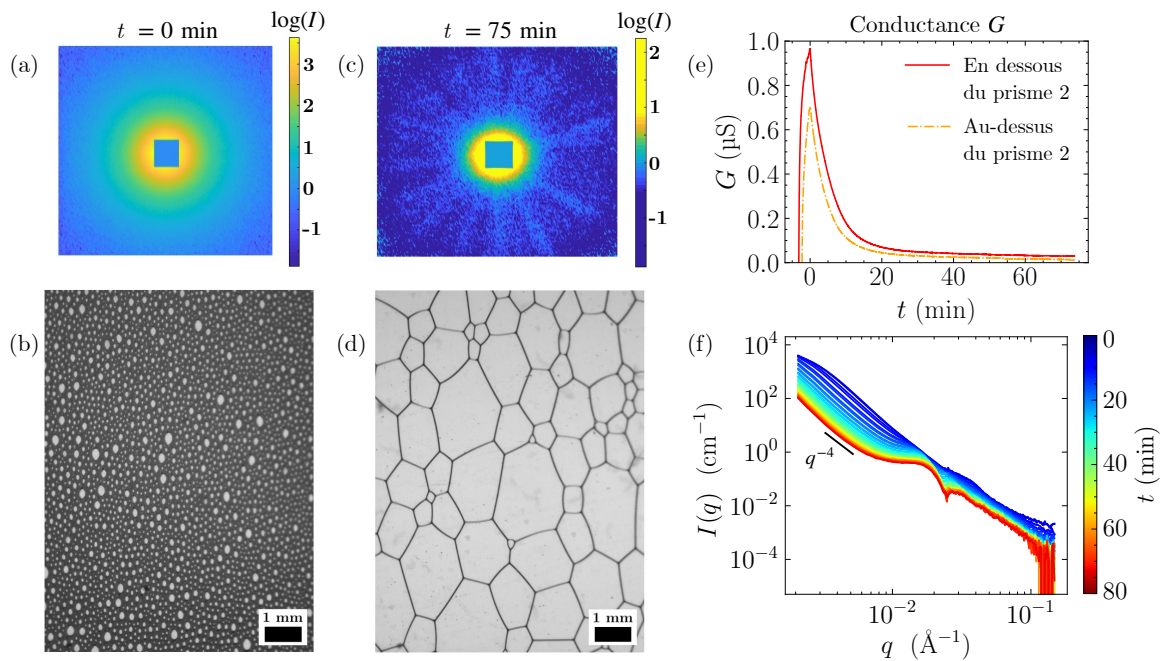


Figure 4.7 – Ensemble de données expérimentales collectées simultanément au cours du drainage libre d’une mousse avec un exemple de données SANS 2D sur le détecteur central (a et c) au début et à la fin de l’expérience respectivement et les photographies correspondantes de la mousse prises au niveau du prisme 2 (b et d). (e) Évolution temporelle de la conductance G mesurée sur la paire d’électrodes au-dessous et au-dessus du prisme 2. (f) Données SANS $I(q)$ moyennées radialement et fonction du temps, du bleu, $t = 0$ min au rouge, $t = 75$ min.

4.3 Étude en drainage forcé

Le précédent dispositif peut également être utilisé en drainage forcé, c’est-à-dire en réinjectant en haut de la colonne de la solution moussante prélevée en bas de la colonne.

4.3.1 Montage et protocole expérimental

Le dispositif de drainage forcé est constitué d’une pompe péristaltique ainsi que d’un distributeur quatre fils en sortie pour redistribuer le liquide à quatre endroits au sommet de la colonne. La pompe péristaltique (Williamson / UK) permet, via un système de rouleaux qui compriment un tube flexible, de mettre en écoulement le fluide prélevé directement au fond de la colonne. La vitesse de la pompe, en tour par minute (de 0,15 à 150 tr/min), est contrôlable directement et a été calibrée (avec de l’eau MilliQ) pour déterminer le débit compris entre 0,075 et 23 mL/min⁴. La Fig. 4.8 présente une illustration schématique du dispositif de drainage forcé.

4.3.2 Exemple de données obtenues

La mousse a été produite en moins de 5 min avec un débit de 50 mL/min. 50 mL de solution moussante (au lieu de 40 mL en drainage libre) ont été insérés au fond de la

4. Le débit peut varier en fonction de la viscosité du fluide, et une calibration pour chaque fluide est nécessaire avant utilisation.

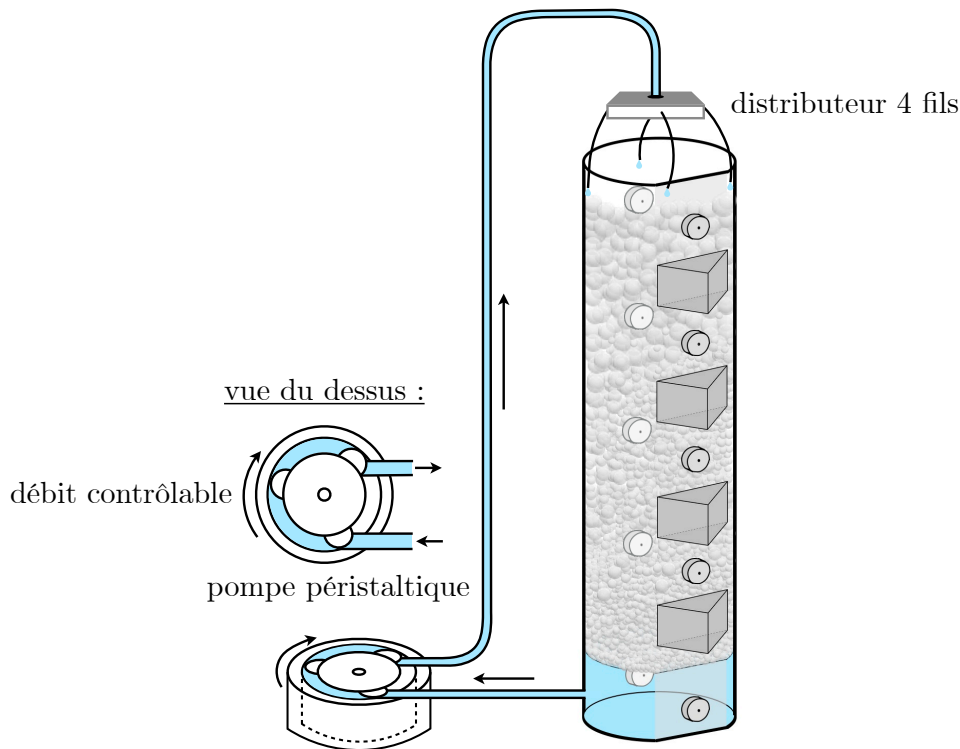


Figure 4.8 – Représentation schématique du dispositif en drainage forcé composé d'une pompe péristaltique pour mettre en écoulement le fluide afin de la réinjecter par le haut de la colonne via un distributeur quatre fils.

colonne, afin de s'assurer que le volume de solution est suffisant du fait de l'étude en système fermé. Avant le déclenchement de l'expérience, les tuyaux sont remplis par la solution moussante pour qu'il n'y ait pas de délai entre le déclenchement de la pompe et l'écoulement de liquide par le haut.

4.3.2.1 En laboratoire

Ces expériences ont été réalisées en laboratoire sur le FOAMSCAN en collaboration avec l'ESPCI. La caméra grand angle permet de suivre le front de drainage forcé après le déclenchement de la pompe en photographiant la mousse toutes les secondes.

La Fig. 4.9 montre le suivi temporel de la colonne de la mousse, une fois la mousse formée et asséchée en drainage libre afin d'obtenir une mousse avec une fraction volumique de liquide $< 1\%$. Le temps entre deux images successives sur la Fig. 4.9 est de dix secondes bien qu'une image soit photographiée toutes les secondes. A l'instant t_0 le drainage forcé est lancé en actionnant la pompe peristaltique. Un front de drainage forcé se déplace alors très rapidement et met moins de 2 minutes pour atteindre le bas de la colonne pour l'échantillon étudié, à savoir une mousse fabriquée à partir d'une solution contenant 0,5 mM de BrijO10 + 0,2 mM de SDS en faisant buller du diazote à travers un fritté de taille de pores P4 (10-16 μm).

De même, il est possible de suivre l'hydratation des bords de Plateau avec la caméra CSA du FOAMSCAN. La Fig. 4.10 montre les images prises au niveau du 3ème prisme. L'hydratation des bords de Plateau est très rapide, et dure moins de 10 secondes au niveau du 3ème prisme.

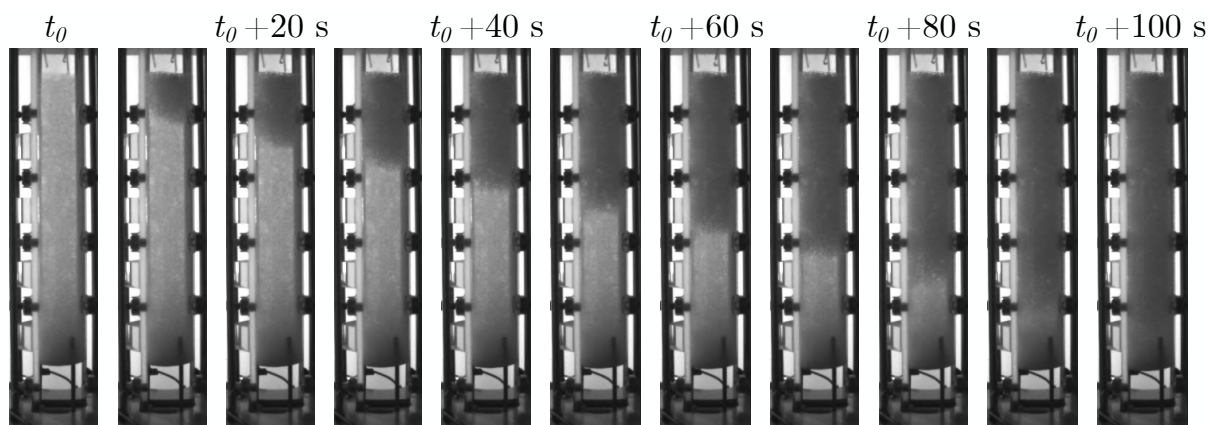


Figure 4.9 – Succession d'images photographées à 10 sec d'intervalle sur le FOAMSCAN. La mousse a été créée à partir d'une solution contenant 0,5 mM de BrijO10 + 0,2 mM de SDS avec du diazote et a drainée pendant 30 min avant le déclenchement de la pompe péristaltique (correspondant à l'instant t_0) avec un débit de 5 mL/min. Ces figures ont été obtenues avec Anne Rousseau dans le cadre de la collaboration avec l'ESPCI.

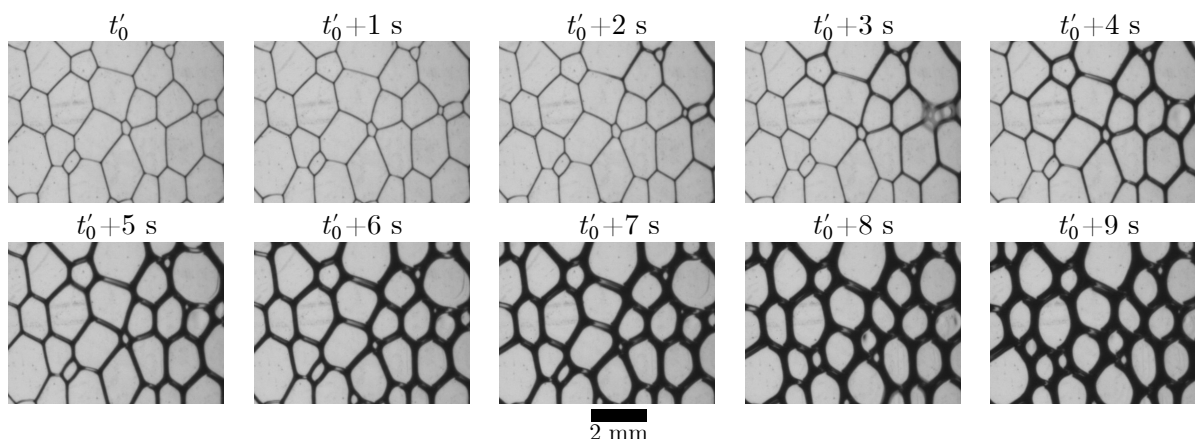


Figure 4.10 – Succession d'images prises avec la caméra CSA du FOAMSCAN à 1 sec d'intervalle. Le temps t'_0 est le temps avant le passage du front de drainage au niveau de la hauteur de prisme 3. Après 9 sec, le front de drainage forcé semble avoir hydraté l'intégralité de la mousse prise en photo au niveau du 3ème prisme. Ces figures ont été obtenues avec Anne Rousseau dans le cadre de la collaboration avec l'ESPCI.

4.3.2.2 Sur le dispositif "multi-échelle"

L'échantillon présenté dans la section 4.2 a également été étudié en drainage forcé, en injectant du diazote avec un flux de 50 mL/min à travers 50 mL de solution moussante. Le drainage forcé est déclenché au bout de 84 minutes, et est suivi au niveau du prisme 3 de la colonne. Le signal SANS étant moyenné, la durée d'acquisition (normalement fixée à 1 minute) est abaissée à 10 secondes pendant les deux premières minutes afin de pouvoir suivre le déplacement des oscillations (appelées "franges de Kiessig" comme vu dans le chapitre 3.3.2). La Fig. 4.11 illustre les données obtenues au niveau du prisme 3 à différents temps, avant et après le déclenchement du régime forcé. Ces données seront discutées à la fin du manuscrit dans le chapitre 8.

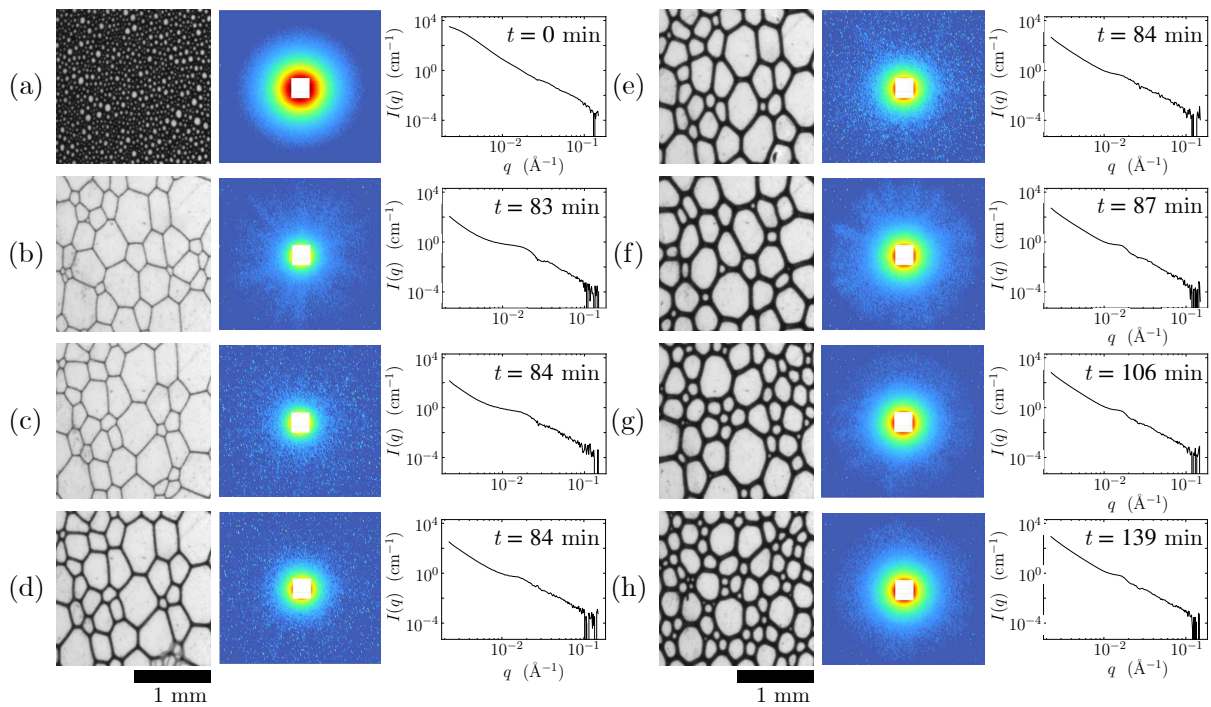


Figure 4.11 – Ensemble de données expérimentales collectées simultanément au cours du drainage libre puis forcé d'une mousse à différents temps, avec l'image 2D prise par la caméra optique au niveau du prisme 3, les données SANS 2D sur le détecteur central, puis moyennées radialement. (a) Données en début d'expérience $t = 0$ min, (b) avant et (c) lors du déclenchement du régime forcé. (d) Données lors et (e–h) après passage du front de drainage forcé au niveau du prisme 3. Pour les données SANS (c), (d) et (e), la durée d'acquisition est de 10 secondes contre 1 minute pour les autres données. Les images optiques ont été volontairement recadrées pour optimiser la figure mais leurs tailles sont identiques à celles de la Fig. 4.7.

Synthèse du chapitre :

- Pour réaliser un suivi cinétique, simultané et multi-échelle des mousses liquides, un nouveau dispositif a été mis au point à l'ILL permettant d'enregistrer simultanément les données de diffusion de neutrons aux petits angles (SANS), la conductivité électrique et les images de la mousse dans le plan de la colonne. Quatre positions de caractérisation existent, à la hauteur de chacun des quatre prismes, afin de sonder une mousse plus ou moins sèche.
- Ce dispositif peut être utilisé pour une analyse en drainage libre ou en drainage forcé grâce au développement technique d'un système de réinjection de liquide par le haut de la colonne avec une pompe péristaltique.
- Pour mesurer la conductivité de la mousse à tout moment (pour une mousse plus ou moins humide, et donc avec plus ou moins de charges), une automatisation de la gamme a été mise au point permettant de se placer automatiquement dans la bonne gamme de mesure afin de réduire les erreurs.

5

Étude d'une mousse en drainage libre

Sommaire

5.1	Présentation des tensioactifs	65
5.2	Méthode d'analyse "multi-échelle"	66
5.2.1	Traitement des images	66
5.2.2	Analyse de la conductance	72
5.2.3	Analyse de la transmission de neutrons	73
5.2.4	Modèle d'étude SANS	73
5.3	Caractérisation de la mousse	86
5.3.1	Caractérisation macrostructurale de la mousse	86
5.3.2	Caractérisation microstructurale de la mousse	89
5.4	Analyse multi-échelle et calcul de la pression de disjonction	91

L'objectif de ce chapitre est de fournir une vue d'ensemble des informations qui peuvent être extraites de cette approche multi-échelle. Pour cela, la méthode d'analyse des différentes données obtenues est présentée ici pour une mousse "test" stabilisée par 0,5 mM de BrijO10 et 0,2 mM de SDS. L'échantillon a été préparé dans du D₂O (pureté isotopique de 99,9%) pour les expériences de diffusion de neutrons aux petits angles (SANS) et dans de l'eau Millipore pour les expériences en laboratoire pour extraire le comportement général de la mousse via la mesure du volume de mousse au cours du temps.

5.1 Présentation des tensioactifs

Le tensioactif qui sert de base à toutes les mousses étudiées dans cette thèse est le BrijO10, tensioactif commercial non ionique de type polyoxyéthylène (10) oléyl éther (C₁₈H₃₅(OCH₂CH₂)_nOH, $n \sim 10$, souvent abrégé en C_{18:1}E₁₀). Il est représenté sur la Fig. 5.1. Il possède une très faible CMC [91] autour de 40 μ M et une très bonne

capacité de moussage [92], ce qui en fait un candidat idéal pour la formation des mousses. La concentration de ce tensioactif est fixée à 0,5 mM, soit une concentration dix fois supérieure à sa CMC.

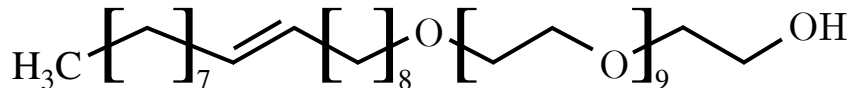


Figure 5.1 – Formule topologique du BrijO10.

Le SDS, tensioactif anionique ($\text{NaC}_{12}\text{H}_{25}\text{SO}_4$, sodium dodecyl sulfate) est également utilisé (en faible quantité) et permet d'induire une stabilisation électrostatique de la mousse. Il est représenté sur la Fig. 5.2. Sa CMC est plus importante que celle du BrijO10 du fait de la répulsion entre les têtes chargées qui se repoussent, et vaut approximativement 8 mM [93].

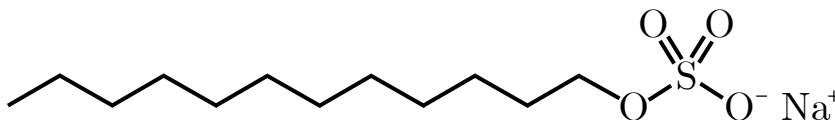


Figure 5.2 – Formule topologique du SDS.

Les données présentées dans **tout ce chapitre** ont été obtenues pour une mousse stabilisée par **0,5 mM de BrijO10 et 0,2 mM de SDS**. La solution a été préparée dans du D_2O pour les expériences de diffusion de neutrons aux petits angles (SANS) et dans de l'eau Millipore pour les expériences en laboratoire sur le FOAMSCAN.

5.2 Méthode d'analyse "multi-échelle"

5.2.1 Traitement des images

Avant tout traitement des images, il est nécessaire de corriger la distorsion causée par l'angle d'observation de 45° lors la prise d'image sur prisme [89]. En effet, les échelles de longueurs sur les images prises par la caméra sont réduites dans la direction orthogonale à la hauteur du prisme, comme illustré sur la Fig. 5.3. Les deux rayons les plus éloignés détectés par la caméra de chaque coté sont représentés, fixant ainsi la longueur de l'image sur la caméra, notée L_{image} , et la longueur de l'objet qui correspond à la mousse, notée L_{objet} . À l'aide des fonctions trigonométriques, il est possible de remonter à la longueur réelle de l'image :

$$\sin\left(\frac{\pi}{4}\right) = \frac{L_{\text{objet}}/2}{L_{\text{image}}} = \frac{1}{\sqrt{2}} \Leftrightarrow L_{\text{objet}} = L_{\text{image}}\sqrt{2} \quad (5.1)$$

Ainsi, dans la direction orthogonale à la hauteur du prisme, il faut multiplier la taille de l'image par un coefficient $\sqrt{2}$. La figure 5.4 montre l'intégralité des images corrigées obtenues pour cet échantillon.

Une fois corrigées, les images ont été binarisées pour extraire les informations pertinentes : la taille des bulles, la fraction volumique du liquide ou la surface spécifique de la mousse.

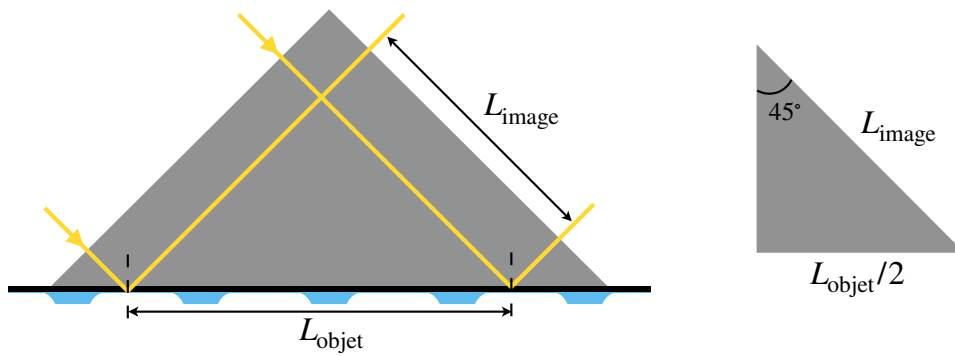


Figure 5.3 – Représentation schématique du chemin optique des rayons lumineux les plus éloignés déterminant la région de la mousse prise en photo et donc la taille de l'objet L_{objet} . La taille de l'image mesurée par la caméra L_{image} est plus faible du fait de la prise d'images sur prisme. Une correction est donc nécessaire dans la direction orthogonale du prisme où $L_{\text{objet}} = L_{\text{image}}\sqrt{2}$.

Ce processus de binarisation a été automatisé en utilisant la commande "Adaptive Threshold" du package OpenCV [94], pour laquelle la valeur du seuil de binarisation varie pour chaque pixel en fonction du niveau de gris de son voisinage. Le processus de binarisation est représenté sur la Fig. 5.5b. Une fois l'image binarisée, les commandes "findContours" et "drawContours" du package OpenCV sont appliquées pour supprimer les artefacts provenant des impuretés à l'intérieur des bulles et déterminer les différentes bulles présentes dans l'image.

À partir des images binarisées, l'aire de surface \mathcal{A} de chaque bulle en contact avec la paroi de la colonne a été mesurée ainsi que leur rayon de surface exprimé par $r = \sqrt{\mathcal{A}/\pi}$. Trois critères d'exclusion sont ici utilisés :

- les bulles présentes sur les bords de l'image (et qui ne sont pas entières sur l'image) sont exclues de l'analyse ;
- les bulles dont l'aire est inférieure à 10 px^2 sont ignorées ;
- les bulles dont la circularité – définie comme le rapport $f_{\text{circ}} = 4\pi\mathcal{A}/\mathcal{P}^2$, avec \mathcal{A} et \mathcal{P} l'aire et le périmètre de la bulle – est inférieure à 0,6 sont exclues de l'analyse. Ce dernier critère permet d'éviter de comptabiliser comme bulles les défauts de réflexion totale au niveau des bords de Plateau, créant des petites zones rectangulaires de gris clair.

La distribution des rayons peut être caractérisée par l'indice de polydispersité (PI) exprimé comme suit :

$$PI = \frac{\sqrt{\langle r^2 \rangle - \langle r \rangle^2}}{\langle r \rangle} = \frac{\sigma_r}{\langle r \rangle} \quad (5.2)$$

avec σ_r l'écart type du rayon. Si la polydispersité PI est supérieure à 0,2, il a été démontré par des simulations que les distributions des rayons de surface sont bien corrélées avec celles des bulles 3D [95]. Les mousses étudiées lors de ces travaux vérifient toujours cette condition, ainsi nous ne ferons plus de distinction entre le rayon de surface et le rayon de volume. Pour étudier le comportement des mousses, il est cependant plus judicieux d'utiliser le rayon moyen de Sauter (ou Sauter mean radius en Anglais). Il est défini comme le rayon d'une sphère ayant le même ratio volume/surface que la bulle qu'elle doit représenter :

$$R_{32} = \frac{\sum_i^N n_i r_i^3}{\sum_i^N n_i r_i^2} \quad (5.3)$$

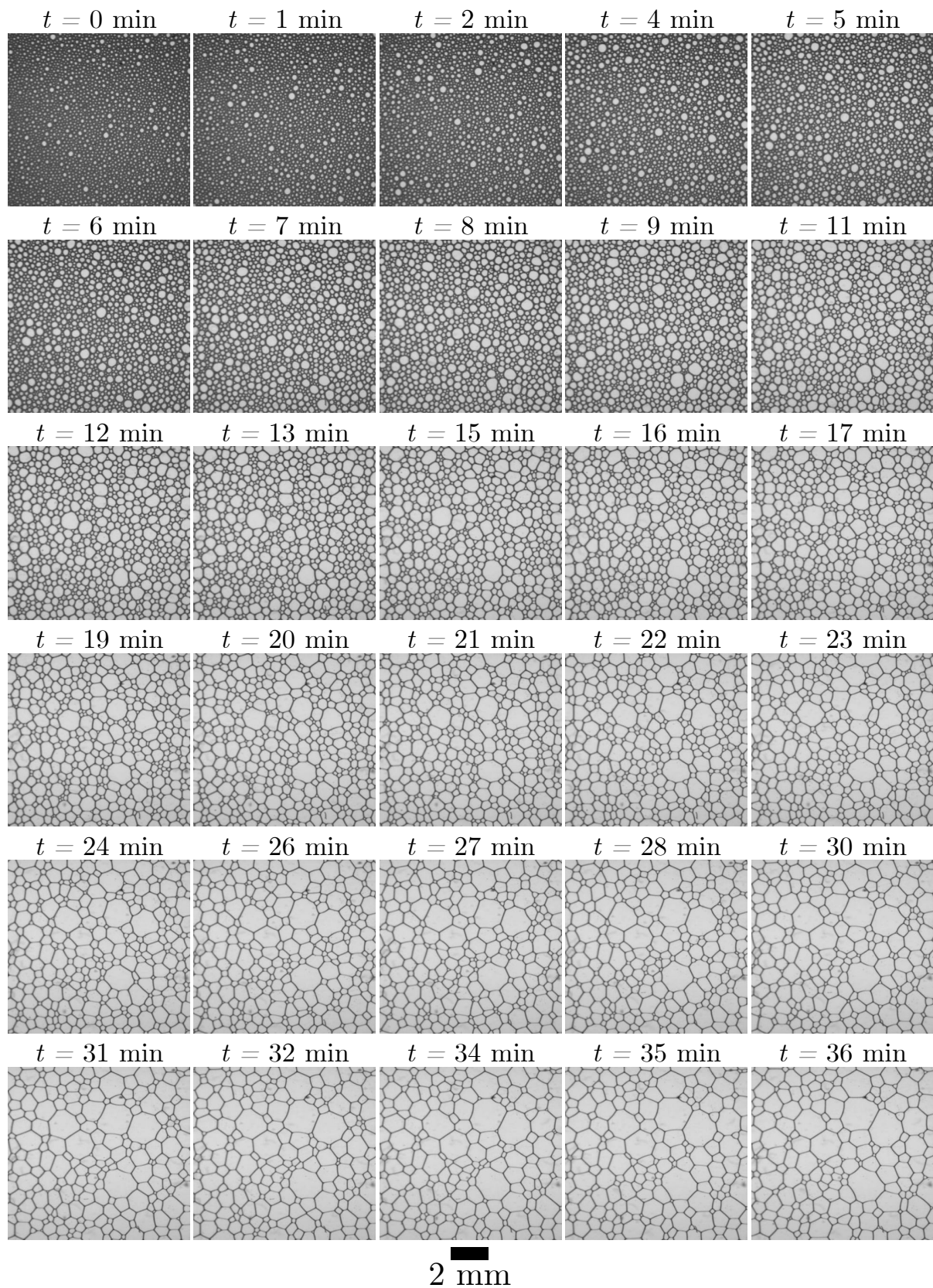


Figure 5.4 – Photographies de la mousse dans des conditions de drainage libre.

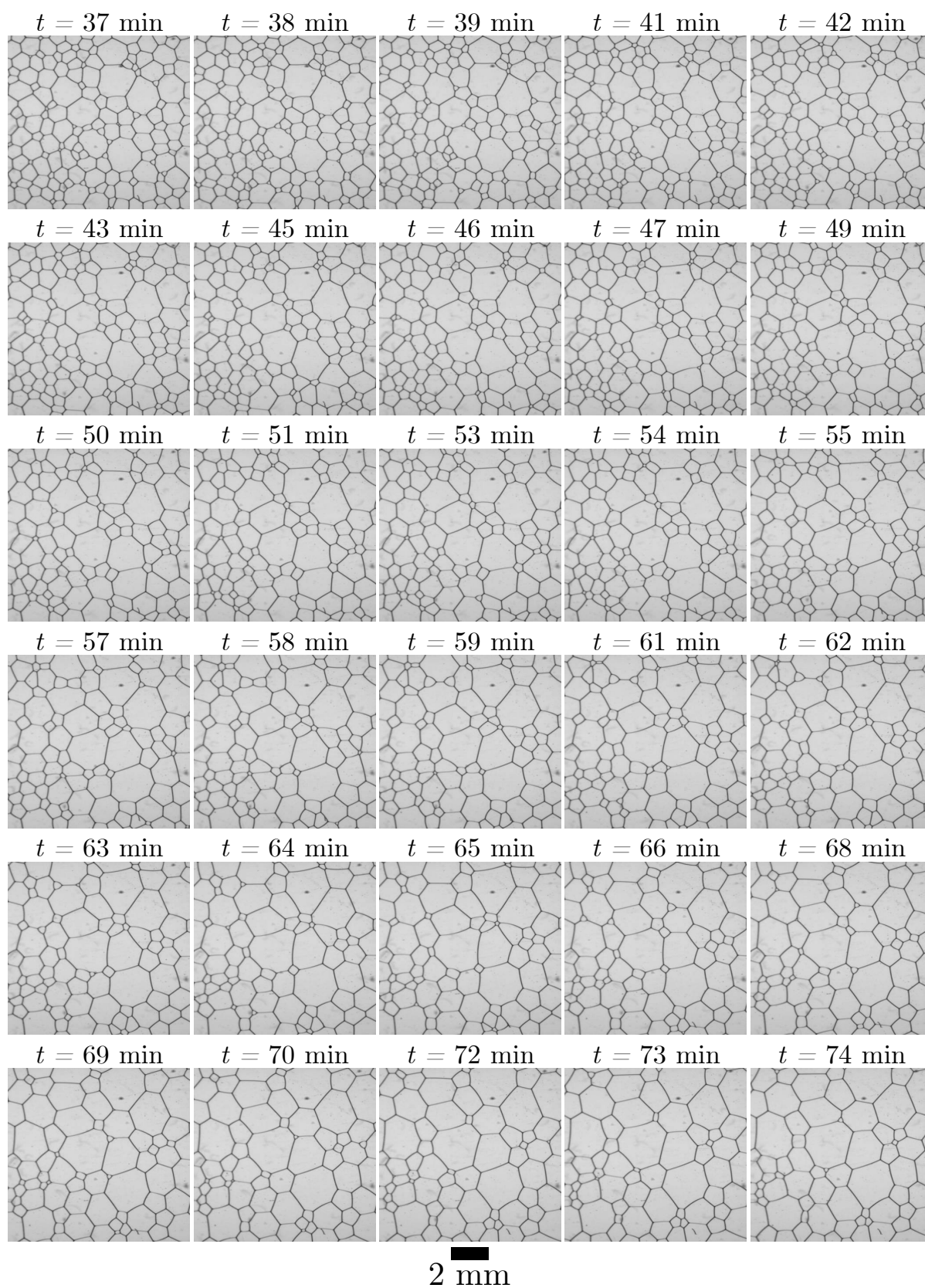


Figure 5.4 – Photographies de la mousse dans des conditions de drainage libre.

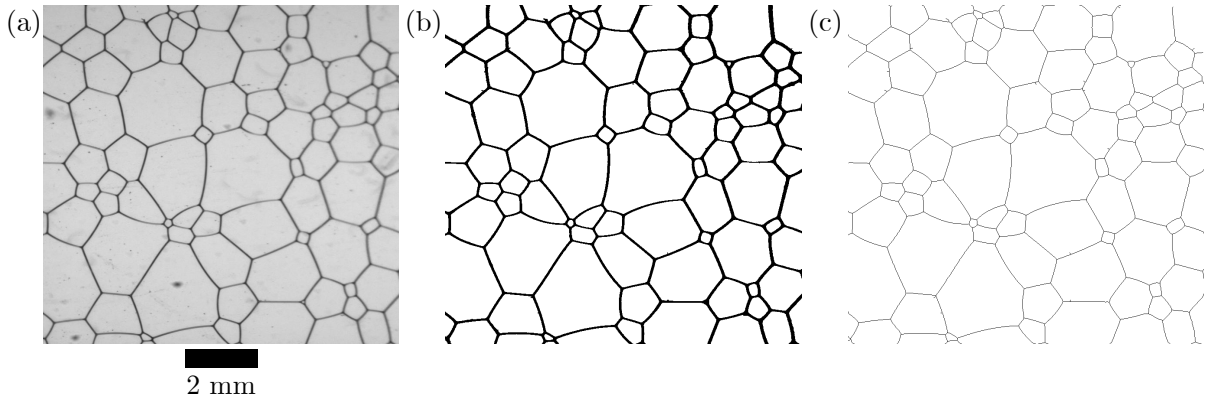


Figure 5.5 – (a) Image d'une mousse après correction des distances à $t = 65$ min, (b) après binarisation, et (c) après squelettisation.

où n_i et r_i sont respectivement le nombre et le rayon brut déterminé sur l'image contenant N bulles après binarisation. Le rayon moyen de Sauter s'interprète comme un rayon unique de bulles sphériques monodisperses composant une mousse hypothétique dont l'énergie de surface totale est égale à l'énergie de surface de la mousse réelle, composée de bulles polydisperses, tout en préservant la même surface et le même volume total [96]. À un instant t , le rayon moyen de Sauter d'une mousse contenant des bulles polydisperses est donc égal au rayon de bulles sphériques identiques formant une collection équivalente de sphères, de même surface et volume total. Ces deux systèmes ont la même énergie de surface, ce qui fait du rayon moyen de Sauter un paramètre très utilisé en physique des interfaces pour déterminer la taille moyenne de bulles de gaz ou de gouttes d'eau à partir d'images 2D.

5.2.1.1 Extraction de la fraction liquide ϕ

À partir des images de la mousse, il est également possible de déterminer la fraction liquide ϕ en fonction du temps. Son estimation est basée sur le calcul de la fraction de surface ϕ_s , exprimée comme le rapport entre la surface des bords de Plateau A_{PB} , qui correspond au nombre de pixels noirs après binarisation, et la surface totale de la mousse A_{mousse} , qui correspond au nombre de pixels total :

$$\phi_s = A_{PB}/A_{mousse} \quad (5.4)$$

En considérant la mousse comme un réseau de canaux liquides avec une longueur caractéristique proche du rayon de la bulle, une relation existe entre ϕ_s et ϕ en utilisant l'équation suivante [97] :

$$1 - \phi_s = \left(1 - \sqrt{\frac{\phi}{\phi_c}}\right)^2 \quad (5.5)$$

où ϕ_c est la fraction liquide critique qui est proche de 0,36 dans le cas d'une mousse polydisperse et 0,26 pour une mousse monodisperse [9, 10], comme discuté dans la section 1.3.1.

5.2.1.2 Mesure de la surface spécifique de la mousse

La surface spécifique de la mousse, c'est-à-dire le rapport de la surface totale des interfaces eau/air sur le volume total de la mousse, peut être estimée par l'analyse des images. Le modèle développé ici est valable pour des mousses polydisperses (afin d'avoir un lien entre la distribution d'aire des bulles mesurées à la surface et la distribution de volume des bulles dans la "vraie" mousse 3D) et sèches (ce qui nous permet de pouvoir travailler sur le squelette de la mousse). Dans ce cas, la surface spécifique de la mousse peut être approximée par :

$$\frac{S}{V}\Big|_{\text{img}} \simeq \frac{\ell_{\text{PB}}}{S_{\text{photo}}} = \frac{N_{\text{noir}}}{N_{\text{total}} \times \ell_{1\text{px}}} \quad (5.6)$$

avec ℓ_{PB} la longueur totale de tous les bords de Plateau dans l'image, S_{photo} la surface de l'image. Après avoir appliqué un processus de squelette topologique pour réduire les bords de Plateau à des lignes d'un seul pixel de large, il est possible d'estimer la surface spécifique calculée comme le rapport entre le nombre de pixels noirs N_{noir} et le nombre de pixels de l'image N_{total} multiplié par la longueur latérale d'un pixel $\ell_{1\text{px}} = 1,2 \cdot 10^{-3}$ cm pour l'image étudiée. Le processus de squelettisation est présenté sur la Fig. 5.5c. L'incertitude des données est obtenue en appliquant la même procédure de squelettisation mais en utilisant un programme de traitement d'image différent, FIJI.

5.2.1.3 Mesure du rayon des bords de Plateau

Les images prises à travers le prisme avec l'objectif télécentrique permettent de remonter aux rayons des bords de Plateau. En effet, comme représentés sur la Fig. 4.2, les rayons lumineux sont totalement réfléchis sur une interface verre/air et partiellement réfractés sur interface verre/eau, ainsi l'épaisseur des bords de Plateau en contact avec les parois de la cellule est égale à deux fois le rayon des bords du plateau r_{PB} .

Par conséquent, il est possible d'extraire r_{PB} grâce à la méthode suivante. À partir des images corrigées, on sélectionne un point du contour d'une bulle choisie au hasard. La normale au contour de la bulle et passant par ce point est tracée jusqu'à rencontrer le contour de l'interface de la bulle voisine, voir Fig. 5.6. Le niveau de gris (0-255) est ensuite tracé en fonction de la position des différents pixels le long de cette ligne, et est ajustée par une loi normale :

$$f(x) = A \cdot \exp\left(-\frac{1}{2} \left(\frac{x - \mu}{\sigma}\right)^2\right) \quad (5.7)$$

avec μ correspond à l'espérance mathématique (position du pixel associée au maximum de la gaussienne) et σ l'écart type de la gaussienne. La distance à mi-hauteur vaut $H = 2\sqrt{2\ln(2)} \simeq 2,355\sigma$ et correspond au diamètre du rayon des bords de Plateau ($2r_{\text{PB}}$). Cette méthode est répétée pour 50 points dans l'image. Cette méthode a également été appliquée sur l'image binarisée pour comparer les deux méthodes. Les résultats, certes proches, semblent plus précis pour l'image non binarisée qui sera la méthode retenue dans la suite. Une limitation de cette méthode est que certains des pixels appartenant au squelette ne font pas partie des bords de Plateau, mais des vertex, qui sont donc plus épais. Cela peut conduire à une faible sur-estimation de r_{PB} mais qui reste cependant faible pour les mousses sèches.

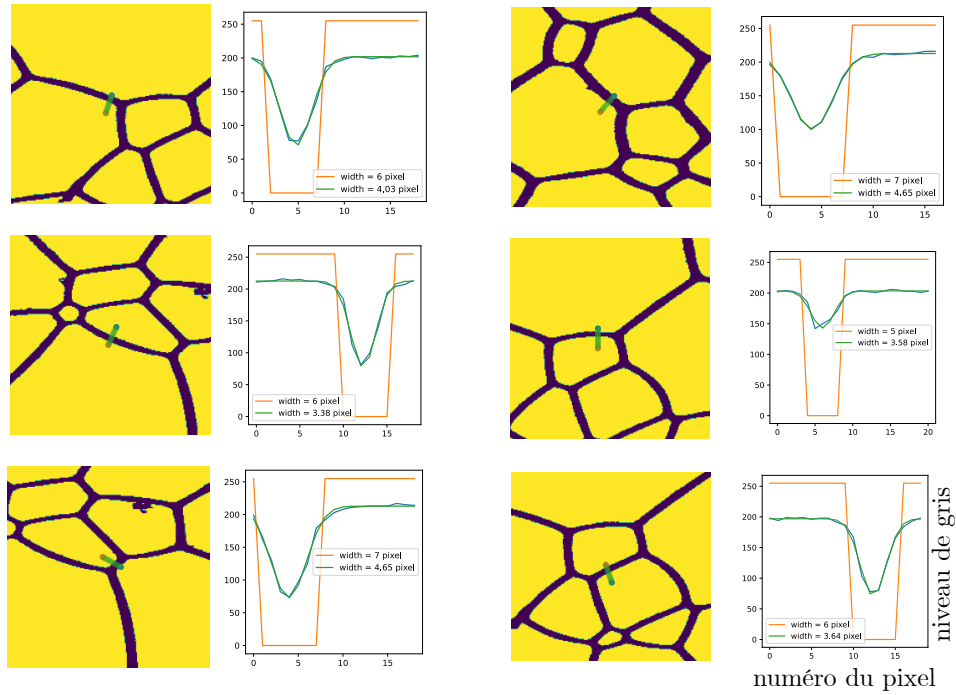


Figure 5.6 – Processus d'extraction du rayon des bords de Plateau par analyse d'image. Le niveau de gris est extrait de long d'un trait orthogonal au bord de Plateau (courbe bleue) ajustée par une loi normale (courbe verte). Le niveau de gris le long de cette même ligne pour l'image binarisée est également représenté (courbe orange). La largeur ("width") correspond au diamètre en pixel des bords de Plateau, c'est à dire à la distance à mi-hauteur H pour la courbe verte, et au nombre de pixels noirs pour l'image binarisée, représenté en orange.

5.2.1.4 Mesure du nombre de voisins

Bien que non présenté dans ce chapitre, un programme d'analyse a également été développé pour mesurer le nombre de voisins pour chaque bulle dans le plan de la paroi de la colonne. La méthode d'analyse et les résultats sont présentées dans l'annexe E.

5.2.2 Analyse de la conductance

La fraction liquide ϕ est également déterminée à l'aide des valeurs de conductance électrique. Ces mesures sont possibles uniquement si le système étudié présente une espèce chargée (tensioactifs ou espèce ionique en solution). La relation empirique suivante est valable pour les mousses humides et sèches [98] :

$$\phi = \frac{3\sigma_r(1 + 11\sigma_r)}{1 + 25\sigma_r + 10\sigma_r^2} \quad (5.8)$$

avec $\sigma_r = \sigma_{\text{mousse}}/\sigma_{\text{liquide}}$ le rapport entre la conductivité mesurée à travers la mousse et le liquide. Le rapport des conductivités σ_r peut être approximé par le rapport des conductances :

$$G_r = \frac{G_{\text{mousse}}}{G_{\text{liquide}}} = \frac{k\sigma_{\text{mousse}}}{k\sigma_{\text{liquide}}} = \sigma_r \quad (5.9)$$

puisque la constante de cellule k est similaire à toutes les hauteurs de la cellule. Ce point a été vérifié à deux reprises (par le fabricant de la cellule Teclis Scientific et en laboratoire)

avec une solution aqueuse conductrice : les valeurs de conductances lues étant identiques à chaque hauteur. Pour la solution BrijO10+SDS, la conductance mesurée au fond de la cellule est égale à $G_{\text{liquide}} = 10,5 \mu\text{S}$. Comme on peut le voir sur la Fig. 4.1, les électrodes étant situées en dessous et au-dessus du prisme, les conductivités sont moyennées pour fournir la valeur de ϕ à la hauteur du faisceau de neutrons. Il est possible de déterminer l'erreur maximale commise sur la mesure de la fraction liquide en utilisant la sensibilité du conductimètre – pour la gamme de $2 \mu\text{S}$ utilisée, l'erreur est inférieure à 1% de la pleine échelle – qui est ensuite propagée pour obtenir l'erreur maximale sur ϕ .

5.2.3 Analyse de la transmission de neutrons

Une troisième approche permet de suivre l'évolution de la fraction liquide de la mousse via les mesures de transmission de neutrons à travers la mousse. Pour cela, on applique la loi de Beer-Lambert :

$$T = \frac{I}{I_0} = \exp(-\ell/\ell_c) \quad (5.10)$$

avec I_0 l'intensité du faisceau incident, I l'intensité mesurée en sortie sur le détecteur, ℓ la longueur de l'échantillon (qui est proportionnelle à la quantité d'eau contenue dans la mousse) et ℓ_c la longueur d'adsorption de la solution (approximée par celle de D_2O , les échantillons étant très peu concentrés). On a donc :

$$\phi = \frac{\ell}{d} = \frac{-\ell_c \ln(T)}{d} \quad (5.11)$$

avec $\ell_c = 1,549 \text{ cm}$ pour le D_2O [83] et $d = 3,5 \text{ cm}$ le diamètre de la cellule contenant la mousse. L'incertitude sur la transmission $U(T)$ liée à la statistique de comptage du détecteur 2D est propagée pour obtenir l'incertitude sur la fraction liquide $U(\phi)$:

$$U(\phi) = \left| \frac{\ell_c U(T)}{d T} \right| \quad (5.12)$$

5.2.4 Modèle d'étude SANS

La diffusion de neutrons aux petits angles est utilisée pour la caractérisation microstructurale de la mousse. En particulier, étant donné la grande taille du faisceau de neutrons (15 mm de diamètre), la grande épaisseur de l'échantillon (3,5 cm), et la taille relativement petite des bulles ($< 1 \text{ mm}$), des courbes de diffusion isotropes sont obtenues tout au long du drainage, sauf à la fin de la séquence lorsque la mousse est très sèche. Les images 2D obtenues sur le détecteur central de neutrons sont représentées sur la Fig. 5.7 et les courbes de diffusion moyennées radialement en fonction du temps pour ce même échantillon sont représentées sur la Fig. 4.7f. Étant donné que les tailles caractéristiques associées aux différentes contributions diffèrent fortement – quelques nm pour les micelles, quelques dizaines de nanomètres pour les films, plusieurs μm pour les bords de Plateau – les intensités SANS moyennes azimutales peuvent être analysées comme la somme cohérente des différentes contributions.

La valeur de transmission T mesurée à 6 min est égale à 0,85 et est supérieure à 0,99 après 17 min. Ces valeurs sont suffisamment élevées pour négliger le phénomène de diffusion multiple.

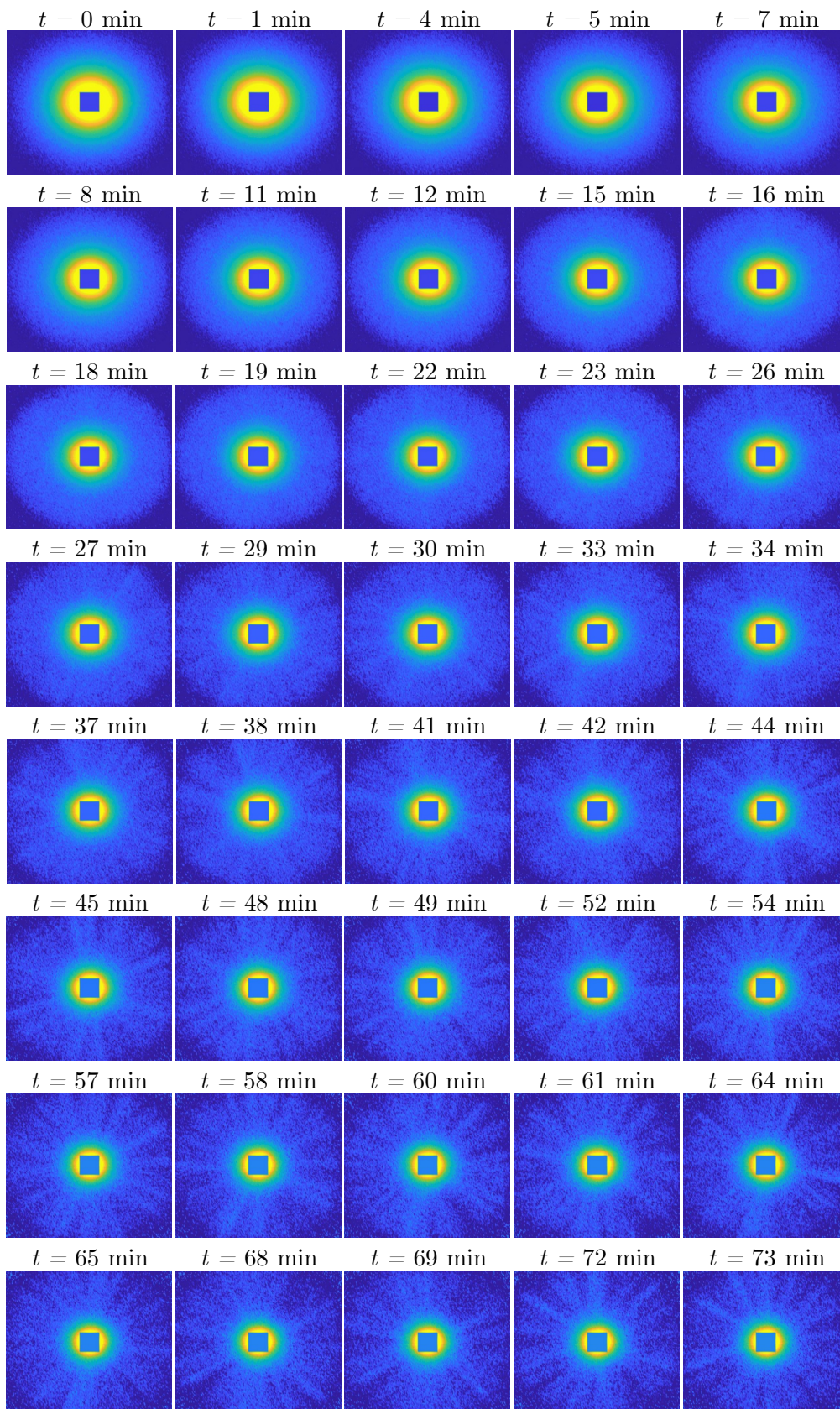


Figure 5.7 – Images 2D obtenues lors de l'étude de la mousse BrijO10+SDS dans des conditions de drainage libre sur le détecteur central de neutrons, positionné à 12,8 m.

5.2.4.1 Contribution des micelles

Lorsque l'on travaille au-dessus de la concentration micellaire critique (CMC) de l'agent tensioactif, des agrégats micellaires sont présents dans la solution, ainsi que dans le liquide contenu à l'intérieur de la mousse, à minima dans les bords de Plateau. Pour étudier cette contribution, de nombreux paramètres inconnus existent : la taille, la forme, la charge, la densité des micelles, etc. C'est pourquoi nous supposons dans la suite que la taille et la forme des micelles présentes dans la mousse sont égales aux paramètres mesurés dans la solution moussante.

La solution moussante a ainsi été étudiée séparément, sans création de mousse, pour déterminer les paramètres structuraux micellaires, via le facteur de forme : $P_{CS}(q)$, et les interactions intermicellaires, via le facteur de structure $S_{CHS}(q)$. L'intensité de diffusion s'exprime alors :

$$I(q) = {}^1N \cdot P_{CS}(q)S_{CHS}(q) \quad (5.13)$$

avec 1N la densité du nombre de micelles en solution.

Pour cela, un modèle de micelles ellipsoïdales cœur-coquille (core-shell) interagissant via un potentiel de sphère dure chargée a été utilisé. Le cœur, anhydre, est composé des chaînes alkyles du tensioactif, et la coquille correspond à la partie hydratée de la micelle, contenant la tête du tensioactif (la terminaison EO) et l'eau d'hydratation. Le modèle utilisé est présenté en annexe F et se base sur des travaux précédents mené par L. Chiappi et étudiant des solutions contenant des tensioactifs non ioniques à base d'éther alkylique de polyoxyéthylène [99, 100, 101, 102].

La procédure d'ajustement a été réalisée après soustraction du background correspondant au fond de diffusion incohérente. Les paramètres du fit sont les axes ellipsoïdaux A et B , l'épaisseur du shell T (représentés sur la Fig. 5.8), le rayon de la sphère dure équivalente R_{HS} , la teneur en eau dans le shell ϕ_w^{shell} , le nombre d'agrégation correspondant au nombre de BrijO10 et de SDS par micelle, notés respectivement $N_{\text{agg}}^{\text{BrijO10}}$ et $N_{\text{agg}}^{\text{SDS}}$, et la charge Z . Les paramètres obtenus lors de procédure d'ajustement sont donnés dans la Table 5.1 et le fit associé est représenté sur la Fig. 5.8.

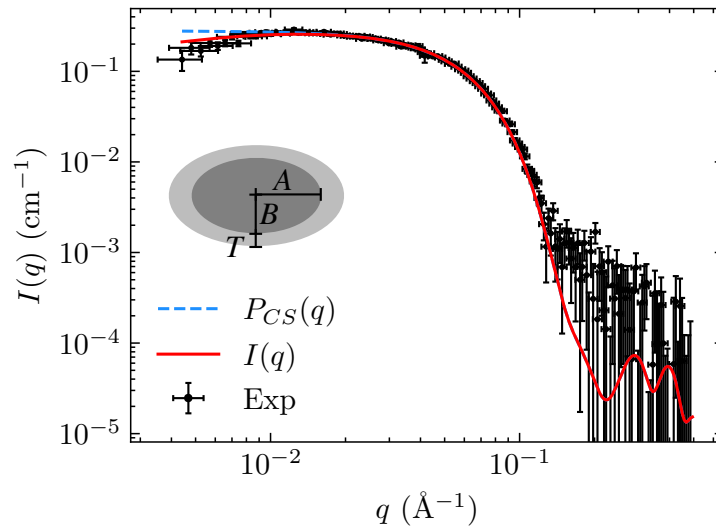


Figure 5.8 – Données SANS pour la solution micellaire. La ligne droite rouge correspond à l'ajustement de l'intensité totale $I(q)$ et la ligne pointillée bleue correspond au facteur de forme $P_{CS}(q)$. Une représentation du modèle core-shell est incluse dans le graphique.

A (nm)	B (nm)	T (nm)	R_{HS} (nm)	ϕ_w^{shell} (%)	$N_{\text{agg}}^{\text{BrijO10}}$	$N_{\text{agg}}^{\text{SDS}}$	Z (q_e)
3,8	2,2	1,5	4,2	68	121	48	12

Table 5.1 – Paramètres d'ajustement selon le modèle ellipsoïdal core-shell avec facteur de structure des sphères dures chargées. Les axes ellipsoïdaux A et B , l'épaisseur de la coquille T ainsi que le rayon de la sphère dure sont donnés en nm et la teneur en eau de la coquille ϕ_w^{shell} est donnée en %.

Il est ainsi possible d'injecter ces paramètres lors de l'analyse du signal obtenu pour la mousse. La contribution de la diffusion des micelles présentes dans la mousse est décrite comme suit :

$$I_{\text{micelle}}(q) = {}^1N \cdot \phi \cdot P_{CS}(q) S_{\text{CHS}}(q) \quad (5.14)$$

avec 1N la densité du nombre de micelles mesurée pour la solution moussante, ϕ la fraction liquide de la mousse, $P_{CS}(q)$ le facteur de forme et S_{CHS} le facteur de structure, la densité de micelles dans la mousse étant égale à ${}^1N \cdot \phi$. Avec les hypothèses posées plus haut, à savoir que les paramètres structuraux des micelles sont identiques dans la mousse et dans la solution moussante seule, il est possible d'estimer la fraction liquide ϕ de la mousse qui est donc le seul paramètre ajustable lors de l'analyse SANS de la contribution micellaire.

5.2.4.2 Contribution des bords de Plateau

Pour des valeurs de q inférieures à $5 \cdot 10^{-3} \text{ \AA}^{-1}$, une décroissance de l'intensité de diffusion proche de la loi de puissance q^{-4} est visible pour les mousses humides et sèches (voir Fig. 4.7f). Le signal q^{-4} en SANS est caractéristique de la diffusion d'interfaces bien définies et est décrit par la loi de Porod [103]. Ces interfaces de taille caractéristique $d \gg 0.125 \mu\text{m}$ peuvent être associées au réseau des bords de Plateau. L'intensité de diffusion appliquée au système air- D_2O est exprimée comme suit :

$$I_{\text{PB}}(q) = 2\pi \Delta\rho^2 \left. \frac{S}{V} \right|_{\text{PB}} \frac{1}{q^4} \quad (5.15)$$

où $S/V|_{\text{PB}}$ correspond à la surface spécifique des bords de Plateau et $\Delta\rho^2$ la différence de densité de longueur de diffusion entre D_2O et l'air.

5.2.4.3 Contribution des lamelles/films

Les films entre les bulles adjacentes sont les autres composants structuraux majeurs des mousses. Pour les mousses suffisamment sèches, les bulles de mousse sont polyédriques [104]. Par soucis de simplicité, pour calculer la contribution de la diffusion à partir des lamelles de mousse, le système est modélisé comme une collection de grands disques de rayon r orientés de façon aléatoire. Une représentation schématique est présentée à la Fig. 5.9a. Deux approches pour calculer l'intensité de diffusion sont décrites ci-dessous.

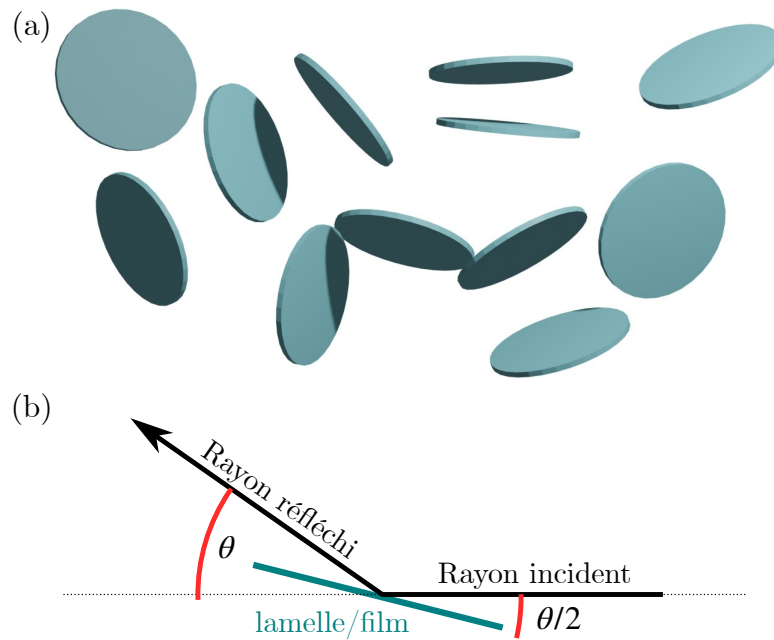


Figure 5.9 – (a) Représentation schématique d'une collection de disques orientés de façon aléatoire simulant les films plats inter-bulles. (b) Représentation schématique du processus de réflexion à un angle θ par rapport à un disque satisfaisant la condition spéculaire.

Dans la première approche, la contribution des films de mousse est calculée en considérant la diffusion à partir de disques fins de rayon r et d'épaisseur h avec $h \ll r$ [105] :

$$I_{\text{lamellae}}^{\text{scatt}}(q) = 8^1 N_{\text{tot}} \Delta\rho^2 \frac{(\pi r^2 h)^2}{(qr)^2} \frac{1 - J_1(2qr)}{qr} \frac{\sin^2\left(\frac{qh}{2}\right)}{(qh)^2} \quad (5.16)$$

où J_1 est la fonction de Bessel du premier ordre, et le contraste de diffusion $\Delta\rho$ est la différence de densité de longueur de diffusion entre le D_2O et de l'air. Le rayon du disque pour l'ajustement a été fixé à $r = 0,1$ mm, ($q = 2\pi/r = 10^{-6} \text{ \AA}^{-1}$). La valeur macroscopique de la taille des lamelles n'a donc aucun impact sur l'analyse des données pour la plage q mesurée ($q \in [5 \cdot 10^{-3}; 2 \cdot 10^{-1}] \text{ \AA}^{-1}$). La densité du nombre de lamelles $^1N_{\text{tot}}$ est reliée à la surface spécifique du film :

$$^1N_{\text{tot}} = \frac{S/V|_{\text{film}}}{\pi r^2} \quad (5.17)$$

avec $S/V|_{\text{film}}$ la surface spécifique des films de la mousse. Par conséquent, les seuls paramètres ajustables sont la surface spécifique des films de la mousse $S/V|_{\text{film}}$ et l'épaisseur du film inter-bulles dans la mousse h .

Cette équation est obtenue dans le cadre de l'approximation de Born [106], c'est-à-dire lorsque l'amplitude de l'onde incidente reste constante à travers l'objet de diffusion. Cela implique que l'intensité diffusée ou absorbée est négligeable par rapport à l'intensité transmise. Alors que l'approximation de Born est à la base de la grande majorité des analyses de la diffusion aux petits angles, ce modèle n'est pas en mesure de décrire nos données expérimentales comme le montre la Fig. 5.10 et ce quelle que soit la valeur de

l'épaisseur du film. Les oscillations et le plateau de la courbe d'intensité ne peuvent en effet pas être décrits en considérant la contribution de diffusion des lamelles en plus de la contribution des bords du Plateau et des micelles.

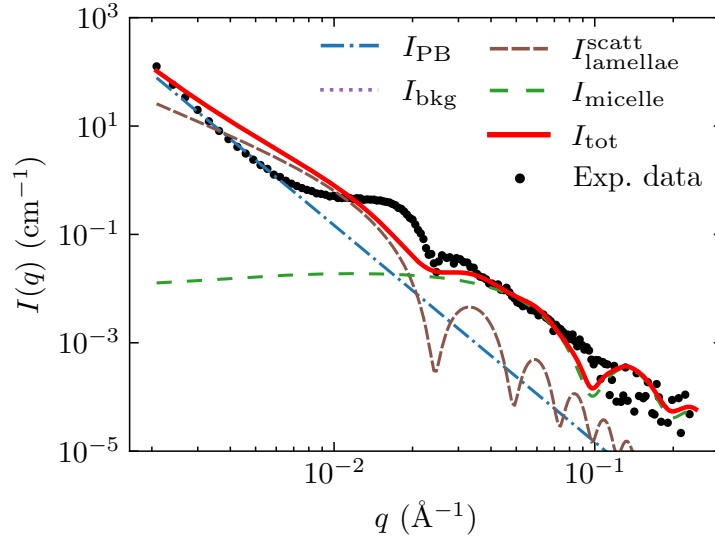


Figure 5.10 – Données SANS expérimentales enregistrées à 65 min après l'arrêt de la formation de mousse et les différentes contributions calculées : I_{PB} provenant des bords de Plateau, I_{micelle} provenant des micelles présentes au sein de la mousse et $I_{\text{lamellae}}^{\text{scatt}}$ en considérant la contribution de diffusion des lamelles. L'épaisseur du film obtenue est égale à $h = 26$ nm, mais l'ajustement ne décrit pas correctement les données.

Le pseudo-plateau présent autour de $0,015 \text{ \AA}^{-1}$ semble correspondre au plateau de réflectivité d'un film air/D₂O/air de plusieurs nm d'épaisseur. En effet, le nombre d'onde critique q_c s'exprime [107] et vaut pour une couche air/D₂O/air :

$$q_c = \sqrt{16\pi\rho} = \sqrt{16\pi \cdot 6,33 \cdot 10^{-6}} = 0,017 \text{ \AA}^{-1} \quad (5.18)$$

avec $\rho = 6,33 \cdot 10^{-6} \text{ \AA}^{-2}$ la densité de longueur de diffusion du D₂O. Ce nombre d'onde critique devient de moins en moins visible à mesure que le film s'affine. En effet, q_c tend vers 0 du fait de l'onde évanescence qui se propage jusqu'à la seconde interface avant d'être réfléchi, la réflectivité n'étant alors jamais totale (phénomène d'interférence entre les deux ondes réfléchies sur les deux interfaces du film) [84].

Les films de la mousse peuvent ainsi donner lieu à un signal de réflexion spéculaire, lorsque l'angle d'incidence est égal à l'angle de réflexion, comme le montre la Fig. 5.9b. Ainsi, l'approximation de Born n'est plus valable en dessous de l'angle critique, où chaque neutron est réfléchi. Le formalisme typique de la diffusion aux petits angles ne peut donc pas être employé pour prendre en compte la contribution de la diffusion des films minces. En effet, l'approximation de Born n'est valide que lorsque l'intensité du faisceau incident est "identique" en chaque point de la lamelle. La lamelle est ici décomposée en pleins de points, chacun agissant comme un diffuseur, distribué en volume au sein de la lamelle. Aux petits q , on observe que la contribution des lamelles sur la Fig. 5.10 sur-estime l'intensité par rapport aux données expérimentales. Cela traduit le fait que l'approximation de Born n'est pas applicable ici. Aux petits q , et donc aux petits angles θ , la lamelle vérifie la condition

de réflexion totale, ainsi tout le faisceau incident (et donc toute l'intensité incidente) sera réfléchi par un unique plan de la lamelle, si bien que l'intensité incidente sur les diffuseurs présents sur les autres plans de la lamelle sera nulle.

Ainsi, dans une deuxième approche, nous considérerons que les disques sont grands et plats, par rapport à la longueur de cohérence des neutrons, et qu'une réflexion spéculaire de l'interface air/D₂O/air a donc lieu. La longueur de cohérence est estimée comme [85] :

$$\ell_{\text{coh}} = \frac{\lambda}{(a/c)} \simeq 800 \text{ nm} \quad (5.19)$$

avec la longueur d'onde $\lambda = 8 \text{ \AA}$, l'ouverture du faisceau $a = 1,5 \text{ cm}$ et la longueur de collimation $c = 15 \text{ m}$. Seuls les neutrons se réfléchissant sur les deux interfaces d'un même film sont alors cohérents ($h < \ell_{\text{coh}}$) et interfèrent entre eux¹ (voir Fig. 5.11).

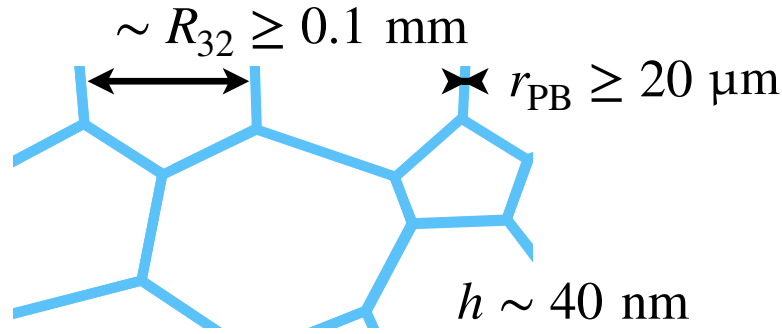


Figure 5.11 – Taille caractéristique d'une bulle (repérée par R_{32}), d'un bord de Plateau (r_{PB}) et d'un film (h).

L'intensité de diffusion, qui dépend la section transversale de diffusion au volume éclairé A_0T et de l'angle solide $\Delta\Omega$, est définie comme [108] :

$$I_{\text{lamellae}}^{\text{reflec}}(q) = R(q, h, \Delta\rho, \Sigma)A(\theta) \cdot \frac{1}{A_0T} \cdot \frac{1}{\Delta\Omega} \quad (5.20)$$

avec $R(q, h, \Delta\rho, \Sigma)$ la probabilité qu'un neutron soit réfléchi pour un angle et donc un vecteur incident donné, $A(\theta)$ la surface projetée de la mousse sur l'axe du faisceau, A_0 la surface du faisceau de neutrons, T l'épaisseur de l'échantillon et $\Delta\Omega$ l'angle solide. $R(q, h, \Delta\rho, \Sigma)$ est calculé en supposant une tri-couche air-D₂O-air d'une épaisseur h , une rugosité Σ , avec $\Delta\rho$ la différence de densité de longueur de diffusion de D₂O et de l'air selon le formalisme récursif de Parratt [109]. Ce formalisme, permettant de calculer l'intensité réfléchie pour un système de multi-couches en utilisant les coefficients de Fresnel de chaque interface, est présenté en détails dans la section G.3 de l'appendice G qui revient sur les principes de bases de la réflectivité des neutrons. Compte tenu de la très faible

1. La taille des bulles étant plus grande que la longueur de cohérence des neutrons, la distance entre deux films de mousses voisins (séparés par une distance de l'ordre de R_{32}) est plus grande que ℓ_{coh} . Les neutrons se réfléchissant sur deux films différents ne sont alors pas en phase. De plus, les distances caractéristiques (r_{PB} et R_{32}) étant plus grandes que la longueur de cohérence, une superposition incohérente en additionnant les intensités des différentes contributions est justifiée, en accord avec le modèle développé dans ce chapitre.

rugosité caractérisant les films de mousse – induite par les fluctuations thermiques de l'interface air/solution tensioactive qui est d'environ $\Sigma \simeq \sqrt{k_B T / \gamma} = 0,3 \text{ nm}$ –, la réflexion hors-spéculaire peut ainsi être négligée. L'angle solide est donné par :

$$\Delta\Omega = 2\pi \sin \theta \Delta\theta \quad (5.21)$$

La surface projetée de la mousse sur l'axe du faisceau est donnée par :

$$A(\theta) = N_{\text{spec}} \pi r^2 \sin(\theta/2) \quad (5.22)$$

avec πr^2 la surface d'une lamelle, et N_{spec} le nombre de lamelles satisfaisant la condition spéculaire. En supposant que les lamelles sont orientées de manière aléatoire, la fraction de lamelles satisfaisant la condition spéculaire dépend de la divergence du faisceau θ_{div} :

$$N_{\text{spec}} = N_{\text{tot}} \frac{\theta_{\text{div}}}{\pi} \quad (5.23)$$

En substituant les équations 5.21 - 5.23 dans l'équation 5.20, on obtient que :

$$I_{\text{lamellae}}^{\text{reflec}}(q) = R(q, h, \Delta\rho, \Sigma) \frac{N_{\text{tot}} \pi r^2 (\theta_{\text{div}}/\pi) \sin(\theta/2)}{T A_0 2\pi \sin \theta \Delta\theta} \quad (5.24)$$

ce qui, dans l'approximation des petits angles ($\sin(x) \approx x$), se simplifie en :

$$I_{\text{lamellae}}^{\text{reflec}}(q) = R(q, h, \Delta\rho, \Sigma) \frac{{}^1N_{\text{tot}} r^2 \theta_{\text{div}}}{4\pi \Delta\theta} \quad (5.25)$$

avec ${}^1N_{\text{tot}} = N_{\text{tot}}/(T A_0)$ étant le nombre de lamelles par volume de diffusion. Si $\Delta\theta$, découlant de la définition de l'angle solide, est approximé par la divergence du faisceau θ_{div} , l'équation 5.25 se ré-écrit comme :

$$I_{\text{lamellae}}^{\text{reflec}}(q) = \frac{S}{V} \Big|_{\text{film}} \frac{R(q, h, \Delta\rho, \Sigma)}{4\pi^2} \quad (5.26)$$

En additionnant la surface spécifique des films $S/V|_{\text{film}}$ et celle des bords de Plateau $S/V|_{\text{PB}}$, il est possible d'estimer la surface spécifique totale de la mousse $S/V|_{\text{mousse}} = S/V|_{\text{PB}} + S/V|_{\text{film}}$. L'équation 5.26 fournit une relation élégante entre l'intensité de diffusion mesurée, le signal de réflectivité et la surface spécifique des films de la mousse par unité de volume. Comme le montre la Fig. 5.12, la plage intermédiaire des données de diffusion peut être décrite à l'aide de l'approche de la "réflectivité" hors approximation de Born.

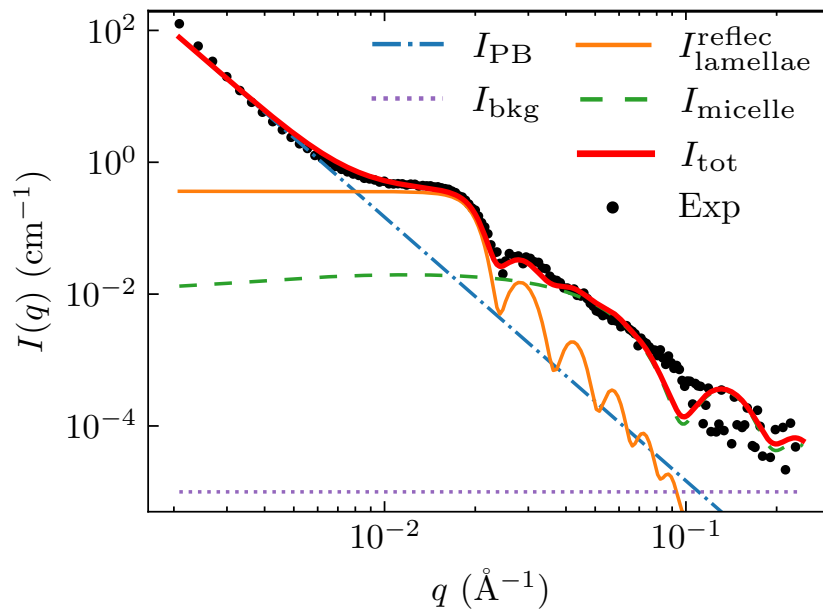


Figure 5.12 – Données de diffusion collectées pour la mousse à 65 min ajustées avec un modèle à trois contributions : I_{PB} des bords de Plateau, $I_{micelle}$ des micelles présentes dans la mousse et $I_{lamelle}^{reflec}$ des disques en considérant l'hypothèse de réflectivité selon l'éq. 5.26 avec une rugosité de film/polydispersité $\Sigma = 1,5$ nm. I_{bkg} est le fond de diffusion incohérente.

Pour confirmer que la différence entre l'onde "diffusée" dans le cadre de l'approximation de Born (Eq. 5.16) et "réfléchi" hors approximation de Born (Eq. 5.26) provient bien de la différence de formalisme utilisée pour dériver les deux courbes calculées, le signal de réflectivité a également été tracé dans le cadre de l'approximation de Born. Pour un film mince d'épaisseur h de D_2O dans l'air, l'intensité réfléchi dans le cadre de l'approximation de Born est donnée par l'équation suivante [110] :

$$I_{lamellae}^{reflec,Born}(q) = \frac{1}{4\pi^2} \frac{S}{V} \Big|_{\text{film}} \frac{16\pi^2}{q^4} (2\Delta\rho)^2 \sin^2\left(\frac{qh}{2}\right) \quad (5.27)$$

Les trois courbes se chevauchent à grands q (Fig. 5.13) et donc dans le domaine de validité de l'approximation de Born, alors qu'elles diffèrent significativement aux petits angles. En particulier, seul le signal de réflectivité en dehors de l'approximation de Born peut décrire correctement le pseudo plateau observable dans les données de diffusion, autour de $0,015 \text{ \AA}^{-1}$. Il convient également de noter que l'espacement entre les minima diffère selon le modèle utilisé dans la région intermédiaire des vecteurs d'ondes. En particulier, la position du premier minimum dans la courbe de réflectivité dépend non seulement de l'épaisseur du film mais aussi des densités de longueur de diffusion (SLD) noté ρ . Cela implique que l'épaisseur du film de mousse peut-être déterminée à partir de la position de l'oscillation uniquement si trois oscillations au moins sont présentes dans les données ou si le profil SLD du film est pris en compte dans l'analyse.

Le modèle de réflectivité des lamelles en dehors de l'approximation de Born sera donc celui utilisé pour analyser les courbes de diffusion. La Fig. 5.12 montre les différentes contributions de l'intensité résultante pour une mousse sèche de 65 minutes, en tenant compte de la diffusion de Porod au niveau des bords de Plateau, du signal de réflectivité

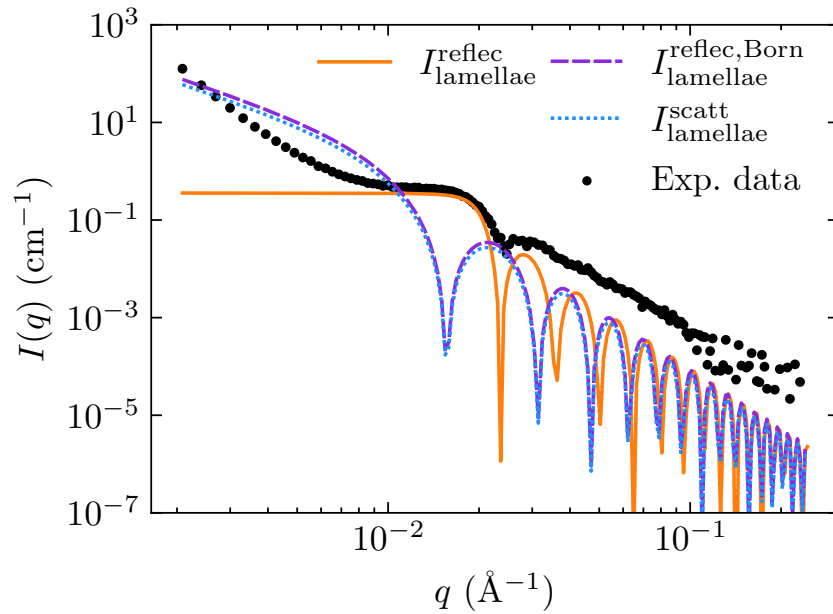


Figure 5.13 – Données de diffusion de la mousse recueillies à 65 min auxquelles sont superposées l'intensité de diffusion des lamelles (éq. 5.16, ligne bleue) ; et les signaux de réflectivité dans le cadre (éq. 5.27, ligne violette) ou non (eq. 5.26, ligne orange) de l'approximation de Born. Ces contributions sont calculées à partir du même ensemble de disques sans tenir compte d'une rugosité Σ de surface.

des lamelles hors approximation de Born, et de la diffusion des agrégats micellaires présents dans la mousse. Alors que plusieurs exemples traitant de l'analyse de données SANS pour des mousses liquides existent dans la littérature [85, 86, 111, 112, 113, 114, 115, 116, 117, 118, 119], ceci est le premier exemple d'analyse quantitative, en échelle absolue, des données de diffusion enregistrées à partir de mousses liquides. L'analyse a été effectuée en utilisant une valeur pour la rugosité du film Σ de 1,5 nm, ce qui est beaucoup plus important que la rugosité due à la fluctuation thermique d'environ 0,3 nm discuté plus haut. Une valeur plus élevée pour Σ a été choisie car les films dans le volume de diffusion ne sont pas totalement monodisperses et il est donc nécessaire de prendre en compte la polydispersité de l'épaisseur pour analyser les courbes de diffusion. La valeur de Σ est donc utilisée pour décrire à la fois la rugosité et la polydispersité entre les films et a été arbitrairement fixée à 1,5 nm. Cette valeur n'a pas d'impact sur la qualité de l'ajustement et sur les paramètres d'ajustement obtenus, comme représenté sur la Fig. 5.14 où trois valeurs de rugosité ont été testées : $\Sigma = 0.1$ nm, 1 nm et 1,5 nm.

Seuls 4 paramètres sont ajustés pendant la procédure d'ajustement : la fraction liquide ϕ , l'épaisseur du film h , et la surface spécifique des films $S/V|_{\text{film}}$ et des bords de Plateau $S/V|_{\text{PB}}$. Les valeurs obtenues pour la mousse représentée sur la Fig. 5.12, à 65 min, sont $\phi = (2,5 \pm 0,5)\%$, $h = (40 \pm 3)$ nm, $S/V|_{\text{PB}} = (6,1 \pm 0,1)$ cm⁻¹ et $S/V|_{\text{film}} = (14,3 \pm 0,5)$ cm⁻¹. De telles informations ne sont disponibles par aucune autre technique.

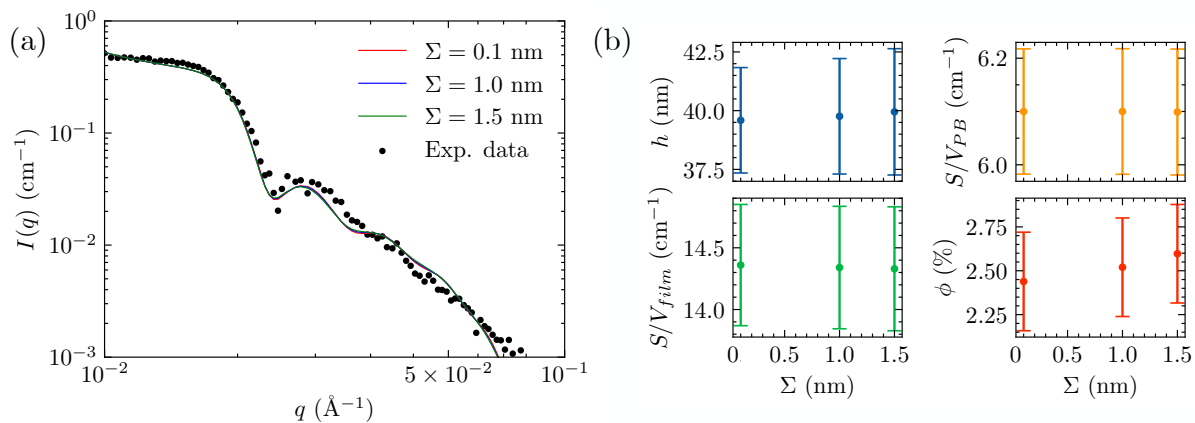


Figure 5.14 – (a) Données de diffusion recueillies pour la mousse à 65 min auxquelles sont superposées l'intensité totale ajustée pour trois valeurs différentes de rugosité $\Sigma = 0, 1$ nm, 1 nm et 1,5 nm, et (b) les paramètres d'ajustement obtenus et leurs barres d'erreur.

5.2.4.4 Amélioration de la procédure d'ajustement

La procédure d'ajustement permet d'obtenir une intensité totale qui semble décrire correctement les données obtenues, comme le montre la Fig. 5.12. Il est bon de souligner que cet ajustement a lieu sur 7 décades en intensité, nous permettant de conclure que le modèle est robuste. En revanche, cela a pour conséquence un "écrasement" des données, et si on zoome localement sur la courbe (comme on peut le voir sur la Fig. 5.14a, on peut observer des déviations entre l'ajustement et les données mesurées. La procédure d'ajustement a ainsi été légèrement modifiée pour limiter les déviations entre le modèle et les données. Il est bon de rappeler que jusqu'à maintenant, l'ajustement était fait simultanément pour toutes les contributions et sur l'intégralité des données, de telle sorte que pour chaque point, les résidus, définis comme :

$$\text{res}(q_i) = \frac{I_{\text{fit}}(q_i) - I_{\text{exp}}(q_i)}{\Delta I(q_i)} \quad (5.28)$$

soient minimisés via la méthode des moindres carrés ("least squares" en anglais). ΔI représente l'incertitude portant sur l'intensité I , et $I_{\text{fit}} - I_{\text{exp}}$ correspond à la différence entre l'ajustement et les données expérimentales. Pour améliorer cette procédure, l'ajustement n'est plus fait sur tous les q mais uniquement sur une région d'intérêt. En effet, jusqu'à maintenant la minimisation d'un résidu à q élevé à le même poids qu'à q faible pour la contribution des bords de Plateau alors même que cette dernière y est négligeable. Ainsi, l'intensité ajustée pour les bords de Plateau (I_{PB} est maintenant optimisée uniquement entre $[\min(q); 0,007] \text{\AA}^{-1}$. De la même manière le signal des micelles est ajusté uniquement entre $[0,06; 0,08] \text{\AA}^{-1}$. Enfin, à partir de $S/V|_{\text{PB}}$ et ϕ obtenus, l'intensité totale est ajustée dans la région $[0,01; 0,07] \text{\AA}^{-1}$. Pour optimiser la qualité de l'ajustement, une dernière modification a été réalisée : l'ajustement n'est plus directement effectué sur l'intensité $I(q)$ mais sur $I(q) \cdot q^4$, en représentation de Porod, ce qui permet un "élargissement" des données, visible maintenant sur deux décades. La Fig. 5.15 montre les différences entre les deux procédures d'ajustement en représentation $I(q) \cdot q^4$ en fonction de q , et les paramètres d'ajustements sont donnés dans la Table 5.2.

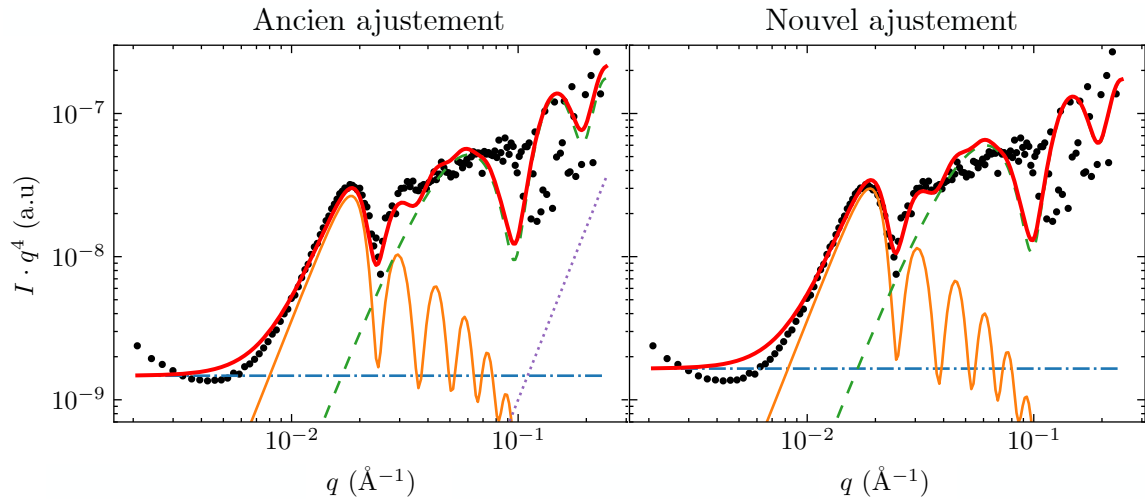


Figure 5.15 – Comparaison entre l'ancienne (gauche) et la nouvelle (droite) procédure d'ajustement pour les données de diffusion collectées pour la mousse à 65 min.

Paramètres ajustés	Ancienne procédure	Nouvelle procédure
$S/V _{\text{PB}}$ (cm^{-1})	$6,1 \pm 0,1$	$6,0 \pm 0,1$
$S/V _{\text{film}}$ (cm^{-1})	$14,3 \pm 0,5$	$14,3 \pm 0,5$
ϕ (%)	$2,5 \pm 0,5$	$3,3 \pm 0,2$
h (nm)	40 ± 3	38 ± 3

Table 5.2 – Paramètres d'ajustement obtenus avec l'ancienne (gauche) et la nouvelle (droite) méthode d'analyse des données de diffusion.

Il existe des différences entre les deux ajustements. Le nouvel ajustement parvient à mieux décrire les oscillations, avec une meilleure localisation des extrema locaux de la fonction de réflectivité. Cette optimisation de l'épaisseur du film se fait au profit de la fraction liquide qui semble être sur-estimée. La fraction liquide pouvant être mesurée par d'autres techniques expérimentales (image, transmission, conductimétrie), c'est la nouvelle procédure d'analyse qui sera utilisée dans la suite.

Le modèle d'analyse SANS a été appliqué à toutes les courbes de diffusion enregistrées, comme le montre la Figure 5.16. Cependant, les courbes SANS de la mousse jeune et humide (jusqu'à 11 minutes) n'ont pas pu être ajustées en supposant une réflexion spéculaire à l'interface air/ D_2O /air. À ce stade, les surfaces sont trop courbées pour fournir un signal de réflectivité. Entre 12 et 19 min, le signal de réflectivité totale est visible dans les données expérimentales avec l'apparition du plateau associé à cette réflectivité totale. Cependant, aucune frange de Kiessig, provenant de l'interférence entre les deux interfaces du film, n'est observée, vraisemblablement en raison de la grande épaisseur du film ou de sa polydispersité. En conséquence, les données entre 12 et 19 min ont été ajustées en supposant un film "épais" de 60 nm. Cette valeur n'a cependant aucune signification physique réelle mais permet d'extraire la surface spécifique des films $S/V|_{\text{film}}$ via le plateau de réflectivité autour de $q = 0,015 \text{ \AA}^{-1}$. À partir de 22 min, tous les paramètres structuraux – la fraction liquide ϕ , l'épaisseur du film inter-bulles h , les surfaces spécifiques des bordures du plateau $S/V|_{\text{PB}}$ et des films $S/V|_{\text{film}}$ – peuvent être obtenus à partir de l'ajustement des données SANS.

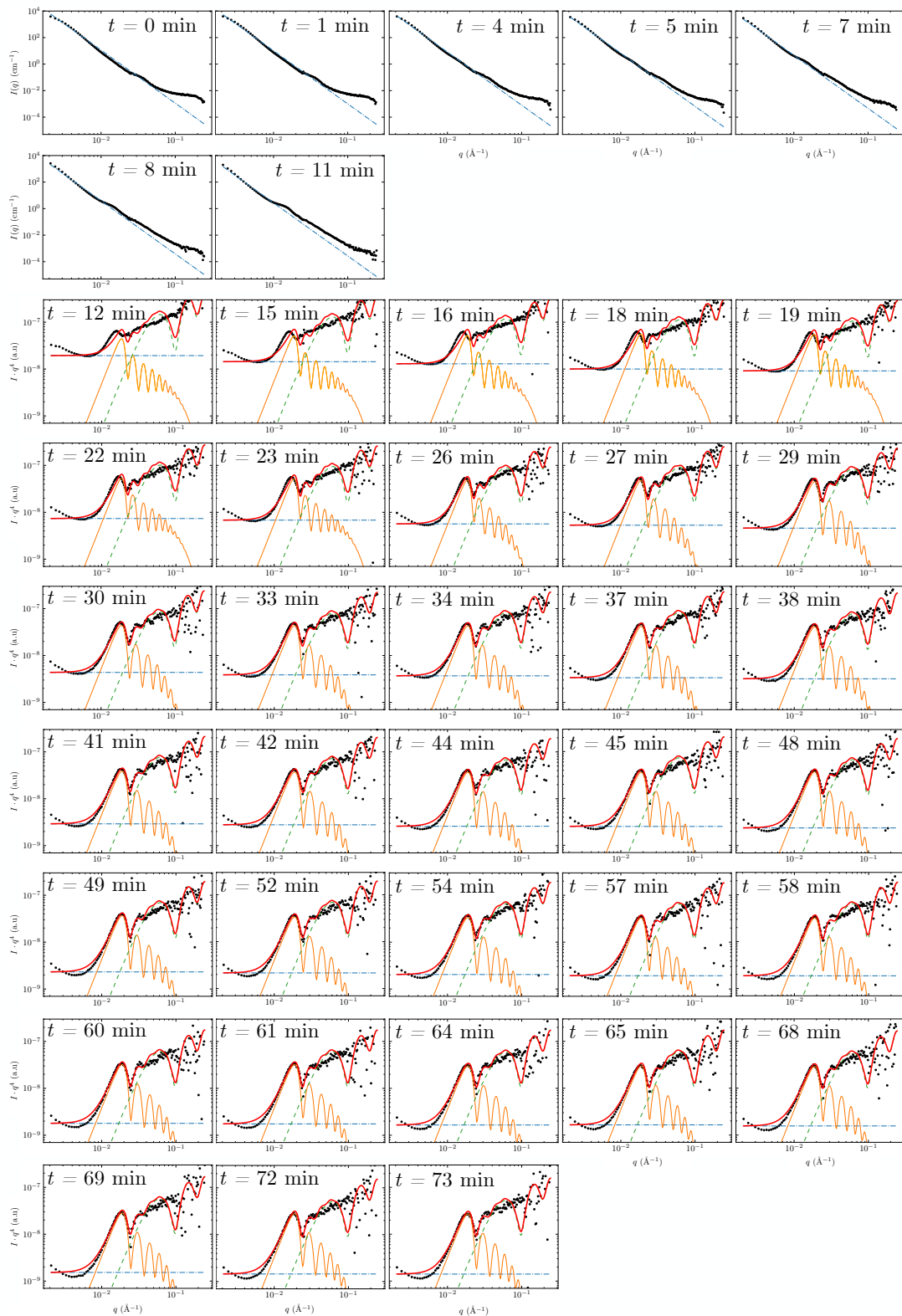


Figure 5.16 – Données SANS expérimentales (points noirs) et l'intensité résultante calculée en additionnant toutes les contributions. Pour un temps inférieur à 11 minutes, seule la contribution des bords de Plateau (via la loi de Porod) est représentée. Entre 12 et 19 minutes, les surfaces spécifiques sont déterminées grâce à la loi de Porod pour $S/V|_{\text{PB}}$ et au plateau de réflectivité pour $S/V|_{\text{film}}$, et l'épaisseur du film h est mesurée à partir de 22 minutes via les oscillations.

5.3 Caractérisation de la mousse

Ci-après, la stabilité d'une mousse stabilisée par un mélange de tensioactif non ionique et anionique est étudiée en suivant le volume de la mousse à l'aide de l'analyseur de mousse, et en mesurant la distribution de la taille des bulles, les surfaces spécifiques, la fraction liquide, et l'épaisseur du film en fonction du temps simultanément à l'aide de l'installation multi-échelle. L'objectif de cette étude de cas est de fournir au lecteur une vue d'ensemble des informations qui peuvent être extraites de cette approche multi-méthodes en appliquant la procédure d'analyse détaillée dans la section 5.2.

5.3.1 Caractérisation macrostructurale de la mousse

L'évolution temporelle du volume de la mousse est représentée en fonction du temps sur la Fig. 5.17.

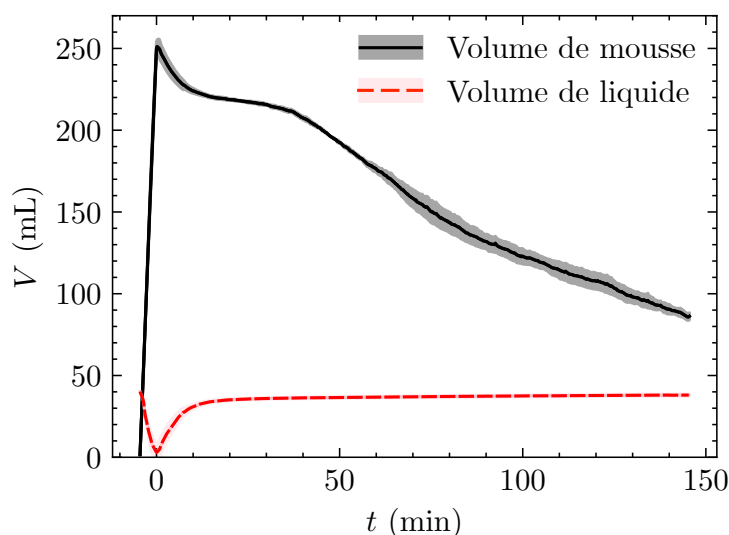


Figure 5.17 – Évolution du volume de la mousse (ligne noire) et de la solution en bas de la colonne (ligne rouge en pointillé) en fonction du temps et mesurée sur le FOAMSCAN. Les barres d'erreurs respectives sont représentées dans la région ombrée à partir de trois mesures indépendantes effectuées avec le FOAMSCAN. Les barres d'erreur du volume de liquide sont trop petites pour être visibles. Le temps $t = 0$ correspond à la fin de la formation de mousse pour pouvoir comparer ces données avec celles obtenues avec le dispositif "multi-échelle".

Le temps zéro est défini comme le moment où le flux de gaz est arrêté. Par conséquent, à des temps négatifs, la mousse est créée et remplit la colonne pendant environ 4 minutes. Parallèlement, le volume de la solution au fond de la colonne diminue (courbe rouge en pointillé dans la Fig. 5.17). Une fois que le flux de gaz est arrêté, la mousse évolue alors par un processus de drainage libre. Pendant les 10 premières minutes après le moussage, la cinétique de drainage est rapide et l'eau piégée dans la mousse s'évacue par les bords de Plateau avec un front de drainage qui se déplace vers le bas à vitesse constante [2]. Le volume de la mousse diminue et atteint un point d'inflexion. La deuxième étape du drainage commence alors, caractérisée par un régime plus lent. Il faut noter ici que la diminution du volume de la mousse pendant les 10 premières minutes, associée au régime rapide de drainage de la solution liquide, a lieu au fond de la mousse, et que le volume

total du système, {mousse + solution liquide}, reste relativement constant dans cette phase. Une fois que l'excès de solution s'est écoulé dans la mousse après 10 minutes, le deuxième régime de drainage, beaucoup plus lent, commence. Dans cette phase, les interactions interlamellaires et les forces capillaires agissent contre la gravité. Cette étape est caractérisée par un pseudo-plateau dans la variation de volume de la mousse, qui se termine après environ 40 minutes. À ce stade, la mousse en haut de la colonne est très sèche; les bulles commencent à coalescer et la mousse s'effondre progressivement.

5.3.1.1 Distribution de la taille des bulles

L'ensemble des images prises de la mousse sont présentées dans la Fig. 5.4. La taille moyenne R_{32} , l'indice de polydispersité des bulles dans la mousse PI , le rayon des bords de Plateau r_{PB} , le nombre de bulles N et la surface spécifique $S/V|_{img}$ ont été analysés selon la procédure décrite dans la section 5.2.1 et les résultats de leur évolution temporelle sont indiqués dans la Fig. 5.18.

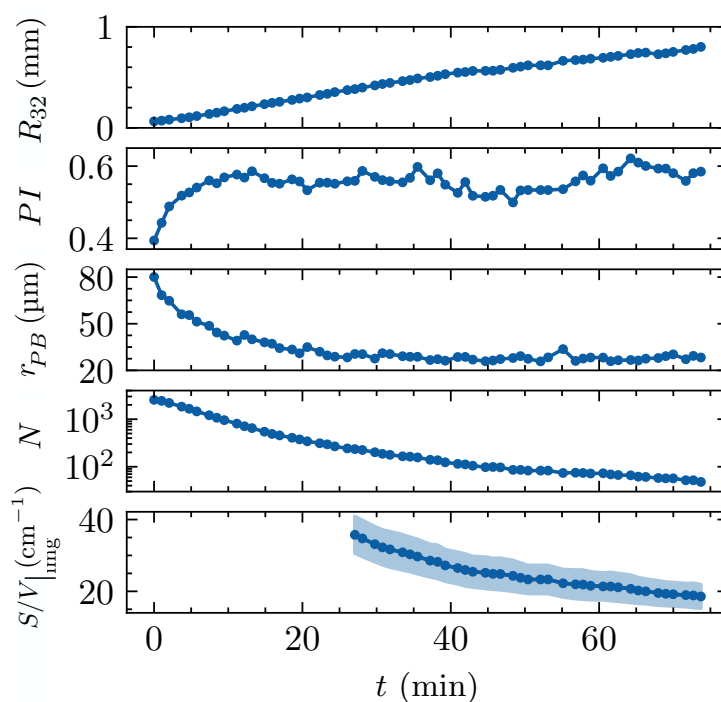


Figure 5.18 – Évolution du rayon moyen des bulles R_{32} , de l'indice de polydispersité PI , du rayon des bords de Plateau r_{PB} , du nombre de bulles N et de la surface spécifique totale de la mousse $S/V|_{img}$ en fonction du temps, mesurée par l'analyse des images obtenues pendant les expériences SANS. Les barres d'erreur sont représentées par une zone ombrée. Le modèle qui détermine la surface spécifique nécessite une mousse très sèche, ce qui explique l'absence de points en dessous de 20 min.

Le rayon moyen R_{32} augmente de 0,06 à 0,80 mm avec une légère inflexion dans son évolution vers 40 min. Le PI de la distribution augmente rapidement de 0,37 à 0,58 dans les 10 premières minutes pour être ensuite presque constant, tandis que le nombre de bulles N diminue continuellement en fonction du temps. Le rayon des bords de Plateau diminue jusqu'à atteindre un plateau vers 20 min. L'augmentation du rayon des bulles au cours du temps ainsi que la diminution de N signifient que la coalescence et le grossissement jouent un rôle dans la décroissance de la mousse comme prévu, mais avec une cinétique qui reste lente.

5.3.1.2 Fraction liquide

Les informations concernant le drainage peuvent être obtenues via l'évolution temporelle de la fraction liquide ϕ à une hauteur donnée dans la colonne. Comme mentionné précédemment, quatre techniques indépendantes ont été utilisées : les mesures de conductance, l'analyse d'image, la transmission du faisceau de neutrons et les données SANS. Les données issues des quatre techniques sont présentées dans la Fig. 5.19a.

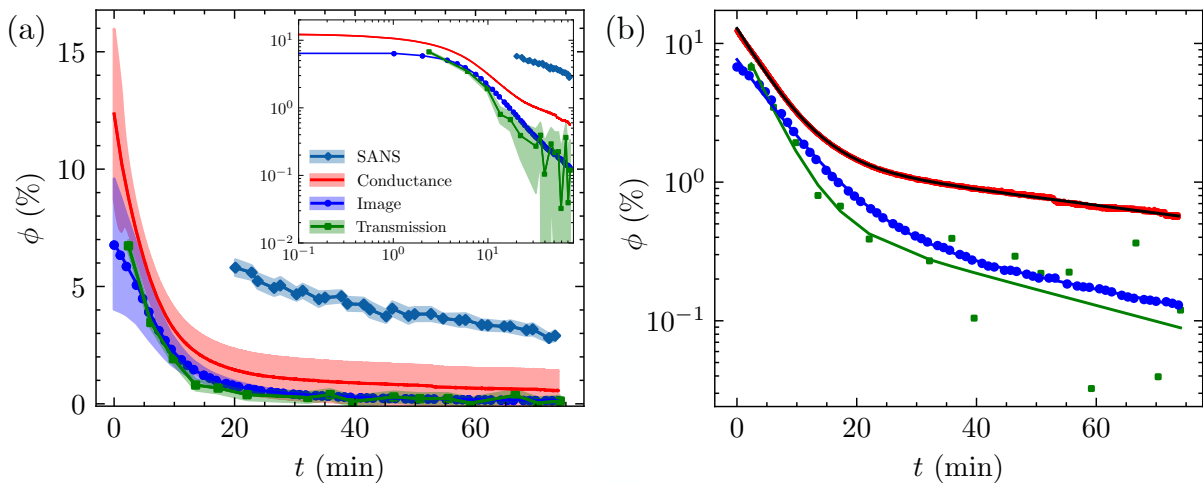


Figure 5.19 – (a) Détermination de la fraction liquide ϕ à la hauteur du prisme 2 à partir des mesures de conductance moyenne sur l'électrode au-dessus et au-dessous du prisme (courbe rouge), des photographies collectées sur le prisme 2 (courbe bleue), de la transmission du faisceau de neutrons (courbe verte) et de l'analyse SANS (courbe en bleu clair). Les données sont tracées en échelle log-log dans l'encart en haut à droite. Les barres d'erreur sont représentées par des régions ombrées. (b) Les mêmes données (points) sont tracées sur une échelle log-linéaire et ajustées à l'aide d'une décroissance bi-exponentielle représentée par les lignes (noire, bleue et verte).

Les données SANS donnent une valeur sur-estimée de ϕ par rapport aux autres techniques, ce qui sera discuté dans la section 5.3.2. Pour les trois autres méthodes, bien que de légères différences soient visibles, elles sont cohérentes et fournissent une tendance claire de l'évolution de la fraction liquide dans la mousse en fonction du temps. Ces trois méthodes ont chacune leurs forces et faiblesses : la conductivité électrique est une méthode fiable et robuste quand le système est riche en charge, mais elle ne peut être appliquée qu'à des solutions conductrices ; la fraction liquide ϕ obtenue à partir de l'analyse d'image souffre du choix du seuil pendant la procédure de binarisation et est limitée par la résolution de la caméra. Cependant, elle peut être appliquée à n'importe quelle mousse, même non ionique. La transmission neutronique est pénalisée très rapidement par un faible rapport signal/bruit et bien que les mesures soient effectuées principalement pour obtenir des unités absolues des données SANS, elles sont également utilisées dans ce contexte pour corroborer l'exactitude de la fraction liquide dans la mousse à une hauteur donnée et en fonction du temps. Dans nos expériences, et en particulier aux temps élevés (après 20 min), la conductance mesurée est faible et proche de la limite de sensibilité du conductimètre (voir Fig. 5.19a ce qui explique la grande incertitude de la fraction liquide. Les trois méthodes donnent cependant des résultats similaires et permettent de déterminer le type d'évolution

temporelle de la qualité de la mousse : mousse humide ($\phi > 10\%$), mousse sèche ($\phi < 5\%$) ou mousse très sèche ($\phi < 1\%$). L'évolution de la fraction liquide déterminée par ces trois méthodes montre une décroissance bi-exponentielle :

$$\phi(t) = A \exp(-t/\tau_1) + B \exp(-t/\tau_2) \quad (5.29)$$

(voir Fig. 5.19b). Les temps caractéristiques τ_1 et τ_2 obtenus par les différentes méthodes sont en accord, autour de 5 min et 1 h respectivement et sont donnés dans le tableau 5.3. On retrouve bien les deux phases caractéristiques du drainage : une rapide avec un temps caractéristique de quelques minutes, suivie d'une phase plus lente, d'environ 1 heure.

	τ_1 (min)	τ_2 (min)
Conductance	5 ± 1	77 ± 1
Transmission	4 ± 2	40 ± 20
Image	7 ± 1	52 ± 2

Table 5.3 – Temps de décroissance caractéristiques et leurs incertitudes pour la variation temporelle de la fraction liquide selon les trois techniques utilisées et suivant une loi de double exponentielles.

5.3.2 Caractérisation microstructurale de la mousse

Les expériences SANS ont été réalisées afin d'obtenir des informations microstructurales sur la mousse en fonction du temps. Ces paramètres ont été extraits en appliquant le modèle d'analyse SANS à l'ensemble des courbes de diffusion enregistrées, comme le montre la Fig. 5.16, et discuté dans la section 5.2.4.3. Les paramètres structuraux obtenus – la fraction liquide ϕ , l'épaisseur du film inter-bulles h , les surfaces spécifiques des bords de Plateau $S/V|_{\text{PB}}$ et des films $S/V|_{\text{film}}$ – à partir de l'ajustement des données SANS sont représentés en fonction du temps de drainage libre dans la Fig. 5.20.

La fraction liquide obtenue à partir de l'analyse SANS varie de 6 à 3% dans cette plage de temps. Elle semble être surestimée par rapport aux valeurs déterminées par la conductance, la transmission neutronique et l'analyse d'image (voir Fig. 5.19a). Nous rappelons que la fraction liquide issue de l'analyse SANS a été calculée en supposant que la densité micellaire et la forme des micelles dans la mousse sont identiques à celles de la solution. Le décalage semble indiquer que la concentration de micelles dans la mousse est plus élevée que dans la solution, ou que les agrégats micellaires sont plus gros dans la mousse que dans la solution. Des expériences de variation de contraste, qui n'ont pas été réalisées, permettrait de sonder la structure des assemblages colloïdaux dans la mousse avec une grande précision. Cependant, cette surestimation de la fraction liquide n'est pas préjudiciable à l'estimation des surfaces spécifiques et de l'épaisseur du film. En effet, les surfaces spécifiques S/V sont obtenues à partir de la décroissance q^{-4} pour les bords de Plateau et à partir du point d'inflexion à l'angle critique pour les films, qui sont tous les deux bien définis. Ce point explique les faibles erreurs sur ces paramètres, dont l'analyse est réalisée dans des régions de la courbe de diffusion où la contribution des micelles est négligeable. En ce qui concerne l'épaisseur h du film de mousse, elle est déterminée à partir de la position des oscillations, qui se trouvent dans la gamme q de 0,01 à 0,05 \AA^{-1} . Dans cette région, la contribution des micelles est constante, bien que non négligeable (voir Fig. 5.12). En d'autres termes,

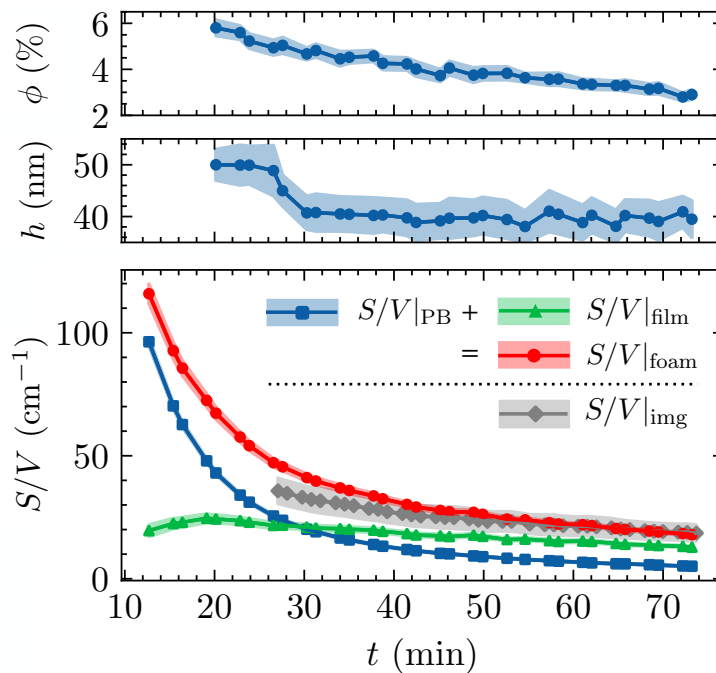


Figure 5.20 – Évolution temporelle de la fraction liquide ϕ obtenue à partir de la diffusion aux petits angles des micelles (Eq 5.14), de l'épaisseur du film inter-bulles h et de la surface spécifique S/V obtenue à partir de la contribution de la réflectivité des films minces (Eq 5.26). La surface spécifique totale de la mousse $S/V|_{\text{foam}}$ est obtenue en additionnant la surface des bords de Plateau $S/V|_{\text{PB}}$ et celle des films $S/V|_{\text{film}}$. Les barres d'erreur sont représentées par des régions ombrées et sont obtenues en minimisant l'erreur résiduelle par la méthode des moindres carrés. La surface spécifique obtenue à partir de l'analyse d'image $S/V|_{\text{img}}$ est également représentée à des fins de comparaison.

même si une erreur est commise dans le calcul de la contribution des micelles à l'intensité de diffusion totale, cela n'a pas d'impact sur la fiabilité des autres valeurs déterminées par l'analyse des données SANS. Ceci est confirmé par les coefficients de corrélation entre les quatre paramètres d'ajustement qui sont très faibles comme le montre le tableau 5.4. De plus, la surface spécifique de la mousse (représentée en rouge sur la figure 5.20) obtenue par SANS concorde parfaitement avec celle obtenue par analyse d'image (représentée en gris), ce qui exclut les erreurs systématiques dans l'échelle absolue des expériences SANS.

	h	S/V_{PB}	S/V_{film}	ϕ
h	1			
S/V_{PB}	0.06	1		
S/V_{film}	0.35	0.24	1	
ϕ	0.04	0.01	0.25	1

Table 5.4 – Tableau de corrélation obtenu lors de la procédure d'ajustement SANS des données recueillies pour une mousse à $t = 65$ min.

Dès que les franges de Kiessig sont observables, l'épaisseur du film de mousse diminue d'environ 50 nm à 40 nm, une valeur qui reste constante pendant les 40 dernières minutes

de l'expérience. Ces valeurs sont de l'ordre de ce qui a été déterminé par la technique de balance de film (TFPB), mais restent beaucoup plus grandes que les épaisseurs des films noirs de Newton ("Newton Black Film", NBF) [120]. Enfin, les dernières caractéristiques microscopiques sont les zones spécifiques des bords de Plateau et des films de la mousse. Leur somme concorde très bien avec les résultats de l'analyse d'image, au moins dans les 30 dernières minutes, ce qui confirme l'utilisation de l'échelle absolue dans l'expérience de diffusion. En particulier, l'analyse des données SANS nous permet de discerner directement les deux surfaces spécifiques, $S/V|_{\text{PB}}$ et $S/V|_{\text{film}}$. Alors que la surface du film de mousse ne diminue que modérément avec le temps, la surface des bords de Plateau diminue de manière significative dans la gamme de temps étudiée, de 100 à moins de 10 cm^{-1} . La surface spécifique des bords du plateau diminue selon une loi bi-exponentielle en ajustant l'intégralité des données obtenues, à savoir dès le début de l'acquisition, avec des temps caractéristiques $\tau_1 = (7 \pm 1)$ min et $\tau_2 = (41 \pm 2)$ minutes, comme le montre la Fig 5.21. En revanche, la surface spécifique des films diminue lentement, le plus souvent de manière linéaire dans le temps. Ainsi, la somme est dominée par la contribution des bords de Plateau au début du drainage, puis par le film de mousse lorsque la mousse est âgée et sèche.

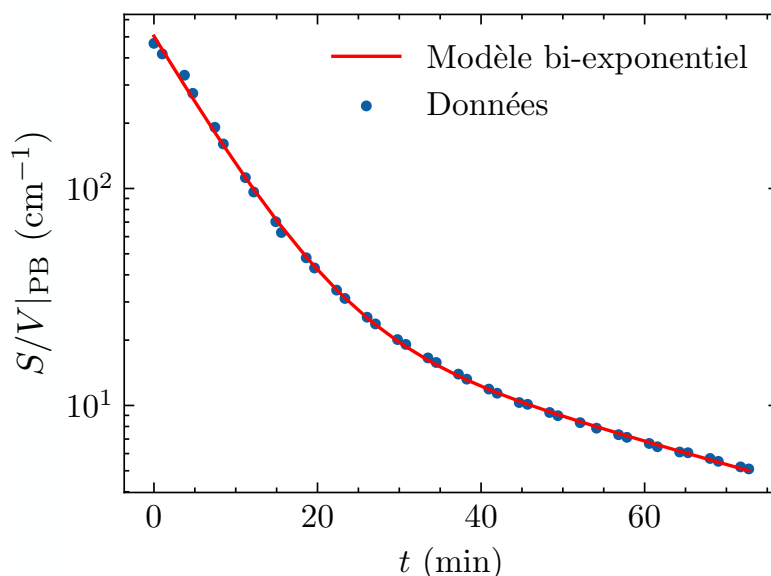


Figure 5.21 – Évolution temporelle de la surface spécifique des bords de Plateau obtenue à partir de l'analyse des données SANS (points bleus). Les données sont ajustées en utilisant un modèle bi-exponentiel représenté en rouge, avec $\tau_1 = 7$ min et $\tau_2 = 41$ min.

5.4 Analyse multi-échelle et calcul de la pression de disjonction

Dès la formation de la mousse, cette dernière est immédiatement soumise au drainage, ce qui va contribuer à sa déstabilisation. Lors de la première étape de drainage, l'eau s'écoule rapidement à travers la mousse avec un front de drainage qui se déplace vers le bas pour atteindre l'interface mousse/solution en un temps caractéristique d'environ 5-10 min. Pour des temps supérieurs à ce temps caractéristique, la structure entière de la mousse se détend

dans une phase de vieillissement dans laquelle la gravité n'est pas la seule force agissant sur le liquide. Cette phase temporelle correspond au pseudo plateau observé à partir de 10 min dans la Fig. 5.17 représentant l'évolution du volume de mousse au cours du temps. La mousse devient sèche avec une fraction liquide ϕ inférieure à 5%. Il est intéressant de noter que durant les 10 premières minutes, la polydispersité du rayon, décrite par le paramètre PI , augmente significativement pour atteindre une valeur quasi-constante d'environ 0,57. Cette deuxième phase du vieillissement de la mousse observée après 10 minutes, correspond à un processus beaucoup plus lent caractérisé par le second régime du drainage. Les bulles dans la mousse ne sont plus sphériques mais sont de plus en plus facettées. La signature de cette évolution peut être suivie par les fluctuations de l'intensité de diffusion, qui augmentent en nombre et en amplitude, et commencent à être détectables sur le détecteur 2D, comme le montre la Fig. 5.22.

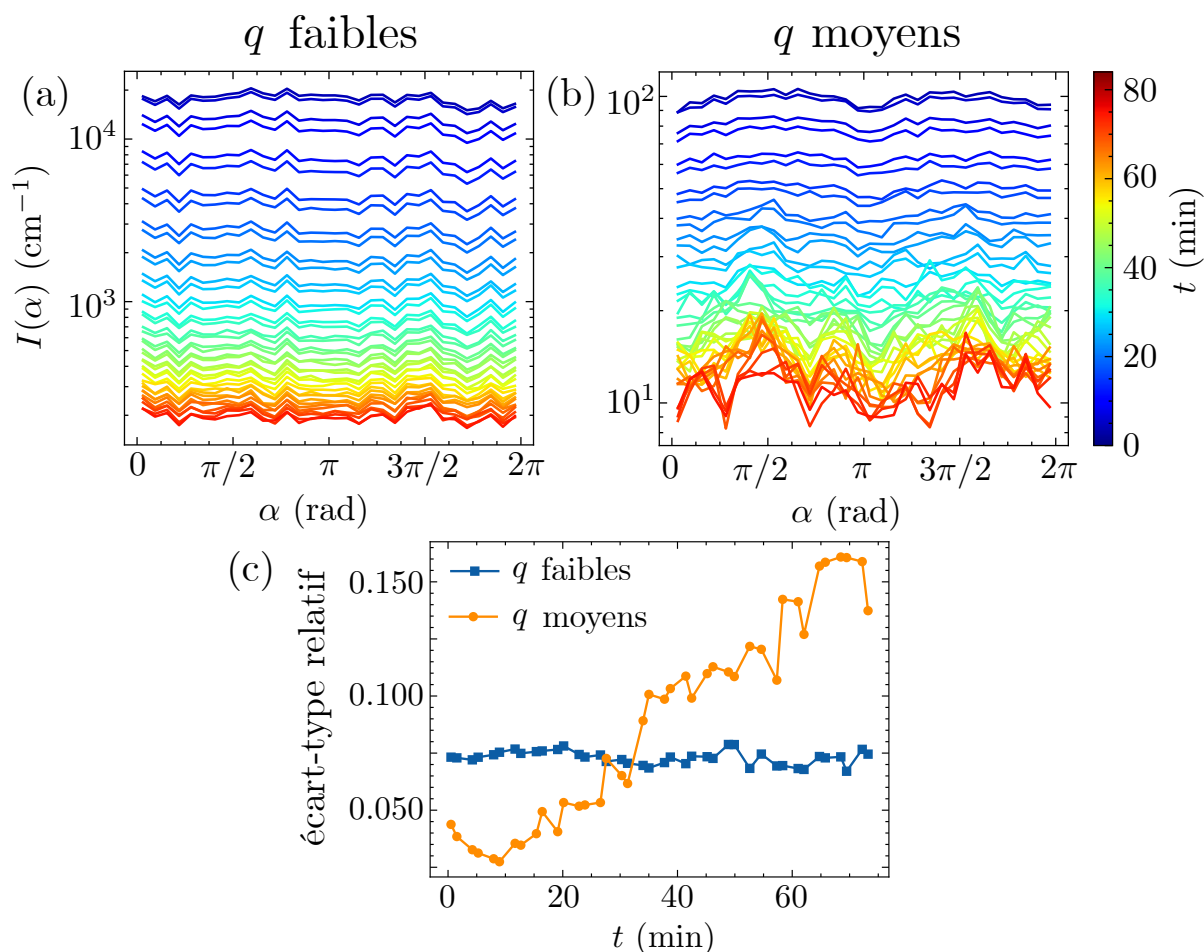


Figure 5.22 – (a) Intensité moyenne pour la région à faible q (q entre 0,002 et 0,004 \AA^{-1}) et (b) région à moyen q (q entre 0,010 et 0,015 \AA^{-1}) en fonction de l'angle azimutal α (défini sur la Fig. 3.8) et en fonction du temps. (c) Écart-type relatif de l'intensité pour la région à faible q (q entre 0,002 et 0,004 \AA^{-1}) et pour la région à q moyen (q entre 0,01 et 0,0150 \AA^{-1}).

Ces fluctuations d'intensités sont la signature des éclats (ou spikes en anglais) [111, 112] qui correspondent, pour certains vecteurs d'onde, à une intensité de diffusion particulièrement élevée. Ces éclats sont la signature des réflexions du faisceau sur les films inter-bulles. Si les films étaient plats, la réflexion par un seul film mince devrait en principe donner une

image miroir du faisceau incident sur le détecteur, soit un petit disque en tenant compte de la collimation du faisceau. En réalité, les films ne présentent pas une courbure non nulle, d'où l'élargissement du signal mesuré qui donne lieu à un "pic" sur le détecteur [120]. Ces derniers sont visibles sur les images 2D obtenues sur le détecteur de neutron (voir Fig. 5.7) dès 25 minutes et ils s'accroissent au cours du vieillissement de la mousse, en accord avec le temps mesuré pour lequel l'écart-type à q moyens dépasse celui mesuré à q faibles (voir Fig. 5.22) : cette anisotropie est la résultante de ces spikes.

Dès 20 minutes, l'évolution du rayon semble indiquer que la mousse est entrée dans le régime auto-similaire où le rayon moyen évolue selon une loi de puissance. La Fig. 5.23 montre l'évolution de R_{32}^2 en fonction du temps. Dès 20 min, $R_{32} \propto t^{1/2}$, une évolution caractéristique du régime de mûrissement intermédiaire (comme discuté section 2.1.1.3).

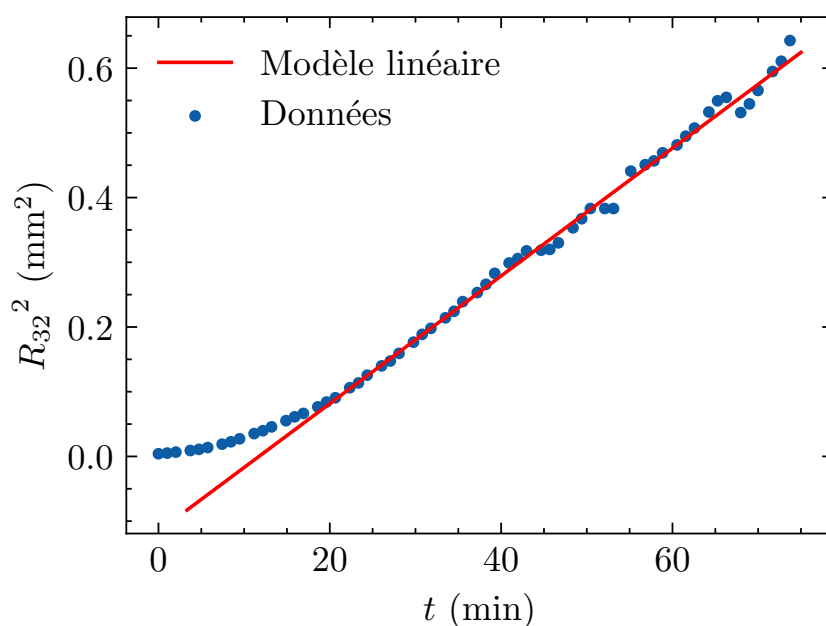


Figure 5.23 – Évolution du rayon moyen de Sauter au carré R_{32}^2 en fonction du temps. Un modèle linéaire est également tracé suggérant une évolution du rayon R_{32} en $t^{1/2}$, une évolution caractéristique du mûrissement.

La surface spécifique de la mousse diminue, principalement en raison de la diminution de la surface spécifique de la contribution des bords de Plateau, jusqu'à ce que celle des films devienne prédominante, vers 25 minutes (voir Fig. 5.20). L'épaisseur du film diminue jusqu'à une valeur quasi-constante. Cette valeur est déterminée par un équilibre entre la pression capillaire P_c et la somme de la pression de disjonction Π_d , qui empêche un amincissement supplémentaire du film et assure la résistance mécanique à la coalescence et à la pression hydrodynamique ΔP due à la succion capillaire : $P_c = \Pi_d + \Delta P$ [8]. En déterminant le rayon des bords de Plateau à partir de l'analyse d'images, de l'ordre de $r_{PB} = 27 \mu\text{m}$ à la fin de l'expérience, et avec la mesure de la tension superficielle dans ce système, égale à $\gamma = 31 \text{ mN/m}$, il est possible d'estimer la pression capillaire – définie pour une mousse sèche [2] comme $P_c = \gamma/r_{PB}$ – d'environ 1150 Pa. À ce moment, l'épaisseur du film est constante et la mousse atteint un état d'équilibre, ainsi la pression capillaire est égale à la pression de disjonction Π_d . Pour la mousse plus jeune, il est nécessaire

d'estimer la perte de pression hydrodynamique entre le centre d'un film inter-bulles et les bords de Plateau voisins pendant la succion capillaire. En notant v la vitesse typique du liquide à l'intérieur du film, entraîné par la succion capillaire, et a_{film} le rayon typique du film, comme représenté sur la Fig. 5.24.

D'après la loi de Poiseuille, la chute de pression typique à travers le film [121] est $\Delta P \approx \eta a_{\text{film}} v / h^2$. Il est possible d'estimer la vitesse v à partir du taux d'amincissement du film \dot{h} par conservation du débit massique :

$$\rho a_{\text{film}} v h \approx \rho a_{\text{film}}^2 \dot{h} \quad (5.30)$$

avec $\rho a_{\text{film}} v h$ le débit massique entraîné par l'aspiration capillaire et $\rho a_{\text{film}}^2 \dot{h}$ le débit massique pendant l'amincissement des films. Par conséquent,

$$\Delta P \approx \eta a_{\text{film}}^2 \dot{h} / h^3. \quad (5.31)$$

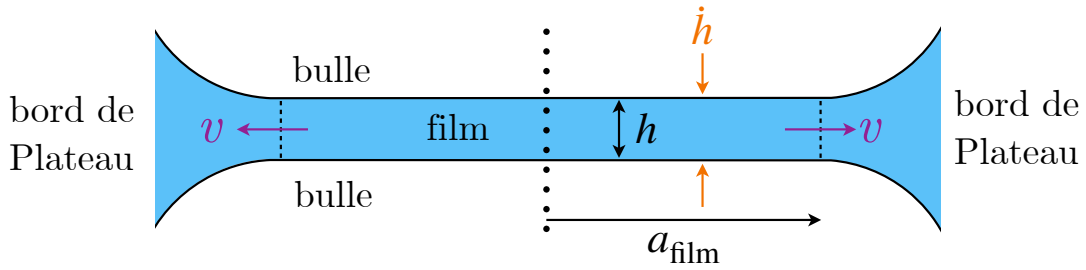


Figure 5.24 – Représentation schématique de l'amincissement du film et de la succion capillaire. v est la vitesse typique du fluide, a_{film} et h sont le rayon et l'épaisseur typiques du film, respectivement, et \dot{h} est la vitesse d'amincissement du film.

Pour obtenir une estimation numérique, nous prenons $\eta = 10^{-3}$ Pa.s, la viscosité de l'eau et $h \approx 45$ nm de la Fig. 5.20, à 27 min. Comme le rayon de la bulle varie entre 0,3 et 0,5 mm entre 20 min et 40 min, l'ordre de grandeur du rayon du film est $a_{\text{film}} \approx 4 \cdot 10^{-4}$ m. Pour estimer le taux d'amincissement, les données de la Fig. 5.20 suggèrent une variation de 10 nm sur 5 min, donc $\dot{h} \approx 3 \times 10^{-11}$ m/s. Tout combiné, nous estimons donc $\Delta P \approx 60$ Pa. Cette contribution de pression est 20 fois plus faible que la pression capillaire, ce qui nous permet de la négliger, et donc $P_c \approx \Pi_d$ même en dehors de l'équilibre.

La Fig. 5.25 présente donc l'évolution de la pression de disjonction estimée à partir de l'analyse d'image en fonction de l'épaisseur du film obtenue par l'analyse SANS simultanément. Les valeurs de pression calculées en fonction des épaisseurs de film mesurées sont du bon ordre de grandeur si on les compare à celles mesurées par TFPB pour des films de SDS en faisant varier la force ionique présentées dans les travaux de R. von Klitzing [122].

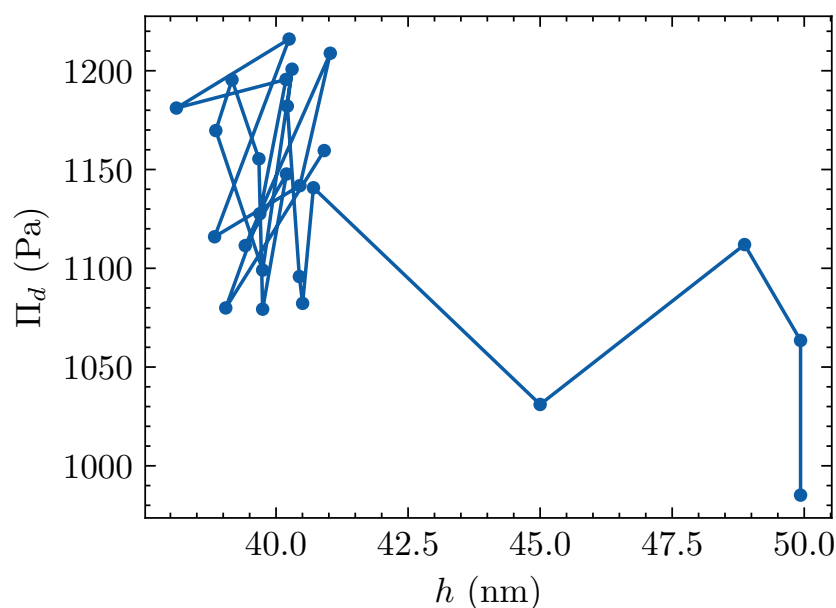


Figure 5.25 – Pression de disjonction Π_d calculée à partir des valeurs du rayon des bords du plateau en fonction de l'épaisseur du film h obtenue par analyse des données SANS. Le premier point a été mesuré à 22 minutes, et la pression et l'épaisseur de film se stabilisent à partir de 30 minutes, repéré par l'amas de points.

Deux tendances peuvent être observées sur la Fig. 5.25. Entre 22 et 30 min (les cinq premiers points), le film de mousse s'amincit tandis que la pression de disjonction – approximée à la pression capillaire car la contribution hydrodynamique est négligeable comme discuté ci-dessus – augmente. La fraction liquide estimée par analyse d'image passe de $(0,7 \pm 0,2)\%$ à $(0,3 \pm 0,1)\%$. Ainsi, les deux interfaces du film se rapprochent l'une de l'autre jusqu'à ce que le film atteigne une épaisseur d'équilibre $h \approx 40$ nm à partir de 30 min. Les films ne drainent plus et la pression d'équilibre est atteinte. Il est intéressant de noter que la vitesse d'amincissement est proche de zéro (pente de la variation de l'épaisseur en fonction du temps, voir Fig. 5.20) lorsque la contribution des films à la surface spécifique de la mousse devient plus importante que celle des bords de Plateau. La teneur en liquide de la mousse et la surface spécifique des bords de Plateau montrent une décroissance bi-exponentielle avec des temps caractéristiques similaires, ce qui soutient l'idée que le drainage de la solution a lieu principalement à travers les bords de Plateau [25, 123].

Synthèse du chapitre :

- Ce chapitre présente la méthode d'analyse utilisée pour extraire des images optiques, le rayon moyen de Sauter R_{32} (rayon unique de bulles pour une mousse hypothétique présentant la même énergie de surface totale), le rayon des bords de Plateau r_{PB} , la fraction liquide ϕ_{img} , et la surface spécifique de la mousse $S/V|_{img}$.
- Un modèle d'analyse a été développé pour étudier les courbes d'intensité de diffusion. Trois contributions sont prises en compte :
 - Les bords de Plateau sont analysés en utilisant une loi de Porod permettant d'extraire leur surface spécifique $S/V|_{PB}$;

- Les films/lamelles sont étudiés en utilisant une fonction réflectivité, qui à faibles q , est en dehors du cadre de l'approximation de Born (pour décrire la réflexion spéculaire totale); et qui à q élevés, décrit la diffusion dans le cadre de l'approximation de Born. Ce formalisme permet d'extraire une épaisseur de film inter-bulles h ainsi que la surface spécifique des films $S/V|_{\text{film}}$.
- Les micelles sont décrites avec un modèle de coeur-coquille ellipsoïdal permettant d'extraire la fraction liquide ϕ . Pour analyser cette contribution, les paramètres géométriques des micelles doivent être connus, informations obtenues via l'analyse de la solution moussante préalable.

Ce modèle est appliqué non pas à l'intensité $I(q)$ mesurée mais à $I \cdot q^4$ ce qui permet d'améliorer la procédure d'ajustement.

- Il est possible de tracer la pression de disjonction (obtenue à partir de la mesure du rayon des bords de Plateau) en fonction de l'épaisseur des films inter-bulles, permettant de représenter pour la première fois, des isothermes de pression pour une mousse liquide et à une hauteur donnée.
- Cette approche couplée à un analyseur de mousse, permet une caractérisation micro et macro-structurale, quasi complète, de la mousse.

Troisième partie

Étude de la stabilisation des mousses liquides par des ions superchaotropes

6

Introduction à la superchaotricité

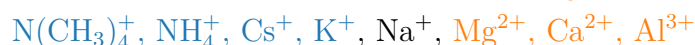
Sommaire

6.1	Série de Hofmeister	99
6.2	Ions kosmotropes et chaotropes	100
6.3	Extension aux ions superchaotropes	102
6.3.1	Famille des Polyoxometalates	103
6.3.2	Famille des Clusters de bore	104
6.3.3	Propriétés des ions superchaotropes	104

Les nano-ions, qui sont des ions de taille nanométrique, ont été largement étudiés ces dernières années en raison de leur capacité à s'adsorber ou à se lier à des systèmes chimiques électriquement neutres, tels que les molécules hôtes macrocycliques, les nanoparticules, les tensioactifs et les polymères, etc. Nous introduirons dans ce chapitre le concept de kosmotrope/chaotrope et superchaotrope.

6.1 Série de Hofmeister

En 1887, Franz Hofmeister a découvert que les sels pouvaient être classés (une série pour les anions et une pour les cations) en fonction de leurs effets spécifiques sur la solubilité de solutés tels que les protéines [124, 125] et ce indépendamment des effets purement électrostatiques. Une version étendue de la série directe de Hofmeister est présentée ci-dessous :



⇐ Interaction soluté-soluté attractive || Interaction soluté-soluté répulsive ⇒

⇐ Salting-out || Salting-in ⇒

Hofmeister a montré que l'attraction entre les protéines augmentait avec la densité de charge ionique. Ainsi, si l'on considère la série des anions, l'ion phosphate PO_4^{3-} est en effet extrêmement efficace pour induire la précipitation des protéines avec des concentrations relativement faibles, alors que l'ion thiocyanate SCN^- est relativement inefficace, car il doit être présent à des concentrations très élevées pour induire le même effet. La série des anions va donc des petits anions hautement chargés aux gros anions faiblement chargés. En revanche, les effets des cations sont moins prononcés et présentent l'ordre inverse, c'est-à-dire des gros ions faiblement chargés aux petits ions fortement chargés. Ces effets, bien qu'ils puissent être atténués ou même inversés en fonction des charges que portent les solutés (l'interaction électrostatique pouvant être prédominante) ont depuis été étendus à d'autres solutés au-delà des protéines. Ils reflètent un comportement général de modification de l'activité de l'eau.

6.2 Ions kosmotropes et chaotropes

Les ions interagissent plus ou moins fortement avec les molécules d'eau, ces dernières s'organisant pour produire un effet d'écrantage par leurs dipôles du champ électrique créé par l'ion. Cette organisation des molécules d'eau peut générer de l'ordre ou du désordre dans la structure dynamique de l'eau bulk et donc induire un coût énergétique plus ou moins important en fonction de la taille et de la charge (et son signe) de l'ion et donc de sa densité de charge. Lorsque les ions induisent de l'ordre dans les molécules d'eau environnantes, ils sont qualifiés de **kosmotropes** (du grec $\kappa\omicron\sigma\mu\omicron\varsigma$ [kosmos], signifiant "ordre"). Leur hydratation est plutôt favorable, et en augmentant leur concentration en solution, ils entrent en compétition avec l'eau d'hydratation des autres solutés présents en solution. La conséquence est un effet de déshydratation des solutés, renforçant ainsi une interaction hydrophobe et donc attractive entre les solutés. Cet effet peut entraîner leur précipitation, et est appelé **salting-out**. En revanche, les ions faiblement chargés et fortement polarisables créent du désordre dans le réseau de liaisons hydrogène entre les molécules d'eau environnantes, ils sont qualifiés de **chaotropes** (du grec $\chi\alpha\omicron\varsigma$ [chaos], signifiant "désordre"). En solution, ces ions **chaotropes** n'interagissant que faiblement avec les molécules d'eau, ce qui entraîne une pénalité entropique pour le système. Cela induit une interaction préférentielle avec les solutés ce qui augmente leur solubilité en phase aqueuse. Cet effet est appelé **salting-in**.

Seules les deux premières couches moléculaires d'eau autour de l'ion sont affectées par la présence d'un ion kosmotrope ou chaotrope, soit une distance très faible inférieure à 7 Å [126], la longueur de Bjerrum¹. Les termes **chaotrope** et **kosmotrope** décrivent ainsi davantage des **ions faiblement hydratés** et, respectivement, **fortement hydratés** par rapport à la liaison eau-eau en solution, comme représenté sur la Fig. 6.1.

1. La longueur de Bjerrum est la distance à laquelle l'énergie électrostatique de deux charges devient comparable à l'énergie thermique.

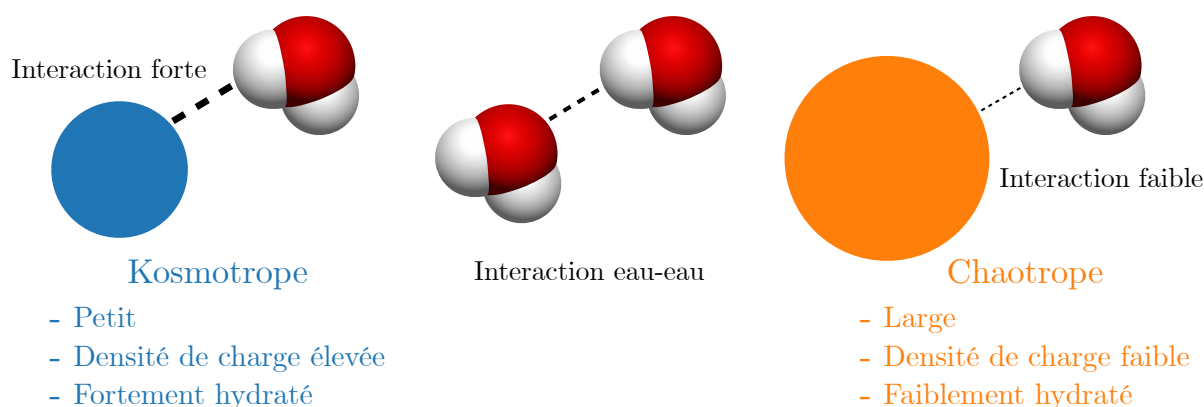


Figure 6.1 – Représentation schématique de l’interaction entre un anion kosmotrope (et respectivement un anion chaotrope) avec une molécule d’eau. Une liaison hydrogène entre deux molécules d’eau est également représentée. L’interaction entre un ion kosmotrope et une molécule d’eau est plus forte que pour un ion chaotrope, dont l’interaction avec l’eau est plus faible que celle entre deux molécules d’eau. Les ions chaotropes ont une densité de charge plus faible que les ions kosmotropes.

Ces différences d’interaction avec l’eau peuvent s’interpréter grâce à une approche thermodynamique de la solvation (ou dissolution) qui met en jeu deux types d’énergie :

- une enthalpie H de dissolution, qui traduit l’énergie thermique libérée ou absorbée lors de la création des liaisons soluté-solvant et la dissociation soluté-soluté et solvant-solvant ;
- une entropie S de dissolution, qui résulte du désordre dû à la dispersion du soluté dans le solvant, et de l’ordre créé avec la structuration du solvant (c’est-à-dire la solvation).

La variation d’énergie libre ΔG lors de la solvation, définie comme $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$, doit être minimisée pour que la solvation soit spontanée.

La solvation des ions kosmotropes se traduit par une pénalité entropique (ΔS négative lors de la solvation), en raison de la faible dynamique de l’eau dans la couche d’hydratation de l’ion comparé à l’eau en solution. Elle est également enthalpiquement coûteuse (ΔH positive) car il est nécessaire de rompre les liaisons hydrogène de la structure de l’eau afin de former des liaisons ion-dipôle entre les ions et les molécules d’eau environnantes. Cette réorganisation coûte de l’énergie, ce qui se traduit par une augmentation de l’enthalpie du système. C’est l’inverse pour les ions chaotropes ; leur solvation est entropiquement favorable (ΔS positive) en raison de la dynamique élevée de l’eau dans la couche d’hydratation de l’ion [127, 128] et bénéfique sur le plan enthalpique (ΔH négative) en raison de la formation de liaisons hydrogène supplémentaires entre les ions et les molécules d’eau environnantes, ce qui libère de l’énergie [129, 128]. On parle alors de compensation enthalpie-entropie de sorte que la variation globale de l’énergie libre $G = H - TS$ est réduite lors de la solvation d’un ion chaotrope (réaction spontanée) [127].

Il est bon de souligner que l’eau présente une affinité différente pour les cations et les anions du fait de la distribution asymétrique de charge dans la molécule d’eau. Le pouvoir de retrait d’électrons de l’oxygène dans la molécule d’eau (en raison de son électronégativité supérieure à celle de l’hydrogène) lui confère une charge partielle négative, tandis que les atomes d’hydrogène ont une charge partielle positive. Ainsi, les anions sont attirés

électrostatiquement par les charges partielles positives de l'eau, portées par les atomes d'hydrogène, tandis que les cations sont attirés par les charges partielles négatives de l'eau, portée par l'atome d'oxygène.

En phase aqueuse, les molécules d'eau entourent l'anion, formant une "coquille" hydratante autour de celui-ci, avec leurs charges partielles positives orientées vers l'anion, formant des liaisons hydrogène avec celui-ci. Les cations, quant à eux, interagissent avec l'atome d'oxygène de l'eau, et ne forment pas de liaisons hydrogène. L'interaction entre le cation et l'atome d'oxygène est moins forte que la liaison hydrogène avec les anions. Par conséquent, la couche d'hydratation autour du cation est plus labile que celle autour de l'anion. De plus, les cations sont plus petits que les anions et peuvent donc accueillir moins de molécules d'eau dans leur couche d'hydratation. Ainsi, les effets spécifiques des anions, qui sont davantage hydratés que les cations, sont plus importants que ceux des cations [130].

Au-delà d'interagir avec l'eau (fortement ou faiblement selon la nature de l'ion), il a été montré que deux ions de charges opposées interagissent spontanément s'ils ont une couche d'hydratation similaire ("like seeks like" comme mentionné dans la référence [131]), là où une paire chaotrope-kosmotrope est toujours séparée par leurs couches d'hydratation. Cela permet d'interpréter certains comportements des ions kosmotropes et chaotropes. Par exemple, en présence d'une monocouche ou de micelles de tensioactifs zwitterioniques [132], les anions kosmotropes ont tendance à déshydrater la monocouche (en raison de leur interaction forte avec l'eau), là où les anions chaotropes s'y adsorbent faiblement. De plus, il a été observé que les anions chaotropes ont ainsi la capacité à s'adsorber sur des polymères ou des surfaces neutres et hydratés. Il est possible d'interpréter ce comportement à l'aide de ce que nous venons de décrire : les interfaces telles que les micelles non ioniques sont moins polaires que l'eau (il y a donc une attraction électrostatique moins forte entre les molécules d'eau et la surface de l'espèce qu'entre les molécules d'eau entre-elles, ce qui entraîne une couche d'hydratation moins structurée). La couche d'hydratation des micelles est ainsi semblable à celles des ions chaotropes, qui peut être facilement libérée pour permettre un contact direct entre l'interface et l'espèce chaotrope [133].

6.3 Extension aux ions superchaotropes

La série directe de Hofmeister va des ions kosmotropes – petits ions, fortement hydratés avec une densité de charge importante – aux ions chaotropes, de taille plus importante, faiblement hydratés et donc caractérisés par une densité de charge faible. Cette série peut être étendue à des ions polyatomiques, de grande taille (taille nanométrique), qui présentent une densité de charge encore plus faible. Récemment, il a été montré que ces nano-ions présentent un comportement fortement chaotrope, qualifié de "superchaotrope". Tout comme leurs homologues chaotropes, l'hydratation de ces ions doit être très dynamique, et ils ont la capacité de s'adsorber fortement et de manière non spécifique sur des interfaces neutres et hydratées, même à de très faibles concentrations (μM - mM , en raison d'une constante d'adsorption élevée).

6.3.1 Famille des Polyoxometalates

La famille des polyoxométallates (POMs) est un groupe de composés inorganiques formés par la combinaison d'ions métalliques (Molybdène Mo, Tungstène W ou Vanadium V), avec des oxyanions polyatomiques (ions composés d'un atome central, généralement non métallique lié à plusieurs atomes d'oxygène), tels que les ions de phosphate, de silicate. Les POMs se caractérisent par leur structure en forme de cage, qui est constituée d'un noyau métallique central entouré d'ions oxygène formant un ensemble de structures moléculaires tridimensionnelles. Le premier POM a été synthétisé en 1826 par Berzelius ($\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$) et la première structure de Keggin a été découverte en 1933 ($\text{PW}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$). Bien qu'il soit difficile de donner un chiffre exact sur le nombre de structures différentes de POMs car de nouvelles structures sont régulièrement synthétisées et découvertes, on estime qu'il existe des milliers de structures différentes de POMs qui ont été caractérisées jusqu'à présent. Les différentes structures des POMs varient en fonction du nombre d'atomes de métaux et d'oxygène, de la géométrie et de la connectivité des atomes dans le noyau central, ainsi que des groupes fonctionnels présents dans la structure.

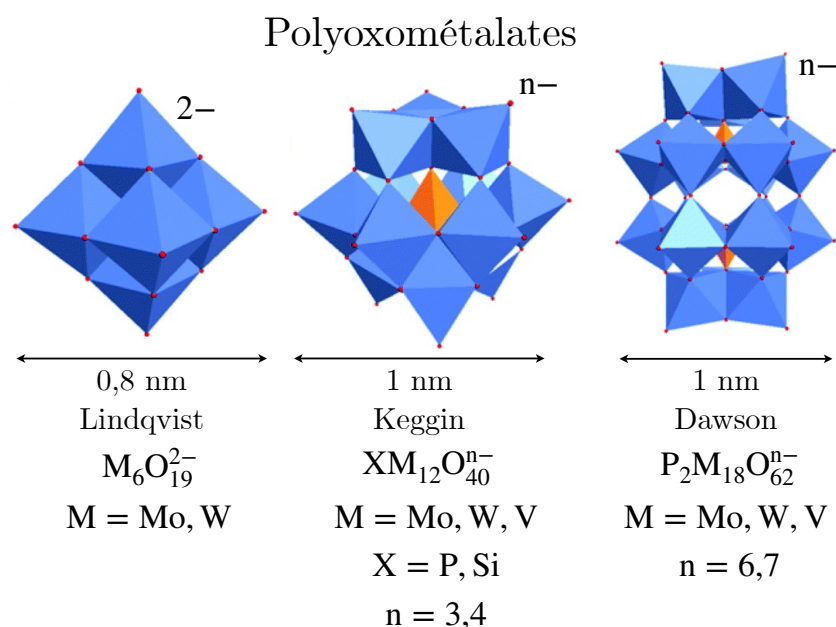


Figure 6.2 – Représentation schématique des structures de type Lindqvist, Keggin, et Dawson avec leurs tailles respectives. Figure extraite de [134].

Il existe plusieurs classifications telles que les structures lacunaires, les structures de type keplerate, les structures de type Dawson, les structures de type Keggin, les structures de type Lindqvist, etc. Certaines de ces structures sont représentées sur la Fig. 6.2. La grande variété de structures et de propriétés électroniques des POM se traduit par une grande diversité de propriétés physico-chimiques, ce qui permet leur utilisation dans de nombreux domaines différents. Par exemple, ils peuvent catalyser des réactions chimiques [135], présenter des propriétés magnétiques intéressantes pour le stockage [136] ou électrique en tant que conducteurs électroniques [135], ou encore être utilisés dans certains traitements médicaux [135]. Les POMs offrent une plateforme idéale pour la conception et la construction de matériaux supramoléculaires en raison de leur grande diversité structurale, de leur stabilité chimique et de leur solubilité dans une large gamme de solvants [137]. Il convient de noter que tous les POM ne sont pas superchaotropes, seuls ceux ayant une densité de charge inférieure à $14 q_e/\text{nm}^3$ le sont.

6.3.2 Famille des Clusters de bore

La découverte des clusters de bore remonte au début des années 1900 par Alfred Stock. Le bore, qui se situe dans la troisième période du tableau périodique, possède un noyau atomique qui contient trois couches électroniques : $1s^2 2s^2 2p^1$. La couche de valence (ou couche électronique externe) du bore contient 3 électrons, alors qu'elle peut en contenir jusqu'à 8. Cela laisse un grand nombre de places vacantes à la surface de l'atome de bore. C'est pourquoi les atomes de bore ont la capacité de se lier les uns aux autres pour former des structures en clusters, les places vacantes à la surface de chaque atome de bore pouvant être utilisées pour se lier à d'autres atomes de bore. Cette configuration électronique particulière du bore permet la formation de structures hautement symétriques [138], telles que les closo-décaborates $B_{10}X_{10}^{2-}$ et les closo-dodécaborates $B_{12}X_{12}^{2-}$ avec $X = H, F, Cl, Br$ ou I .

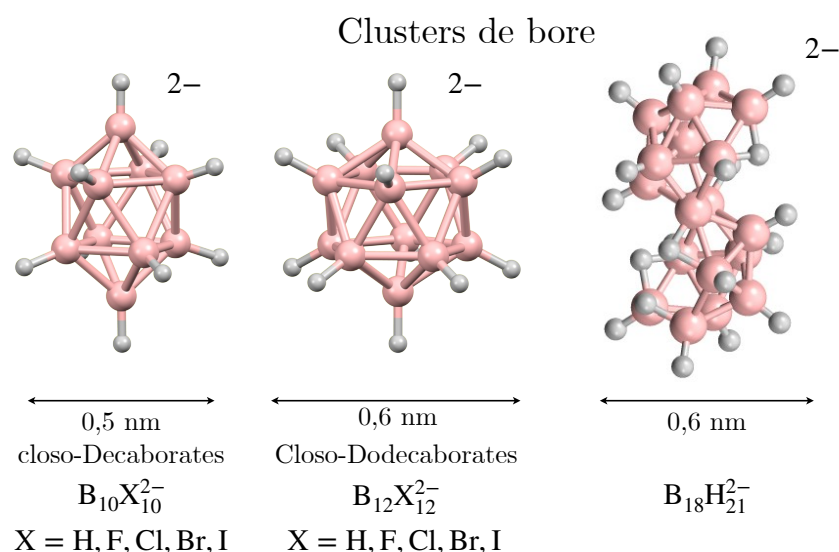


Figure 6.3 – Représentation schématique de trois clusters de bore avec les atomes de bore représentés en rose et les atomes d'hydrogène en gris. Figure adaptée de <https://en.wikipedia.org/wiki/Boranes>, les modèles moléculaires ont été réalisés par Ben Mills.

Les décaborates et dodécaborates constituent deux familles intéressantes pour étudier les propriétés physico-chimiques en solution car ils sont tous exceptionnellement stables chimiquement, inertes et portent la même charge -2 . La seule différence réside dans leur taille, ce qui affecte la densité de charge et la polarisabilité de la molécule.

En raison de leur inertie et de leur faible toxicité pour l'homme, ces clusters de bore trouvent de nombreuses applications [139] notamment en tant que support de médicaments de chimiothérapie, dans l'extraction des métaux, dans la catalyse, ou dans le stockage de l'hydrogène [140].

6.3.3 Propriétés des ions superchaotropes

Bien que chimiquement distincts, ces ions dodécaborates partagent des caractéristiques significatives avec les Keggin-POMs précédemment examinées, à savoir une taille nanométrique, une faible densité de charge et une charge délocalisée. Dans le cadre de ce travail, nous nous sommes intéressés aux polyoxométalates de type Keggin tels que $SiW_{12}O_{40}^{4-}$ (SiW) et $PW_{12}O_{40}^{3-}$ (PW) et au dodecadodécaborates tel que le dodecaiodododecaborate

$B_{12}I_{12}^{2-}$. La table 6.1 présente la densité de charge de ces nano-ions, calculée à partir du rayon ionique et de la charge totale portée par l'ion, et elle est comparée à celle d'ions plus classiques tels que F^- , Cl^- et I^- . La qualification "superchaotropes" est attribuée aux ions dont la densité de charge est inférieure à $14 q_e/nm^3$.

ION	RAYON IONIQUE (nm)	VOLUME (nm ³)	DENSITÉ DE CHARGE (q_e/nm^3)	CLASSIFICATION
F^-	0,124	0,008	111,1	kosmotrope
Cl^-	0,18	0,024	41,6	neutre
I^-	0,225	0,047	21,3	chaotrope
SCN^-	0,25	0,07	14,1	chaotrope
$B_{12}H_{12}^{2-}$	0,33	0,15	13,2	superchaotrope
SiW^{4-}	0,48	0,46	8,7	superchaotrope
PW^{3-}	0,48	0,46	6,5	superchaotrope
$B_{12}I_{12}^{2-}$	0,50	0,52	3,9	superchaotrope

Table 6.1 – Rayon ionique en solution, volume calculé pour un modèle sphérique, densité de charge et classification pour huit ions (F^- , Cl^- , I^- , SCN^- , $B_{12}H_{12}^{2-}$, $SiW_{12}O_{40}^{4-}$ (noté SiW^{4-}) et $PW_{12}O_{40}^{3-}$ (noté PW^{3-}) et $B_{12}I_{12}^{2-}$). L'ion Cl^- est considéré comme neutre, car il n'est ni kosmotrope, ni chaotrope. Les rayons ioniques en solution F^- , Cl^- et I^- sont extraits de [141], les volumes sont extraits de [128] pour le SCN^- , de [142] pour les POM (SiW^{4-} et PW^{3-}), et de [143] pour les clusters de bore ($B_{12}H_{12}^{2-}$ et $B_{12}I_{12}^{2-}$). Les POM de type Keggin (SiW , PW) sont en réalité des sphéroïdes oblongs, presque sphériques [142], que l'on approxime par des sphères pour obtenir le rayon ionique.

Lorsque la densité de charge devient très faible ($< 7 q_e/nm^3$) et donc que la répulsion électrostatique entre les ions devient faible, ces ions superchaotropes ont la capacité d'abaisser la tension de surface eau/air et même de former des auto-assemblages supramoléculaires au-delà d'une certaine concentration critique [144]. Ce n'est pas le cas du SiW , car sa charge est plus élevée (4- pour le SiW contre 3- pour le PW), ce qui entraîne des répulsions électrostatiques POM-POM plus fortes [145]. Par conséquent, le SiW ne présente pas la force d'attraction à courte portée et la capacité d'auto-agrégation correspondante. Le comportement superchaotrope est donc inversement proportionnel à la densité de charge de l'ion [146].

Les clusters de bore et polyoxométales ont donc la capacité, en solution aqueuse, d'interagir avec des entités polaires non chargées [147] et de s'adsorber fortement à des concentrations millimolaires sur ou entre les groupes de tête polaires hydratés dans des assemblages de tensioactifs non ioniques, y compris les micelles et les mousses [54], tout en déshydratant la surface sur laquelle ils s'adsorbent. L'effet chaotrope est représenté de manière très schématique sur la Fig. 6.4.

L'effet superchaotrope se distingue de l'effet hydrophobe classique, où la signature thermodynamique est une entropie favorable, là où c'est l'enthalpie qui contrôle l'effet chaotrope [148]. C'est la libération de ces molécules d'eau d'hydratation qui est la force motrice de ce mécanisme et est amplifiée avec des ions nanométriques : le gain enthalpique associé à la "récupération de la structure de l'eau" est plus important que le coût entropique lors de l'adsorption sur des entités non ioniques [142]. On parle alors d'adsorption pilotée par l'enthalpie avec une importante pénalité entropique [148].

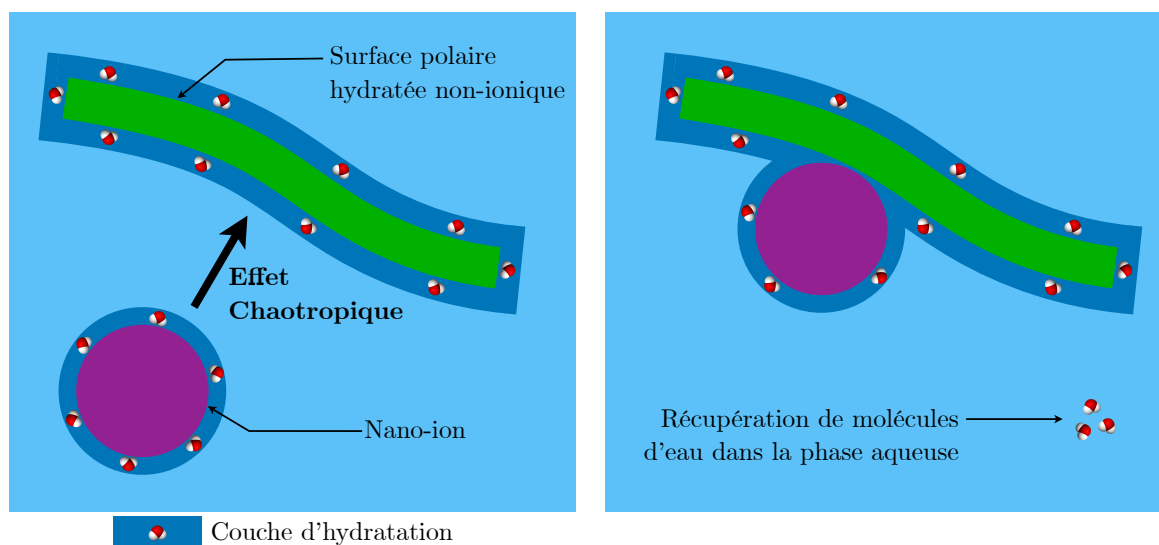


Figure 6.4 – Représentation très schématique de l’adsorption d’un ion superchaotrope (en violet) sur une interface polaire hydratée non chargée (en vert) conduisant à l’échange des molécules d’eau d’hydratation vers la phase en volume. Seules les molécules d’eau d’hydratation sont représentées dans la couche d’hydratation représentée en bleu foncé.

Récemment, les ions superchaotropes ont été utilisés dans la stabilisation des interfaces d’une mousse par adsorption sur les films stabilisés par des tensioactifs non ioniques [54]. Il est important de souligner que les nano-ions formulés avec des tensioactifs non-ioniques présentent des diagrammes de phases similaires aux formulations de ces mêmes tensioactifs non-ioniques avec des tensioactifs anioniques. Par exemple, ils peuvent induire la transition spontanée d’une phase lamellaire lyotrope gonflée vers une phase vésiculaire en augmentant la fraction de charges. Cette transition se produit lorsque les lamelles neutres acquièrent des charges par adsorption des nano-ions sur les lamelles. L’utilisation d’ions superchaotropes peut être considérée comme une alternative à l’utilisation de tensioactifs ioniques dans la formulation d’agents tensioactifs non ioniques [53].

Synthèse du chapitre :

- Les ions fortement chargés et faiblement polarisables interagissent fortement avec les molécules d’eau, et induisent de l’ordre dans les molécules d’eau environnantes, on les appelle ions kosmotropes (ions fortement hydratés). À l’inverse, les ions faiblement chargés et fortement polarisables créent du désordre dans le réseau de liaisons hydrogène entre les molécules d’eau environnantes, ils sont qualifiés d’ions chaotropes (ions faiblement hydratés).
- Cette classification peut être étendue à des ions polyatomiques, de grande taille (taille nanométrique), et donc caractérisés par une faible densité de charge. Ces nano-ions sont qualifiés d’ions superchaotropes. Ils ont des propriétés très particulières comme celle de s’adsorber sur des molécules ou assemblages supramoléculaires polaires hydratés et non chargés.
- Les Polyoxometalates et les Clusters de Bore forment deux grandes familles d’ions superchaotropes, comprenant notamment respectivement l’acide silicotungstique $\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}^{4-}$ ou le dodecaiodododecaborate $\text{B}_{12}\text{I}_{12}^{2-}$ sur lesquels nous allons nous focaliser dans la suite de ce travail.

7

Stabilisation de mousses neutres avec des charges ioniques

Sommaire

7.1 Propriétés macroscopiques des mousses liquides	108
7.1.1 Évolution du volume de mousse	108
7.1.2 Fraction liquide dans la mousse	110
7.1.3 Rayon initial des bulles	112
7.2 Propriétés de l'interface eau/air	114
7.2.1 Concentration de surface	114
7.2.2 Évolution de la tension superficielle	117
7.2.3 Évolution du module visco-élastique	118
7.3 Étude d'un film isolé	122
7.4 Caractérisation macro- et microscopique de la mousse	124
7.4.1 Étude des solutions moussantes	124
7.4.2 Épaisseur du film inter-bulles dans la mousse	125
7.4.3 Lien entre les propriétés macro- et microscopiques des mousses liquides	131

L'objectif de ce chapitre est d'étudier la stabilité de mousses formulées à partir du BrijO10, tensioactif non ionique ethoxylé, auquel des charges ioniques ont été ajoutées, soit par l'ajout d'un second tensioactif anionique, le SDS, soit par l'ajout d'ions nanométriques de faibles densités de charges, $4\text{H}^+ \text{SiW}_{12}\text{O}_{40}^{4-}$ et $2\text{Na}^+ \text{B}_{12}\text{I}_{12}^{2-}$, notés respectivement SiW et BI dans la suite de ce chapitre. Dans le premier cas, l'espèce ionique s'ancre dans le film de tensioactifs par une interaction hydrophobe, tandis que dans le deuxième cas, l'association des nano-ions avec la monocouche de tensioactif est due à l'effet superchaotrope introduit dans le chapitre 6. Ce deuxième cas a partiellement été abordé dans le cadre des travaux de thèse de Max Hohenschutz [149] en collaboration avec l'équipe de Regine von Klitzing à la

TU de Darmstadt, mais pour des systèmes tensioactifs/nano-ions riches en nano-ions (au delà du rapport stoechiométrique). Dans le cadre de cette thèse, afin de mieux comprendre les mécanismes sous-jacents de la stabilisation des mousses d'agents non-ioniques, nous avons tenté de corrélérer les observations macroscopiques et microscopiques de la mousse entre-elles, ainsi qu'avec les propriétés rhéologiques de l'interface seule et du film liquide à la même composition, en variant plus largement le rapport tensioactif non-ionique sur charge ionique vers des systèmes pauvres en charge.

7.1 Propriétés macroscopiques des mousses liquides

7.1.1 Évolution du volume de mousse

Afin de quantifier la stabilité des mousses, une première étude a été menée sur le FOAMSCAN, l'instrumentation de chez Teclis Scientific présentée dans la section 3.3.1. Cette étude consiste à mesurer simultanément l'évolution du volume de mousse et de solution au fond de la colonne en fonction du temps. Les mousses ont été fabriquées en suivant le même protocole que précédemment, en injectant 40 mL de solution au fond de la colonne et en faisant passer du diazote à travers un disque poreux de porosité 10-16 μm avec un flux de 50 mL/min. Les mousses ont été formulées à partir du tensioactif neutre BrijO10, auquel ont été ajoutés du SDS ou des nano-ions à différents rapports molaires. Pour les échantillons étudiés, la concentration de BrijO10 est fixée à 0,5 mM, une concentration 12 fois supérieure à sa CMC de 40 μM [91]. La nomenclature suivante a été utilisée en nommant les échantillons en fonction des rapports molaires [BrijO10]/[ion] dans la solution moussante. Par exemple, l'échantillon "SDS 10/1" correspond à la solution contenant 0,5 mM de BrijO10 et 0,05 mM de SDS. Attention, ce rapport n'est pas celui de la composition des films eau/air. Nous aurions pu choisir une autre nomenclature, le rapport des charges ioniques pour prendre en compte la différence de charges entre espèces ioniques utilisées. Nous avons choisi celui de la formulation.

Chaque série a été étudiée avec les rapports 25/1, 10/1 et 2,5/1. Pour les séries SDS et SiW, le rapport 1/1 a également été inclus dans l'étude. En revanche, pour la série BI, le rapport 1/1 n'a pas été étudié car la solution était trouble en raison de l'agrégation du BI à haute concentration. Par conséquent, un système plus faible en charge, de 40/1, a été étudié. Dans la suite, afin de s'assurer que les temps coïncident pour l'intégralité des données présentées dans ce chapitre, le temps initial $t = 0$ a été défini à l'arrêt de la phase de moussage.

La Fig. 7.1 présente les données obtenues sur le FOAMSCAN, en montrant l'évolution du volume de mousse et de liquide en bas de la colonne en fonction du temps. L'impact des charges ioniques y est très visible, avec un gain notable de stabilité des mousses par rapport à celle formulée avec le BrijO10 seul. Cependant, il est difficile de quantifier les différences de stabilité entre les trois espèces ioniques et les rapports molaires à partir de ces seuls graphiques. Pour ce faire, deux caractéristiques peuvent être identifiées : le temps de demi-vie $t_{1/2}$ correspondant au temps pour lequel le volume de mousse atteint $V_{\text{max}}/2$, et la vitesse de propagation du front de coalescence en haut de la colonne, notée dV/dt , déterminée au delà du plateau stationnaire correspondant à la propagation du front de drainage. Pour calculer cette vitesse volumique d'effondrement de la mousse, un modèle linéaire a été ajusté après le plateau du volume stationnaire (voir Fig. 7.1) en utilisant la méthode des moindres carrés. La Fig. 7.2 rassemble les temps de demi-vie et les vitesses d'effondrement mesurés pour chaque échantillon en fonction des rapports molaires.

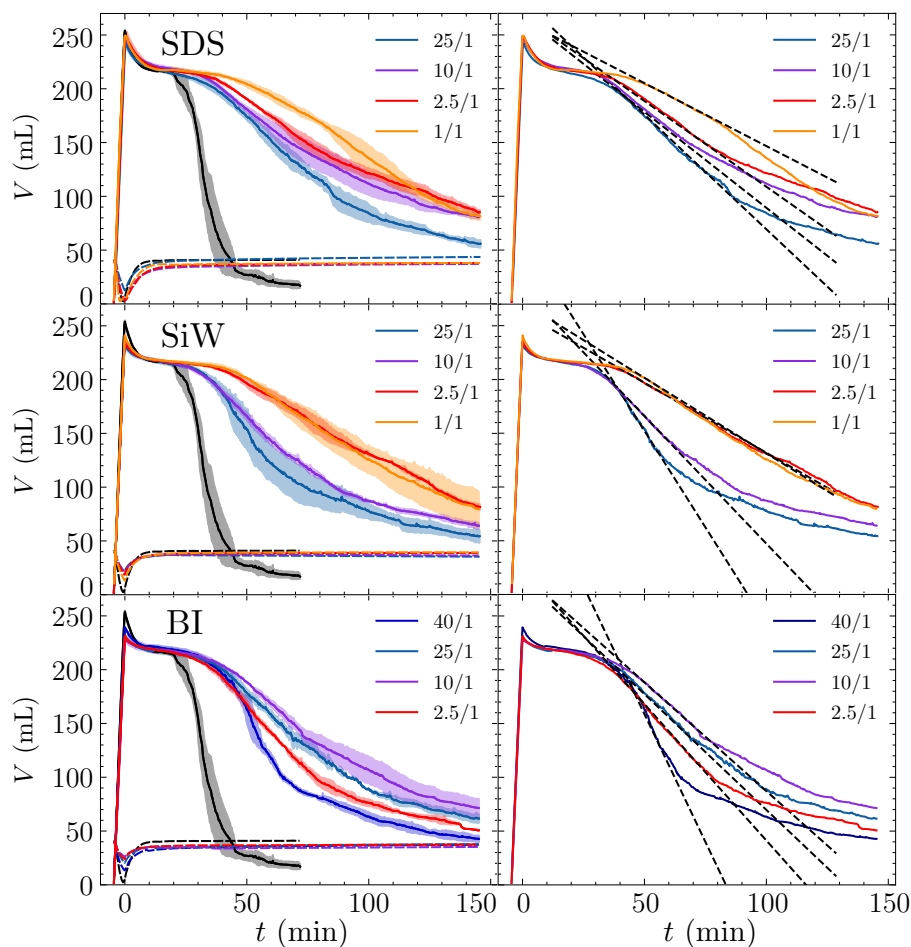


Figure 7.1 – Gauche : Évolution du volume de mousse (trait plein) et de liquide au fond de la colonne (trait pointillé) pour la série SDS (en haut), SiW (au milieu) et BI (en bas) en fonction du temps, pour différents rapports molaires [BrijO10]/[ion]. Les données obtenues pour la mousse formulée sans charges, avec 0,5 mM de BrijO10, sont représentées en couleur noire. Les barres d'erreur sont indiquées dans la région ombrée et correspondent à l'écart type obtenu à partir de trois mesures indépendantes effectuées. Droite : Évaluation de la vitesse d'effondrement dV/dt par la mesure de la pente de la décroissance du volume de mousse après le plateau du volume stationnaire.

On observe les mêmes tendances pour ces deux caractéristiques ($t_{1/2}$ ou dV/dt). Pour la série SDS, on observe un gain croissant de stabilité lorsque la quantité molaire en SDS augmente. Pour les nano-ions, cette tendance est similaire aux faibles concentration molaire (rapports 40/1 jusqu'à 10/1), avec des temps de demi vie $t_{1/2}$ ou des vitesses de propagation comparables à ceux du SDS. Cependant, le comportement s'inverse en se rapprochant du rapport stoechiométrique, cette inversion apparaissant plus tôt pour le nano-ion le plus superchaotrope (c'est le cas du BI par rapport au SiW). En effet, cette inversion se produit à un rapport de 10/1 pour le BI et de 2.5/1 pour le SiW. Il est intéressant de noter que pour une concentration en BI de 12,5 μM , l'effet sur $t_{1/2}$ ou dV/dt est déjà très significatif. Il est clair qu'à la lumière de ces premiers résultats, des concentrations en espèce ionique encore plus faibles sur les trois systèmes devraient être étudiés. Cependant dans la famille des polyoxométallates, ces espèces ne sont plus chimiquement stables à de si faibles concentrations.

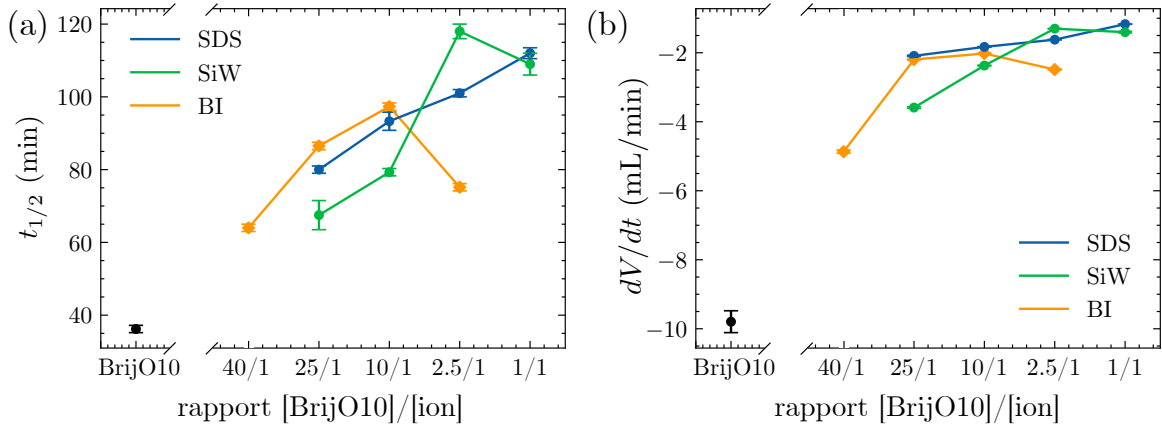


Figure 7.2 – (a) Temps de demi-vie $t_{1/2}$ (temps pour lequel le volume de mousse vaut $V_{\max}/2$) et (b) vitesse d'effondrement de la mousse dV/dt pour les différentes séries SDS (en bleu), SiW (en vert) et BI (en orange) en fonction du rapport molaire $[\text{BrijO10}]/[\text{ion}]$. La mousse formulée à partir du BrijO10 seul est représentée par les points noirs situés dans les coins gauche et bas des graphiques, séparés des autres données.

En plus de la stabilité, les données obtenues sur le FOAMSCAN nous renseignent également sur la quantité de liquide emporté dans la mousse lors de la phase de moussage. La mousse BrijO10, bien qu'elle soit la moins stable, fait partie des mousses qui emportent le plus d'eau lors de la phase de formation (volume de liquide nul à $t = 0$ min sur la Fig. 7.1), tout comme les systèmes riches en SDS. En revanche, les mousses formulées avec les nano-ions entraînent moins d'eau que les systèmes contenant uniquement des tensioactifs. Pour essayer de quantifier la capacité des différentes mousses à entraîner de la solution lors de la phase de moussage, nous allons suivre au cours du temps la fraction liquide totale de la mousse tout au long du processus de formation et de drainage de la mousse.

7.1.2 Fraction liquide dans la mousse

Plutôt que d'étudier la fraction liquide à une hauteur donnée, nous utiliserons dans la suite le paramètre $\phi_{\text{liq}}^{\text{mousse}}$, défini comme suit :

$$\phi_{\text{liq}}^{\text{mousse}}(t) = \frac{V_{\text{liquide}}^{\text{mousse}}}{V_{\text{mousse}}} = \frac{V_0 - V_{\text{liq}}}{V_{\text{mousse}}} \quad (7.1)$$

et correspondant au rapport entre le volume liquide dans la mousse $V_{\text{liquide}}^{\text{mousse}}$ et le volume de mousse total. V_0 correspond au volume initial de liquide injecté dans la colonne (qui vaut 40 mL), V_{liq} représente le volume de liquide en bas de la colonne mesuré au cours du temps et V_{mousse} est le volume de mousse, représentés respectivement par un trait en pointillés et un trait plein sur la Fig. 7.1. Une façon "originale" de représenter le cycle de vie de la mousse est de tracer le volume de mousse en fonction de ce paramètre $\phi_{\text{liq}}^{\text{mousse}}$, comme présenté sur la Fig. 7.3.

La mousse est créée à partir du point ①. Au cours de la phase de moussage, le volume de mousse augmente progressivement, tout comme la quantité d'eau emportée par la mousse, jusqu'à ce que la colonne soit entièrement remplie ou que la phase de moussage soit arrêtée, ce qui est repéré par le point ②. Ensuite, le drainage du liquide à travers la mousse est

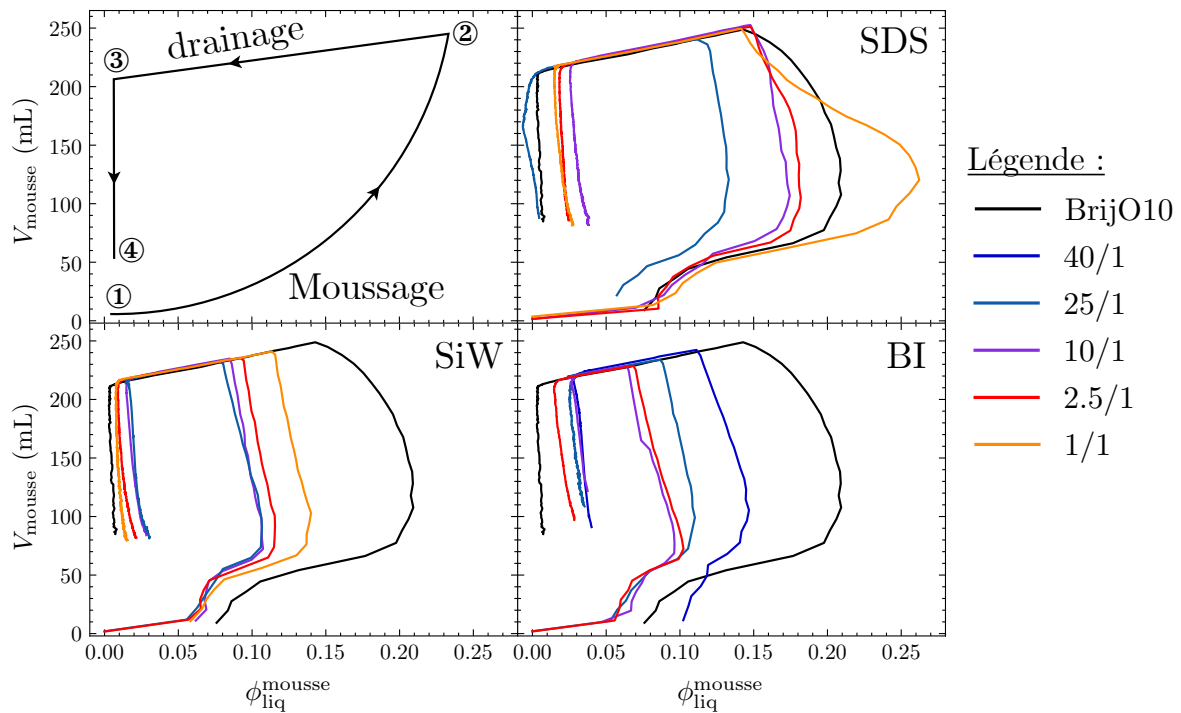


Figure 7.3 – Évolution du volume de mousse V_{mousse} en fonction de la fraction liquide dans la mousse $\phi_{\text{liq}}^{\text{mousse}}$ pour (a) la série SDS, (b) SiW et (c) BI.

responsable d'une augmentation du volume de liquide au fond de la colonne, entraînant ainsi une diminution équivalente du volume de mousse. Au point ③, la mousse commence à s'effondrer jusqu'à atteindre le point ④ qui marque la fin de l'expérience. Si la mousse était totalement détruite, ce point rejoindrait alors le point ①, où les phases gazeuses et liquides sont séparées et où la mousse est totalement détruite.

La phase du drainage débute en réalité dès la formation de la mousse, ce qui crée une compétition entre deux phénomènes : d'une part, le déplacement de la solution vers le haut, entraîné par la formation de la mousse, et d'autre part, l'écoulement du liquide vers le bas dû au drainage. Le point d'inflexion dans la représentation schématique de la Fig. 7.3 indique l'instant à partir duquel le drainage l'emporte lors du moussage.

Pour la série SDS, un équilibre est observé entre le drainage et le transport de liquide lors de la phase de moussage, ce qui se traduit par une droite quasi verticale, au maximum de $\phi_{\text{liq}}^{\text{mousse}}$: la fraction liquide dans la mousse $\phi_{\text{liq}}^{\text{mousse}}$ reste quasi constante lors de la création de la mousse. Pour le BrijO10, et les rapports SDS 1/1 et SDS 2.5/1, la fraction liquide décroît de manière non linéaire lors de la création de la mousse. Cette observation est due à un biais expérimental expliqué par la consommation quasi totale du liquide en bas de la colonne, comme on peut le voir sur la Fig. 7.1. Les systèmes BrijO10 + SDS emportent ainsi suffisamment d'eau pour ne pas assécher la mousse lors de sa formation, ce qui n'est pas le cas pour les séries avec des nano-ions. En effet, pour le SiW ou le BI, on observe une baisse linéaire de la fraction liquide lors de la phase de moussage. De plus, la fraction liquide mesurée est bien plus faible que celle obtenue pour le BrijO10 et la série SDS. Pour quantifier cette différence, le paramètre $\phi_{\text{liq,max}}^{\text{mousse}}$, qui correspond au maximum de la fraction liquide, est tracé en fonction du rapport de concentration [BrijO10]/[ion] sur la Fig. 7.4. La fraction liquide maximale $\phi_{\text{liq,max}}^{\text{mousse}}$, augmente constamment pour la série SDS. Elle double même entre le rapport molaire 25/1 et 1/1 pour la série SDS. Le comportement

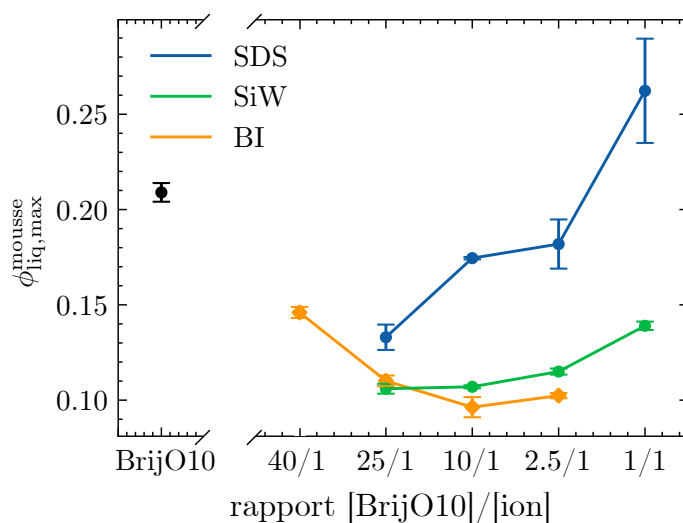


Figure 7.4 – Fraction liquide maximale $\phi_{liq,max}^{mousse}$ en fonction du rapport de concentration pour les séries SDS, SiW et BI.

pour les nano-ions est radicalement différent avec une forme harmonique et un minimum observé autour du rapport 10/1. La fraction $\phi_{liq,max}^{mousse}$ à ce rapport est deux fois plus faible pour les nano-ions (BI ou SiW qui sont très proches) que la valeur obtenue pour le BrijO10 seul. Si on extrapole ces évolutions au point 0,20 pour le Brij seul, alors il semblerait que l'ajout de charges par l'addition d'un tensioactif anionique ou d'un anion superchaotrope permette, à très faible concentration molaire en espèce chargée, de provoquer un drainage plus important lors de la formation de la mousse, conduisant ainsi à une mousse plus sèche qu'en l'absence de charges. Cependant, à mesure que l'on se rapproche de la stœchiométrie, le phénomène s'inverse avec un drainage compensant de moins en moins l'entraînement de la solution dans la mousse. Cette inversion, toujours basée sur une extrapolation, apparaîtrait alors pour un système pauvre en SDS puis plus élevé pour le SiW et enfin pour un rapport autour de 10/1 pour le BI. Une étude pour des systèmes davantage pauvres en charges serait alors nécessaire pour confirmer ou infirmer cette supposition.

Nous savons déjà que l'adsorption des nano-ions sur des surfaces polaires, par effet superchaotrope, est lié à une déhydratation de l'interface et pourrait expliquer ces différences. Cependant, si l'addition de SDS provoque également la formation d'une mousse plus sèche, il faut alors examiner le modèle de drainage et l'interaction du fluide avec les interfaces. Néanmoins, la quantité d'eau emportée dans la mousse devait être directement reliée à la quantité d'air piégée dans la mousse, d'où l'étude dans la suite de l'évolution du rayon initial des bulles lors de la phase de moussage en fonction des rapport molaires.

7.1.3 Rayon initial des bulles

Pour calculer le rayon initial des bulles, les prises d'images ont été effectuées sur le prisme n°2, à la fois en laboratoire (présentées ici) et sur le dispositif multi-échelle (qui sera discuté ultérieurement). Nous étudions ici l'évolution du rayon initial, mesurée pendant la phase de moussage. Pour ce faire, les images sont corrigées et binarisées en utilisant la méthode présentée dans la section 5.2.1, afin d'extraire le rayon moyen de Sauter R_{32} . Étant donné que les expériences ont été répétées à trois reprises, il est possible d'obtenir une incertitude sur la mesure du rayon, comme représenté sur la Fig. 7.5.

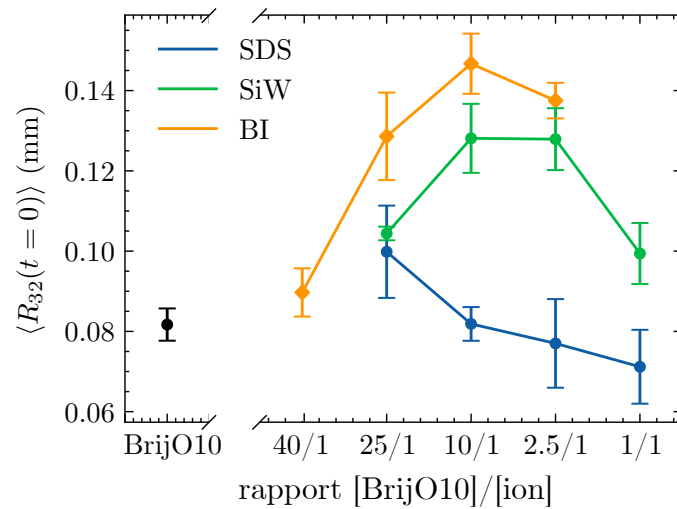


Figure 7.5 – Évolution du rayon moyen de Sauter en fonction du rapport de concentration $[\text{BrijO10}]/[\text{ion}]$, mesuré à la fin de la phase de moussage au niveau du prisme 2 de la colonne.

Le rayon initial des bulles est plus élevé pour la série BI que pour les séries SiW et SDS, à l'exception du rapport le plus faible 40/1, où la concentration de BI est très faible $[\text{BI}] = 0,0125 \text{ mM}$. De plus, on observe un maximum dans les données des nano-ions, tandis qu'il n'y en a pas dans les données du SDS. Cela peut s'expliquer par le fait que ce dernier est translaté vers les rapports faibles en concentration de l'espèce chargée (de la même manière que pour le minimum de $\phi_{\text{liq,max}}^{\text{mousse}}$), ce qui est suggéré par le rayon de la mousse formulée à partir du BrijO10 seul, qui est plus faible que celui mesuré pour l'échantillon SDS 25/1. On peut également remarquer que l'allure des courbes semble être l'opposée de celle mesurée pour la fraction liquide maximale, comme illustré dans la Figure 7.4. Pour vérifier cette observation, $\phi_{\text{liq,max}}^{\text{mousse}}$ a été tracée en fonction de l'inverse du rayon initial, comme représenté sur la Fig. 7.6.

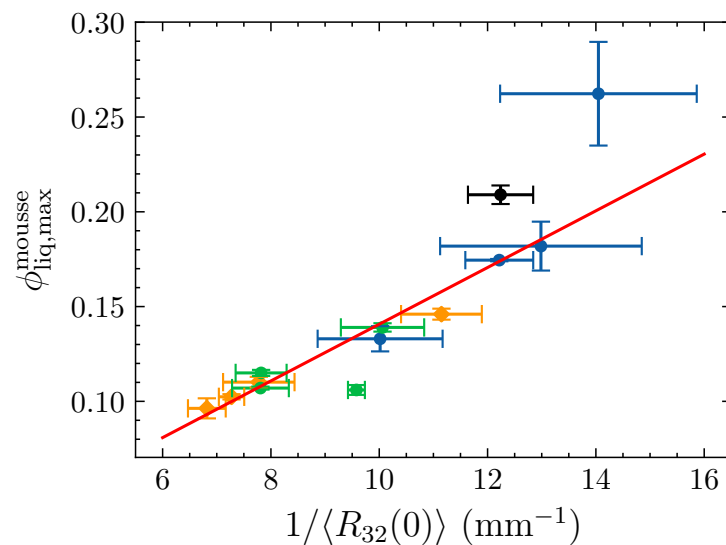


Figure 7.6 – $\phi_{\text{liq,max}}^{\text{mousse}}$ en fonction de l'inverse du rayon moyen initial de Sauter $1/R_{32}(t=0)$. Une droite obtenue par un ajustement linéaire est tracée en rouge.

L'évolution de la fraction liquide maximale semble en effet être corrélée avec l'inverse du rayon initial, comme le montre la Fig. 7.6, où les données semblent suivre un modèle affine. Deux points s'éloignent légèrement de ce modèle, le BrijO10 et le SDS 1/1, qui sont les deux échantillons pour lesquels la solution est rapidement consommée en bas de la colonne. Cela peut entraîner une surestimation du rayon des bulles au niveau du prisme 2. En effet, les bulles étudiées au niveau du prisme 2 ont été stabilisées au fond de la colonne quelques dizaines de secondes avant la fin du moussage. En raison de la quantité plus faible de solution, les bulles ont été en contact moins longtemps avec la solution, ce qui a conduit à la formation de bulles de plus grande taille. Sans ce biais expérimental, les bulles devraient être plus petites, et l'inverse du rayon serait alors plus grand que celui qui a été mesuré. Cela se traduirait sur la Fig. 7.6 par un déplacement de ces points vers des valeurs plus élevées de $1/\langle R_{32} \rangle(0)$, se rapprochant ainsi du modèle linéaire.

Nous venons d'étudier les propriétés macroscopiques des mousses en nous focalisant ici sur la phase de moussage. Nous avons observé des différences importantes concernant le rayon initial et la quantité d'eau emportée dans la mousse. Pour approfondir notre compréhension des phénomènes interfaciaux et de leur rôle pendant la phase de formation de la mousse, nous examinerons dans la suite les propriétés de l'interface. En effet, ces dernières jouent un rôle majeur lors de la phase de moussage, en raison de la création d'une quantité très importante d'interfaces [92, 150]. Nous utiliserons un ellipsomètre et d'un tensiomètre à goutte pour sonder l'interface, ce qui nous permettra notamment de quantifier les dynamiques d'adsorption pour les différents échantillons.

7.2 Propriétés de l'interface eau/air

7.2.1 Concentration de surface

L'interface est tout d'abord étudiée à l'aide d'un ellipsomètre, une technique présentée dans la section 3.1.2. Deux signaux, x et y (définis dans l'éq. 3.12 et correspondant à une quantification du changement de polarisation de la lumière lors de sa réflexion sur une interface), sont mesurés en fonction de l'angle θ formé entre la normale à l'interface et le LASER. La Fig. 7.7 montre l'évolution de x et y en fonction de θ pour différentes concentrations de BrijO10, au-dessus et en dessous de sa CMC.

Pour extraire l'épaisseur de la monocouche de BrijO10, un modèle optique à couches multiples a été utilisé. Ce modèle est présenté dans la section C et est appliqué ici en considérant trois couches : la couche d'air d'épaisseur infinie, la couche de BrijO10 d'épaisseur d inconnue et celle de l'eau d'épaisseur infinie. L'ajustement, représenté par un trait plein sur la Fig. 7.7, permet d'extraire l'épaisseur d de la monocouche en fonction de la concentration en BrijO10, ce qui permet de quantifier la concentration de surface Γ en utilisant l'équation 3.13, qui est rappelée ci-dessous [78] :

$$\Gamma = \frac{d(n_{\text{BrijO10}} - n_{\text{eau}})}{M \frac{dn}{dc}} \quad (7.2)$$

Cela nécessite la mesure préalable de l'incrément d'indice optique dn/dc , qui est mesuré expérimentalement à l'aide d'un réfractomètre différentiel (de SLS-Systemtechnik). Pour ce faire, l'indice optique est mesuré et tracé en fonction des concentrations en soluté (dans

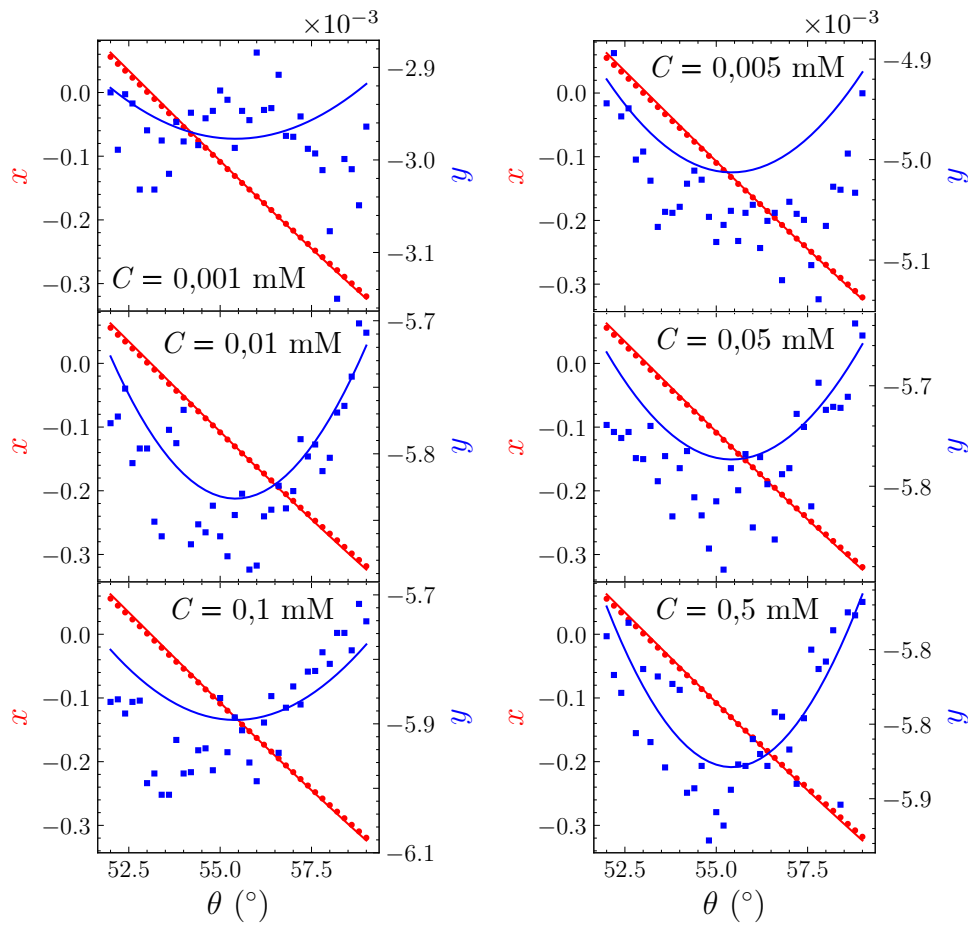


Figure 7.7 – Signaux x et y mesurés lors de l'étude d'une interface eau/air en présence de BrijO10 à l'aide d'un ellipsomètre en fonction de l'angle θ formé entre la normale à l'interface et le LASER. Les données expérimentales sont représentées par les points (rouges, axe gauche pour le signal x et bleus, axe droit pour le signal y), et les lignes en trait plein correspondent à l'ajustement des données à l'aide du modèle optique présenté dans l'annexe C. Les concentrations molaires du [BrijO10] sont indiquées sur chaque graphe.

ce cas, en BrijO10), permettant d'extraire l'incrément d'indice optique en utilisant une relation affine. La valeur obtenue est $dn/dc = (0,19 \pm 0,02)$ mL/g pour le BrijO10. Cela correspond à un indice optique n_{BrijO10} de 1,53, obtenu en assimilant la concentration du BrijO10 à sa densité (1,05 g/mL). La concentration de surface Γ obtenue est représentée sur la Fig. 7.8a en fonction de la concentration en BrijO10 dans la solution.

Les données sont analysées en utilisant un modèle de Langmuir, qui décrit l'équilibre entre les molécules adsorbées sur une surface et les molécules en phase libre dans la solution :



La concentration de surface Γ est exprimée par l'équation suivante [151] :

$$\Gamma = \Gamma_{\max} \frac{Kc}{1 + Kc} \quad (7.4)$$

avec K la constante d'adsorption, c la concentration dans la solution et Γ_{\max} la concentration de surface maximale, lorsque tous les sites d'adsorption sur l'interface sont occupés.

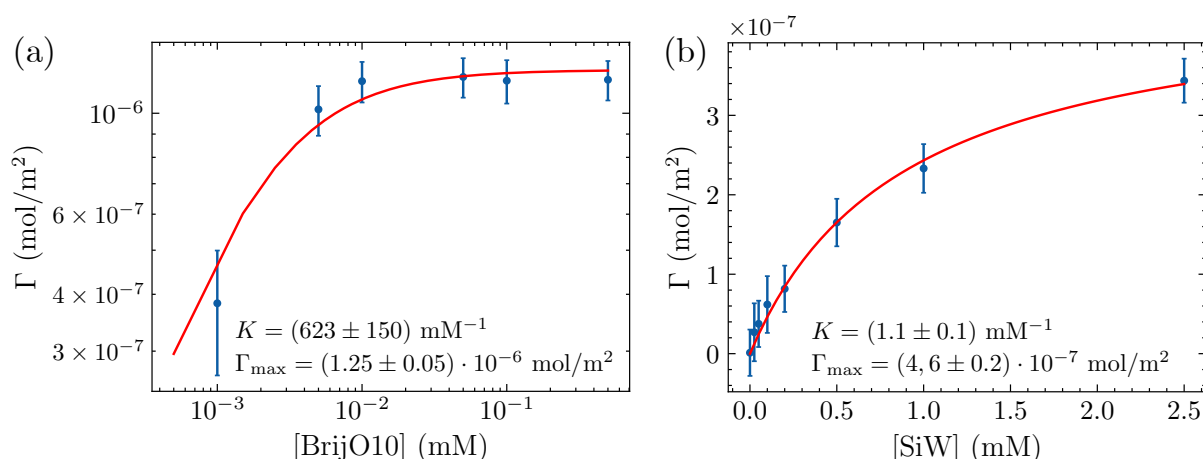


Figure 7.8 – (a) Concentration de surface Γ estimée par ellipsométrie en fonction de la concentration molaire en BrijO10 dans la solution. (b) Concentration de surface pour les solutions BrijO10 + SiW, en faisant varier uniquement la concentration en SiW, la concentration de BrijO10 étant maintenue à 0,5 mM. Les données, représentées par des points bleus, sont analysées avec un modèle de Langmuir, tracé en rouge.

On en déduit alors que pour une interface de BrijO10, $\Gamma_{\text{max}} = (1,23 \pm 0,04) \cdot 10^{-6} \text{ mol m}^{-2}$, ce qui correspond à un nombre de molécules par \AA^2 de $\Gamma_{\text{max}} = (7,40 \pm 0,24) \cdot 10^{-3} \text{ molécules/\AA}^2$, soit une surface par molécules de $(135 \pm 5) \text{ \AA}^2/\text{molécules}$. À 25°C, pour le BrijO10, la valeur attendue vaut $\Gamma_{\text{max,tab}} = 2,32 \cdot 10^{-6} \text{ mol m}^{-2}$ [152], soit une surface par molécules de 72 \AA^2 , une valeur deux fois plus faible que celle mesurée expérimentalement. L'ellipsométrie est une technique très sensible à l'indice optique des différents composants ce qui peut être une source d'erreur et expliquer les différences observées.

La même méthode est appliquée au système BrijO10 + SiW en fixant la concentration de BrijO10 à 0,5 mM et en faisant varier celle du SiW. Les signaux x et y sont alors analysés en considérant une quadri-couche : la couche d'air d'épaisseur infinie, la couche de BrijO10 dont l'épaisseur est maintenant connue grâce au travail précédent, la couche de SiW d'épaisseur inconnue et celle de l'eau d'épaisseur infinie. Il est ainsi possible d'extraire de la même manière l'épaisseur de la couche de SiW pour chaque concentration afin de remonter à Γ . L'incrément d'indice optique dn/dc pour le SiW est obtenu expérimentalement avec des solutions eau + SiW et vaut $dn/dc = (0,11 \pm 0,01) \text{ mL/g}$, permettant d'obtenir un indice optique du SiW de $n_{\text{SiW}} = 1,57$ (densité de 2,1 g/mL). La concentration de surface Γ est représentée sur la Fig. 7.8b en fonction de la concentration en SiW dans la solution. Bien que des charges soient maintenant présentes, les données semblent également suivre un modèle d'adsorption de Langmuir (voir Fig. 7.7b). Une étude récente sur des micelles de C_8E_4 (tensioactif non-ionique) avec du SiW montre que ni le modèle de la sphère dure ni celui intégrant une répulsion électrostatique ne permettent de décrire l'adsorption du SiW sur les micelles, qui est bien décrite par un modèle d'adsorption de Langmuir [153]. Ces nouveaux résultats sont ainsi en accord avec les résultats de [153], où les ions SiW adsorbés sur la monocouche de BrijO10 semblent ne pas interagir pas entre eux. Le rapport entre les concentrations de surface maximale ($\Gamma_{\text{max,BrijO10}} \simeq 3\Gamma_{\text{max,SiW}}$) indique que trois à six molécules de BrijO10 (en utilisant la valeur tabulée) créent un site d'adsorption pour les ions SiW.

Cette étude a également été réalisée pour la série SDS et BI. Pour la série SDS, l'épaisseur de la couche augmente avec la concentration en SDS avant de diminuer en raison du remplacement progressif du BrijO10 par le SDS. Par conséquent, il n'est pas possible d'extraire une épaisseur de couche et une concentration de surface. Pour la série BI, du fait de son agrégation à haute concentration, la plage de données accessible n'est pas suffisante pour décrire les données avec un modèle de Langmuir. Ainsi, une autre technique sera utilisée dans la suite pour sonder l'interface, à savoir l'utilisation d'un tensiomètre à goutte, qui permettra notamment de suivre la tension superficielle. Les résultats obtenus avec l'ellipsométrie seront cependant utiles dans la suite de l'étude, notamment pour estimer le coefficient de diffusion du tensioactif du volume vers l'interface afin de stabiliser celle-ci.

7.2.2 Évolution de la tension superficielle

L'interface est, dans un second temps, sondée à l'aide de l'instrument de mesure TRACKER, un tensiomètre à goutte produit par Teclis Scientific. La tension superficielle γ est mesurée pour des bulles d'air de volume $V = 5 \mu\text{L}$, immergées dans la solution liquide. L'évolution de la tension superficielle est obtenue par analyse d'images en utilisant la méthode décrite dans la section 3.1.1.1 pendant 10 minutes comme représenté sur la Fig. 7.9. La tension superficielle d'équilibre est similaire pour tous les systèmes, avec $\gamma_{\text{eq}} \simeq 31 \text{ mN m}^{-1}$. En revanche, la cinétique de la tension superficielle est différente pour chacun des systèmes : elle semble moins rapide pour les échantillons avec des charges ioniques. Le SDS ou les nano-ions semblent ainsi ralentir la dynamique d'adsorption à l'interface. En utilisant un modèle d'échange par diffusion des tensioactifs entre l'interface et le volume, la tension superficielle peut être exprimée comme suit [154] :

$$\gamma(t) = \gamma_{\text{eq}} + \frac{\Gamma^2 RT}{C_0} \sqrt{\frac{1}{\pi Dt}} \quad (7.5)$$

avec Γ la concentration de surface, D le coefficient de diffusion, R la constante des gaz parfaits, et C_0 la concentration en volume. Cette équation, valide dans la région des temps élevés, repose sur l'hypothèse que la variation de la tension interfaciale lors de l'adsorption de l'agent de surface est contrôlée par la diffusion et que cette adsorption peut être décrite par l'isotherme de Langmuir (équation 7.4). Ce modèle a été appliqué à l'échantillon BrijO10 seul, comme illustré dans la Figure 7.10, en connaissant Γ et C_0 . Lorsque plusieurs espèces sont présentes en solution, l'utilisation de cette formule est plus délicate.

Le coefficient de diffusion obtenu vaut $D = 1,16 \cdot 10^{-6} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ soit $1,16 \cdot 10^{12} \text{ nm}^2 \text{ s}^{-1}$, dont dépend directement la pulsation propre ω_0 d'adsorption du tensioactif par diffusion, définie dans la section 3.1.1.2 [73] :

$$\omega_0 = \frac{2\pi}{\tau_0} = \frac{D}{2} \left(\frac{dc}{d\Gamma} \right)^2 = \frac{D(1 + Kc)^2}{2 K\Gamma_{\text{max}}} \quad (7.6)$$

La pulsation propre vaut alors $\omega_0 \simeq 1,81 \text{ rad s}^{-1}$, ce qui correspond à un temps caractéristique d'adsorption $\tau_0 \simeq 3,5 \text{ s}$. La dynamique d'adsorption du BrijO10 est relativement rapide, et il est raisonnable de penser que celle des échantillons contenant du SDS ou des nano-ions sera plus longue en raison de la cinétique plus lente de la tension superficielle (voir Fig. 7.9). Pour quantifier la dynamique d'adsorption pour tous les échantillons, il est nécessaire de réaliser une étude rhéologique des bulles en effectuant des séries d'oscillations du volume des bulles pour différentes fréquences.

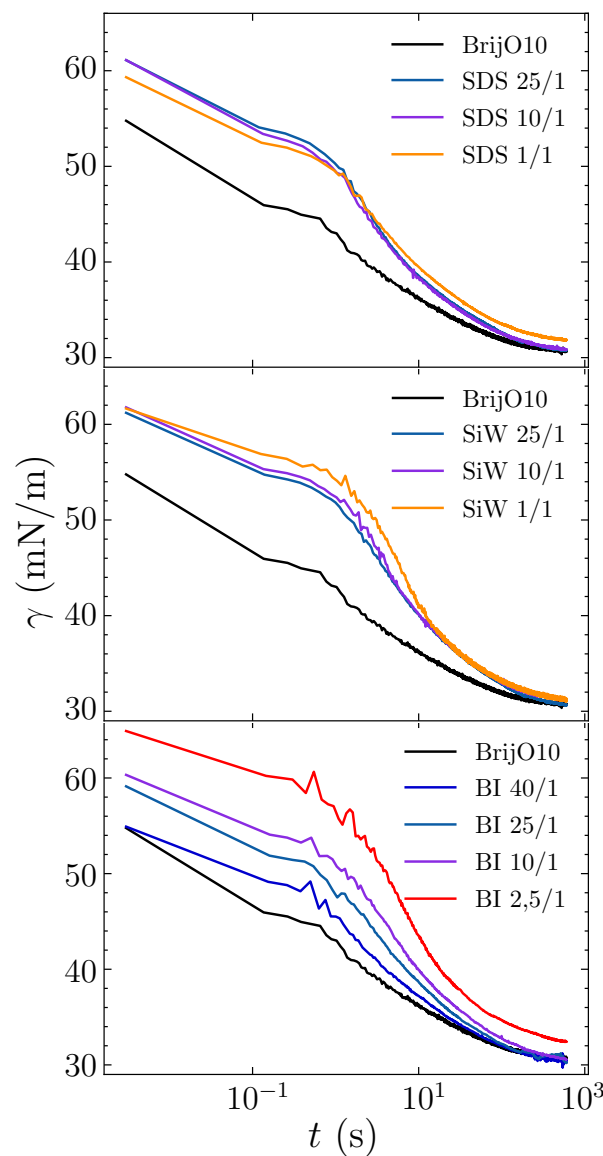


Figure 7.9 – Évolution temporelle de la tension superficielle mesurée sur le TRACKER pour (a) la série SDS, (b) SiW et (c) BI.

7.2.3 Évolution du module visco-élastique

Le module visco-élastique E est défini comme le rapport entre le changement de tension superficielle γ et le changement de surface A sous l'effet de la déformation par dilatation (voir éq. 1.9, rappelée ci-dessous) :

$$E = \frac{d\gamma}{d \ln \mathcal{A}} \quad (7.7)$$

Ce dernier a été mesuré à 25 °C à l'aide du TRACKER chez Teclis Scientific. Pour cela, une bulle d'air de 5 μL a été créée et soumise à une variation sinusoïdale de volume en injectant/récupérant 0,5 μL d'air, avec une fréquence variant de 0,01 à 1 Hz. L'amplitude de 0,5 μL permet de rester dans le régime linéaire, correspondant à une déformation de 10% en volume. Cette mesure a été effectuée après une période d'attente de 10 minutes

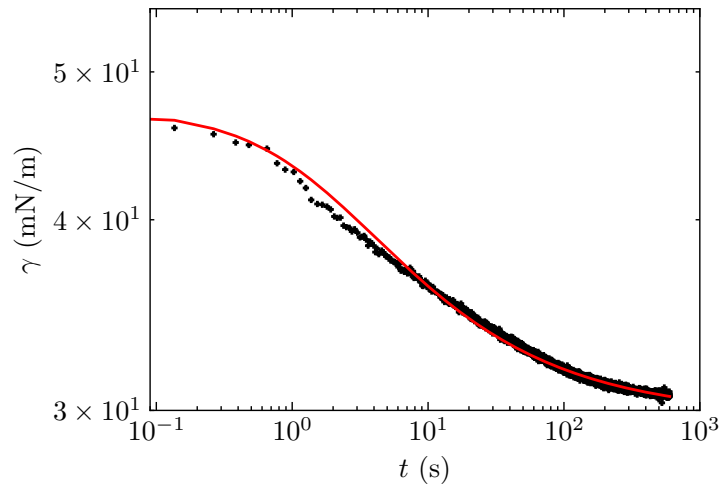


Figure 7.10 – Évolution temporelle de la tension superficielle mesurée pour une bulle d'air immergés dans une solution aqueuse contenant 0,5 mM de BrijO10 (points noirs) et ajustée (courbe rouge) en utilisant l'équation 7.5 pour la concentration $[\text{BrijO10}] = 0,5\text{mM}$.

pour atteindre la tension superficielle d'équilibre. Les résultats sont présentés sous forme de courbes, qui décomposent le module visco-élastique en sa partie réelle $\Re(E)$ et sa partie imaginaire $\Im(E)$. Les courbes correspondantes pour les différents échantillons étudiés sont représentées respectivement en bleu et en orange sur la Fig. 7.11.

Pour extraire les temps caractéristiques d'adsorption, deux modèles d'analyse sont utilisés : le modèle LVDT (échange de tensioactifs entre l'interface et le volume par diffusion) et M+LVDT (échange par diffusion en franchissant une barrière énergétique lors de l'adsorption), comme expliqué en détail dans la section 3.1.1.2. Si les données mesurées pour le BrijO10 seul et toute la série SDS semblent être bien décrites par le modèle purement diffusif LVDT, ce n'est pas le cas pour les échantillons riches en nano-ions. En effet, à partir du rapport molaire 10/1, pour le BI et le SiW, l'écart entre les données et le modèle LVDT devient de plus en plus important, suggérant l'apparition d'une barrière énergétique pour décrire l'échange d'agent de surface entre le volume et l'interface.

La Fig. 7.12 présente les paramètres d'ajustement du modèle M+LVDT : E_0 est la valeur limite du module élastique obtenue à des fréquences élevées où les phénomènes de relaxation n'ont aucun effet, $\tau_0 = 2\pi/\omega_0$ correspond au temps caractéristique d'adsorption via un processus de diffusion et $\tau_1 = 2\pi/\omega_1$ au temps caractéristique d'adsorption via un processus de franchissement de barrière énergétique. Les échantillons pour lesquels le modèle LVDT peut être utilisé, présentent un temps d'adsorption $\tau_1 \ll \tau_0$ (voir Fig. 3.4), ce qui permet de négliger τ_1 , car l'adsorption est principalement limitée par la diffusion du tensioactif du volume vers l'interface. Nous allons d'abord nous concentrer sur l'étude de ces temps caractéristiques.

La dynamique d'adsorption du BrijO10 est la plus rapide, avec $\tau_{0,\text{BrijO10}} \simeq (5,5 \pm 0,9)$ s et $\tau_{1,\text{BrijO10}} \simeq (30 \pm 10)$ s, ce qui pourrait expliquer la taille initiale des bulles la plus faible lors de la phase de moussage. Le temps $\tau_{0,\text{BrijO10}}$ est d'ailleurs très proche de la valeur obtenue par l'analyse de la tension superficielle dans la section précédente.

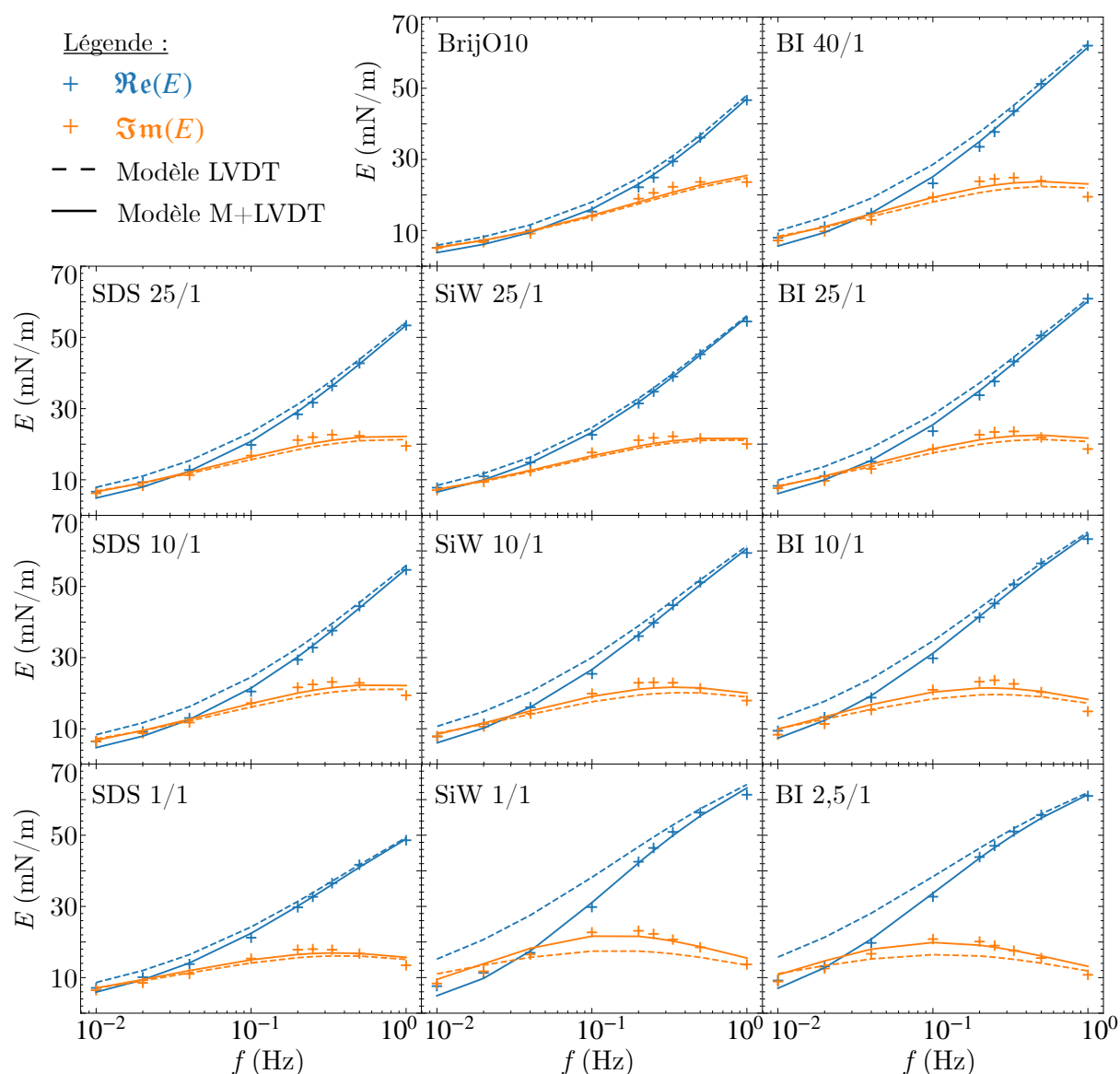


Figure 7.11 – Étude fréquentielle des parties réelle (en bleu) et imaginaire (en orange) du module viscoélastique E . Les données présentées correspondent aux séries SDS (à gauche), SiW (au milieu) et BI (à droite), avec le BrijO10 seul comme référence (en haut au centre). L'analyse des données a été réalisée en utilisant le modèle LVDT (ligne en pointillé) et le modèle M+LVDT (ligne continue).

La série SDS présente également une dynamique rapide, avec un temps caractéristique $\tau_{0,SDS}$ faible (processus d'échange par diffusion rapide), qui est bien plus petit que le temps caractéristique lié à la barrière énergétique : $\tau_{1,SDS} \simeq 10 \tau_{0,SDS}$. Cela suggère que l'échange entre le volume et l'interface est principalement gouverné par la diffusion de tensioactifs du volume vers l'interface, en accord avec les ajustements montrés sur la Fig. 7.11. De plus, la série SDS présente également un rayon initial de bulles relativement petit lors de la phase de moussage, similaire à celui du système BrijO10, ce qui peut être relié à cette adsorption rapide.

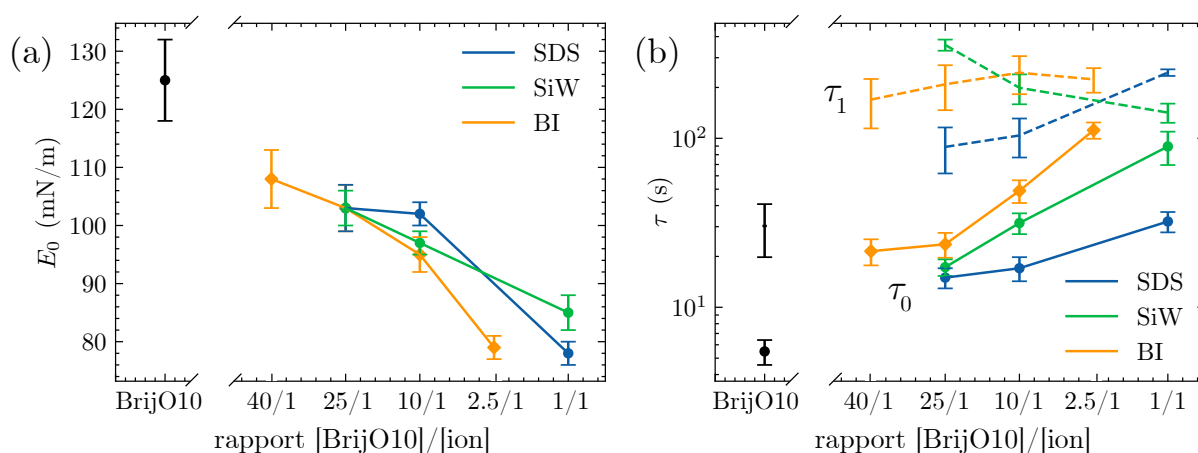


Figure 7.12 – (a) Module viscoélastique à haute fréquence E_0 et (b) les temps caractéristiques d'adsorption τ_0 et τ_1 pour les différentes séries SDS (bleu), SiW (vert) et BI (orange) en fonction du rapport en concentration [BrijO10]/[ion]. Le temps caractéristique lié à un échange de tensioactifs par diffusion τ_0 est représenté par un point (ligne continue) tandis que le temps caractéristique lié à une barrière énergétique τ_1 est représenté par un tiret (ligne en pointillée).

Pour les nano-ions (SiW ou BI) en revanche, le temps caractéristique de diffusion des tensioactifs du volume vers l'interface τ_0 est plus élevé, et l'écart entre le temps de diffusion et le temps de franchissement de la barrière énergétique diminue, ce qui ne permet plus de négliger cette barrière énergétique d'adsorption. Ce résultat est en accord avec l'écart observé entre les données expérimentales et le modèle purement diffusif (LVDT) sur la Fig. 7.11, ce qui suggère la nécessité de prendre en compte une barrière d'adsorption pour les nano-ions.

La présence d'ions superchaotropiques modifie la structure de la surface de la bulle, ces derniers créant une nouvelle couche au sein des sites d'adsorptions. En effet, pour que les nano-ions puissent s'adsorber sur l'interface, des sites d'adsorption doivent être préalablement créés, ce qui est rendu possible par l'adsorption du BrijO10. Les nano-ions s'adsorbent alors progressivement, réduisant le nombre de sites disponibles et ralentissent ainsi l'adsorption. Une fois que l'interface est saturée, l'adsorption est empêchée en raison de l'absence de sites libres. L'adsorption de ces ions superchaotropiques sur la surface de la bulle peut ainsi créer des barrières énergétiques en raison de la formation de cette couche supplémentaire qui n'était pas présente sur l'interface sans nano-ions. Le ralentissement de l'adsorption peut également être attribué à la création de paire BrijO10-ion. En effet, la partie ethoxylée du BrijO10 peut s'enrouler autour du nano-ion et former une paire tensioactif-ion ralentissant l'adsorption sur l'interface. Ainsi, les nano-ions semblent ralentir la dynamique d'adsorption, ce qui est cohérent avec une taille initiale de bulle plus grande.

Au sein d'une même série, on peut remarquer que le temps de diffusion τ_0 augmente avec la concentration molaire de l'espèce ionique. Cette hausse est bien plus prononcée pour le BI et le SiW que pour le SDS. Il est utile de souligner ici que ce temps reflète un phénomène d'ensemble et ne correspond pas à l'adsorption d'un seul tensioactif ou d'un seul nano-ion. Ainsi, en augmentant la concentration molaire de SDS ou de nano-ions, et donc la quantité d'espèces en solution, la durée du processus d'adsorption de l'ensemble des espèces et/ou de saturation de l'interface augmente également. Pour le SDS, qui remplace progressivement le BrijO10, cet effet est limité. En revanche pour les nano-ions,

l'occupation progressive des sites d'adsorption ralentit les adsorptions futures. Il existe ainsi deux différences notables entre le SDS et les nano-ions. Alors que le SDS peut s'adsorber immédiatement sur l'interface, pour les nano-ions, l'adsorption préalable de BrijO10 est nécessaire. De plus, pendant la stabilisation de l'interface, le nombre de sites disponibles sur l'interface pour les nano-ions diminue, ralentissant l'adsorption, alors que le SDS peut continuer de s'adsorber en remplaçant le BrijO10.

La Fig. 7.12a montre également le module viscoélastique pour les différents échantillons. Ce dernier est maximal pour le BrijO10, et vaut $E_0 = (125 \pm 7) \text{ mN m}^{-1}$, et diminue avec la concentration en espèce ionique. B. Petkova et. al ont étudié une grande diversité de tensioactifs et leur influence sur les mousses liquides [92]. Il ont notamment montré que les films formés à partir de tensioactifs non ioniques nécessitent un module viscoélastique élevé $E_0 \geq 150 \text{ mN m}^{-1}$ et une couverture interfaciale élevée $\Gamma/\Gamma_{\text{CMC}} > 90 \%$ pour empêcher la coalescence des bulles et stabiliser la mousse par répulsion stérique. Ces résultats pourraient expliquer la stabilité faible de la mousse formulée à partir du BrijO10. Bien que l'adsorption du BrijO10 soit rapide, cela ne permet pas de bloquer ou de ralentir suffisamment la coalescence des films. Pour les films formés à partir de tensioactifs ioniques, un module viscoélastique faible ($E_0 \geq 50 \text{ mN m}^{-1}$) permet, grâce à la répulsion électrostatique entre les films, d'assurer la stabilisation du film.

Pour les nano-ions/SDS, le module viscoélastique à haute fréquence E_0 est similaire pour tous les échantillons. Alors que les cinétiques d'adsorption semblaient révéler des différences entre la série SDS et les nano-ions, l'étude du module viscoélastique montre ici que ces sels semblent se comporter comme des tensioactifs anioniques.

Ces données sur les propriétés interfaciales à basses fréquences semblent ainsi être liées au comportement de la mousse pendant la phase moussage. En revanche, l'interprétation de ces résultats en termes de stabilité de la mousse est plus complexe. C'est pourquoi l'interface a été étudiée à des fréquences plus élevées dans le but de mieux comprendre le rôle du module viscoélastique, notamment lors de la formation d'un trou dans le film inter-bulles d'une mousse, en utilisant la méthode présentée dans l'annexe B. Cependant, pour la fréquence du mode propre des bulles (autour de 70 Hz), aucune différence n'est visible entre les échantillons. Plus de détails sont présentés dans l'annexe B.

Nous venons d'étudier les propriétés des interfaces eau/air qui permettent de mieux comprendre les différences observées lors de la phase de création des mousses. Dans la suite, nous allons étudier le film inter-bulle, qui est une interface double, afin de quantifier les interactions entre les deux interfaces du film. Ces interactions jouent un rôle dans la stabilité du film et de la mousse de manière plus générale.

7.3 Étude d'un film isolé

Pour étudier un film de mousse isolé, une cellule de type Scheludko (présentée dans la section 3.2) est utilisée. Cette cellule reproduit un film de mousse unique et son bord de Plateau via la création d'un film dans un trou millimétrique relié à un disque poreux. Le film de tensioactif est ensuite soumis à une pression de gaz externe conduisant au drainage du film et à son amincissement. L'épaisseur du film h est alors mesurée par interférométrie. Ces expériences sont assez longues car il est nécessaire de s'assurer que l'équilibre soit atteint pour chaque pression appliquée, c'est-à-dire lorsque l'épaisseur du film n'évolue

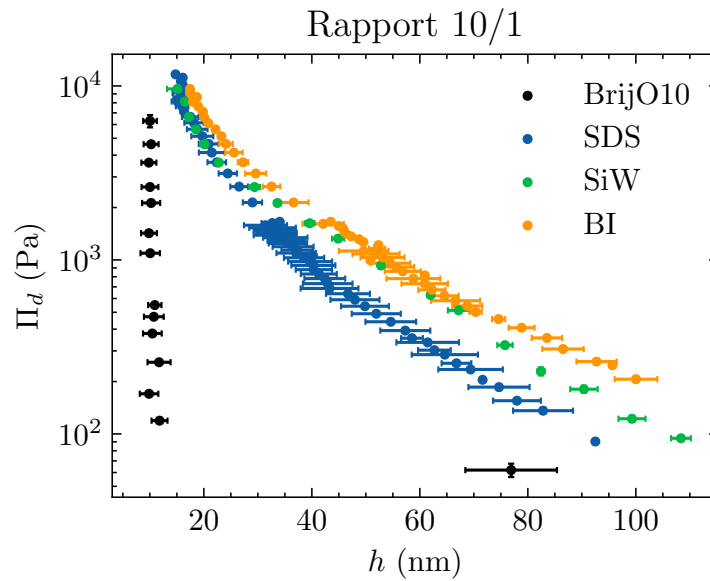


Figure 7.13 – Isothermes de pression de disjonction Π_d en fonction de l'épaisseur du film h pour le BrijO10 seul, et les trois séries étudiées pour le rapport 10/1. Les données du BrijO10 seul et du SiW 10/1 ont été mesurées par Larissa Braun et reproduite de [155] avec autorisation.

plus. La Fig. 7.13 représente l'évolution de la pression de disjonction (calculée à l'aide de la formule 3.15) en fonction de l'épaisseur du film mesurée par interférométrie.

Pour l'échantillon BrijO10, la première mesure montre un film particulièrement épais ($h \simeq 80$ nm) pour une pression de disjonction inférieure à 100 Pa, avant de chuter vers un film de mousse considérablement plus mince ($h \sim 10$ nm). Au-dessus de 100 Pa, l'isotherme de pression de disjonction est presque vertical, ce qui indique la présence d'un film noir de Newton (NBF) stabilisé par interaction stérique.

L'ajout de charges ioniques, que ce soit du SDS ou des nano-ions, impacte les isothermes de pression, où l'épaisseur de film h évolue graduellement, traduisant l'existence d'un film de mousse stable à des épaisseurs intermédiaires (entre 10 et 80 nm), ce qui n'était pas le cas précédemment. Ces modifications de comportement peuvent être attribuées à de la répulsion électrostatique entre les deux interfaces du film, qui permet de stabiliser le film à des épaisseurs plus élevées que la répulsion stérique. On peut également souligner que dans la gamme des pressions faibles ($\Pi_d < 2000$ Pa), l'épaisseur de film est plus importante pour les séries contenant des nano-ions (BI et SiW) que pour la série SDS pour une même pression de disjonction. La répulsion électrostatique semble donc être plus importante pour les séries contenant des nano-ions, ce qui peut être expliqué par une densité de charge plus élevée ou un écrantage plus faible, bien qu'il soit difficile de quantifier la force ionique ici. En revanche, pour les pressions élevées ($\Pi_d > 3000$ Pa), les trois isothermes se rejoignent et les trois échantillons ont un comportement similaire.

L'analyse quantitative de ces données est cependant délicate en raison de la présence, au sein du film liquide, de micelles chargées (dont le rayon est autour de 5 nm, d'après l'analyse SANS précédemment réalisée), de nano-ions de taille nanométrique pour les séries SiW et BI, et de contre-ions (H^+ pour les nano-ions ou Na^+ pour le SDS) dont la taille est autour de l'angström. Il est ainsi très difficile d'exprimer la pression de disjonction Π_d en sommant les différentes contributions (électrostatique, van der Waals, stérique et

supramoléculaire).

Il est donc difficile d'établir un lien direct entre ces isothermes de pression mesurés sur un film unique et la stabilité de la mousse. Par conséquent, nous utiliserons la méthode de caractérisation multi-échelle de mousse liquide développée dans la partie II pour étudier plus en détail la stabilité des différentes mousses.

7.4 Caractérisation macro- et microscopique de la mousse

Le mode opératoire utilisé pour l'étude des mousses sur le FOAMSCAN est appliqué sur le dispositif multi-échelle présenté dans le chapitre 4, en utilisant le modèle d'analyse détaillé dans le chapitre 5. Les mêmes rapports en concentration [BrijO10]/[ion] ont été étudiés, en remplaçant l'eau Milli-Q par du D₂O. Avant d'appliquer le modèle d'analyse aux données de diffusion mesurées pour les mousses liquides afin d'obtenir l'épaisseur du film inter-bulles, il est nécessaire d'analyser préalablement les solutions moussantes.

7.4.1 Étude des solutions moussantes

Les solutions moussantes ont été analysées en utilisant le modèle détaillé présenté dans la section F, tel qu'illustré sur la Fig. 7.14.

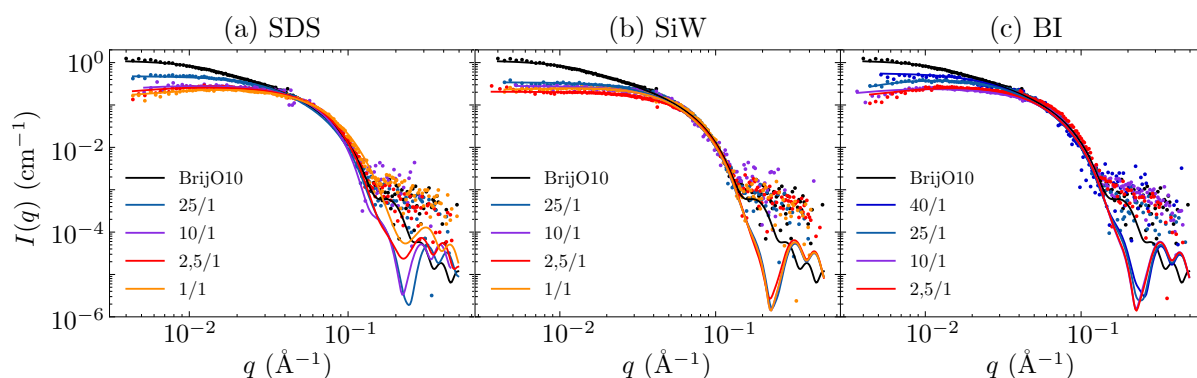


Figure 7.14 – Données expérimentales (points) et ajustement de l'intensité de diffusion mesurée (trait plein) pour les solutions seules. Les données mesurées pour la solution BrijO10 sont représentées sur les 3 graphes associés respectivement à la série (a) SDS, (b) SiW et (c) BI.

Les micelles sont étudiées en utilisant un modèle de cœur-coquille ellipsoïdal (voir Fig. 5.8 pour la représentation schématique d'une micelle, avec les axes ellipsoïdaux A et B , et l'épaisseur de la coquille T).

Les paramètres obtenus lors de procédure d'ajustement sont présentés dans la Table 7.1. En l'absence de charges, les courbes de diffusion de neutrons révèlent que les micelles dans la solution de 0,5 mM de BrijO10 sont des ellipsoïdes allongés, "prolate" en anglais (axe A dix fois plus grand que l'axe B). L'ajout d'espèces ionique (SDS, SiW ou BI) provoque une diminution de la taille des micelles et l'apparition d'un faible pic de facteur de structure, autour de $q = 0,04 \text{ \AA}^{-1}$, en raison de l'apparition de la répulsion électrostatique intermicellaire qui stabilise la phase micellaire.

ÉCHANTILLON	A (nm)	B (nm)	T (nm)	R_{HS} (nm)	$N_{agg}^{BrijO10}$	N_{agg}^{SDS}	Z (q_e)
BrijO10	20,4	2,0	1,1	—	660	—	—
SDS 25/1	8,2	2,0	1,5	4,9	277	11	—
SDS 10/1	3,7	2,0	1,5	4,0	160	16	9
SDS 2,5/1	3,8	2,0	1,5	4,0	121	48	12
SDS 1/1	4,2	2,0	1,5	4,1	75	75	13
SiW 25/1	6,3	2,0	1,5	4,6	202	—	—
SiW 10/1	5,1	2,0	1,5	3,5	166	—	—
SiW 2,5/1	3,8	2,0	1,5	4,0	121	—	0,2
SiW 1/1	5,1	2,0	1,3	4,1	164	—	24
BI 40/1	10,3	2,0	1,5	5,2	331	—	—
BI 25/1	7,7	2,0	1,5	4,8	249	—	9
BI 10/1	4,6	2,0	1,3	4,0	149	—	10
BI 2,5/1	5,1	2,0	1,0	3,8	165	—	23

Table 7.1 – Paramètres d’ajustement selon le modèle ellipsoïdal cœur-coquille (core-shell) avec un facteur de structure de sphères dures chargées (à l’exception de la solution de BrijO10 où ce dernier est pris égal à 1). Les axes ellipsoïdaux A et B , l’épaisseur de la coquille T ainsi que le rayon de la sphère dure R_{HS} sont indiqués en nm. Les nombres d’agrégation $N_{agg}^{BrijO10}$ et N_{agg}^{SDS} correspondent respectivement au nombre de BrijO10 et de SDS par micelle.

7.4.2 Épaisseur du film inter-bulles dans la mousse

Les oscillations observées dans les données de diffusion de neutrons permettent d’extraire l’épaisseur des films. Comme expliqué dans la section 3.3.2, ces oscillations sont le résultat des interférences constructives et destructives des neutrons réfléchis aux interfaces externe et interne des films.

7.4.2.1 Mousse de BrijO10

Pour la mousse de BrijO10, les données mesurées à $t = 40$ min (dernières données enregistrées avant l’effondrement de la mousse) sont présentées sur la Fig. 7.15. Aucune oscillation n’est visible dans les données, ce qui pourrait s’expliquer par le déplacement des oscillations vers les faibles valeurs de q , là où la contribution des micelles prédomine. En effet, le premier maximum (de la première et seule oscillation visible) est présent à $q \simeq 0,047 \text{ \AA}^{-1}$ contre $0,017 \text{ \AA}^{-1}$ pour l’échantillon SDS 2.5/1 étudié dans le chapitre 5. Par conséquent, il n’est pas possible d’utiliser le programme d’ajustement automatique. Toutefois, les données ont été ajustées manuellement sur la Fig. 7.15 en considérant trois cas : un film "épais" d’une épaisseur de 15 nm, un film intermédiaire d’une épaisseur de 11 nm et un film fin d’une épaisseur de 7 nm.

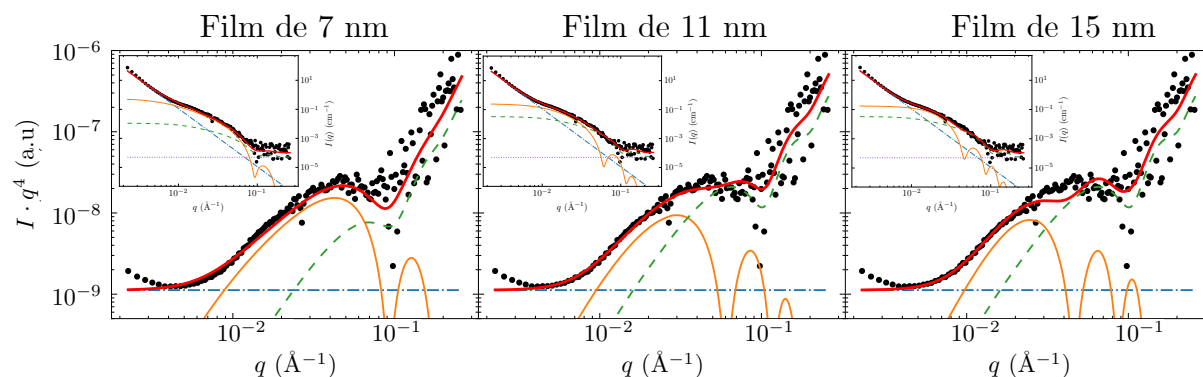


Figure 7.15 – Ajustement manuel des données de diffusion mesurées pour la mousse formulée à partir de BrijO10 à $t = 40$ min. Le graphe est en représentation de Porod ($I \cdot q^4$ en fonction de q) et en représentation normale dans l'encart ($I(q)$ en fonction de q). Le graphe de gauche est obtenu en considérant un film fin ($h = 7$ nm), d'épaisseur intermédiaire de 11 nm pour le graphe du milieu, tandis que le film est supposé "épais" ($h = 15$ nm) pour le graphe de droite.

Les paramètres d'ajustements associés à ces trois situations sont présentés dans le tableau 7.2.

AJUSTEMENT MANUEL	$S/V _{\text{PB}}$ (cm^{-1})	$S/V _{\text{film}}$ (cm^{-1})	h (nm)	ϕ (%)
Film de 7 nm	4	22	7	0,5
Film de 11 nm	4	10	11	5
Film de 15 nm	4	7	15	10

Table 7.2 – Paramètres obtenus lors de l'ajustement manuel des données de diffusion pour la mousse de BrijO10, en considérant un film fin, intermédiaire ou "épais" en utilisant une polydispersité de 1,5 nm pour les trois situations.

Il ne semble pas possible d'ajuster correctement les données en considérant un film assez "épais", d'une épaisseur de 15 nm, même en augmentant la contribution des micelles pour décrire l'intensité vers $q \sim 0,06 \text{ \AA}^{-1}$. Pour obtenir un bon ajustement, il faudrait que le second maximum de la fonction réflectivité coïncide avec le minimum du signal des micelles pour l'atténuer. Cela nécessiterait donc un film d'une épaisseur de 11 nm. On peut dès lors en conclure que l'épaisseur maximale du film inter-bulles dans la mousse de BrijO10 est de 11 nm. Toutes les épaisseurs inférieures permettent d'ajuster la courbe d'intensité en augmentant le signal de réflectivité et en diminuant celui des micelles. C'est notamment le cas pour une épaisseur de 7 nm, qui parvient à décrire correctement les données expérimentales. Par conséquent, il n'est pas possible de conclure sur la valeur de l'épaisseur du film présent dans la mousse de BrijO10 en raison de la présence du signal des micelles. Pour éliminer cette contribution, il serait nécessaire d'utiliser un mélange de tensioactifs deutérés et de tensioactifs hydrogénés afin d'obtenir la même densité de diffusion que celle du D_2O , ce qui permettrait de masquer les micelles.

L'épaisseur mesurée ici ne correspond pas exactement à l'épaisseur obtenue avec la balance de film, où l'épaisseur comprend la longueur de la chaîne carbonée, alors que pour les expériences SANS, c'est la longueur du film de D_2O qui est déterminée. Une épaisseur

$h_{\text{TFPB}} = (10 \pm 2)$ nm en TFPB correspond donc à une épaisseur approximative de 6 nm en SANS. L'ajustement manuel des données de diffusion pour le BrijO10 en considérant un film noir de Newton (film mince d'épaisseur inférieure à 10 nm) est donc réaliste, d'autant plus que la pression de disjonction mesurée dans la mousse dépasse très rapidement les 100 Pa, comme discuté dans la section 5.4.

7.4.2.2 Mousse contenant des charges ioniques

Les données expérimentales mesurées à $t = 61$ min pour les autres mousses, formulées avec des espèces ioniques, sont présentées sur la Fig. 7.16. Des oscillations sont visibles pour tous les systèmes, ce qui permet une extraction fiable de l'épaisseur de film. L'analyse des courbes de diffusion a été réalisée en fixant la polydispersité des films à $\Sigma = 1,5$ nm.

Les films inter-bulles ont une épaisseur supérieure à celle de la mousse de BrijO10, quel que soit le modèle considéré (film noir commun (CBF) ou film noir de Newton (NBF)). L'augmentation de l'épaisseur des films de mousse lors de l'ajout de SDS, SiW ou BI peut être attribuée à la répulsion électrostatique interfaciale qui en résulte. Les nano-ions interagissent avec l'interface air/eau recouverte de BrijO10 sous l'effet superchaotrope, tandis que le SDS est attiré par l'interface air/eau en raison de l'hydrophobicité de sa queue aliphatique C_{12} . Dans les deux cas, le film inter-bulle dans la mousse est chargé électriquement, ce qui permet aux interfaces de se repousser par répulsion électrostatique, entraînant ainsi une augmentation de l'épaisseur du film. L'évolution de l'épaisseur du film en fonction des rapports molaires sera discutée ultérieurement.

L'évolution temporelle de l'épaisseur du film inter-bulles dans la mousse est représentée sur la Fig. 7.17.

On observe que l'épaisseur moyenne des films inter-bulles diminue au fil du temps, principalement en raison du drainage. En effet, le liquide contenu dans la mousse et dans les films s'écoule progressivement, vidant les films d'eau et provoquant leur affinement. En revanche, la coalescence décrit la rupture des films inter-bulles, ce qui réduit le nombre de films mais n'affecte pas leur épaisseur moyenne. Au contraire, la coalescence se produit principalement au niveau des films les plus fins, entraînant leur rupture. Cela pourrait conduire à une augmentation de la valeur moyenne de l'épaisseur mesurée si le nombre de films dans le volume diffusé est faible.

Il est intéressant de souligner que l'épaisseur du film inter-bulles semble évoluer par des sauts d'épaisseur, comme le montrent les baisses brusques d'épaisseur mesurées sur la Fig. 7.17. Cela indique que l'amincissement des films se produit par paliers plutôt que de manière continue. Cet affinement semble rappeler le drainage par stratification observé sur des films isolés mesurés dans des cellules de type Scheludko qui reproduit un film de mousse unique et son bord de Plateau [156, 157]. Ils attribuent ces transitions brutales d'épaisseurs au rôle joué par la pression de disjonction structurale supramoléculaire induite par le confinement des micelles. Cependant, il est probable que l'évolution présentée dans la Fig. 7.17 soit de nature différente. En effet, il s'agit de la variation de l'épaisseur moyenne des films, des bulles présentes dans le volume de diffusion, ce qui suggère un phénomène collectif étant donné que les oscillations sont très bien décrites au cours du temps (ce qui indique une faible dispersion). Deux explications principales sont proposées :

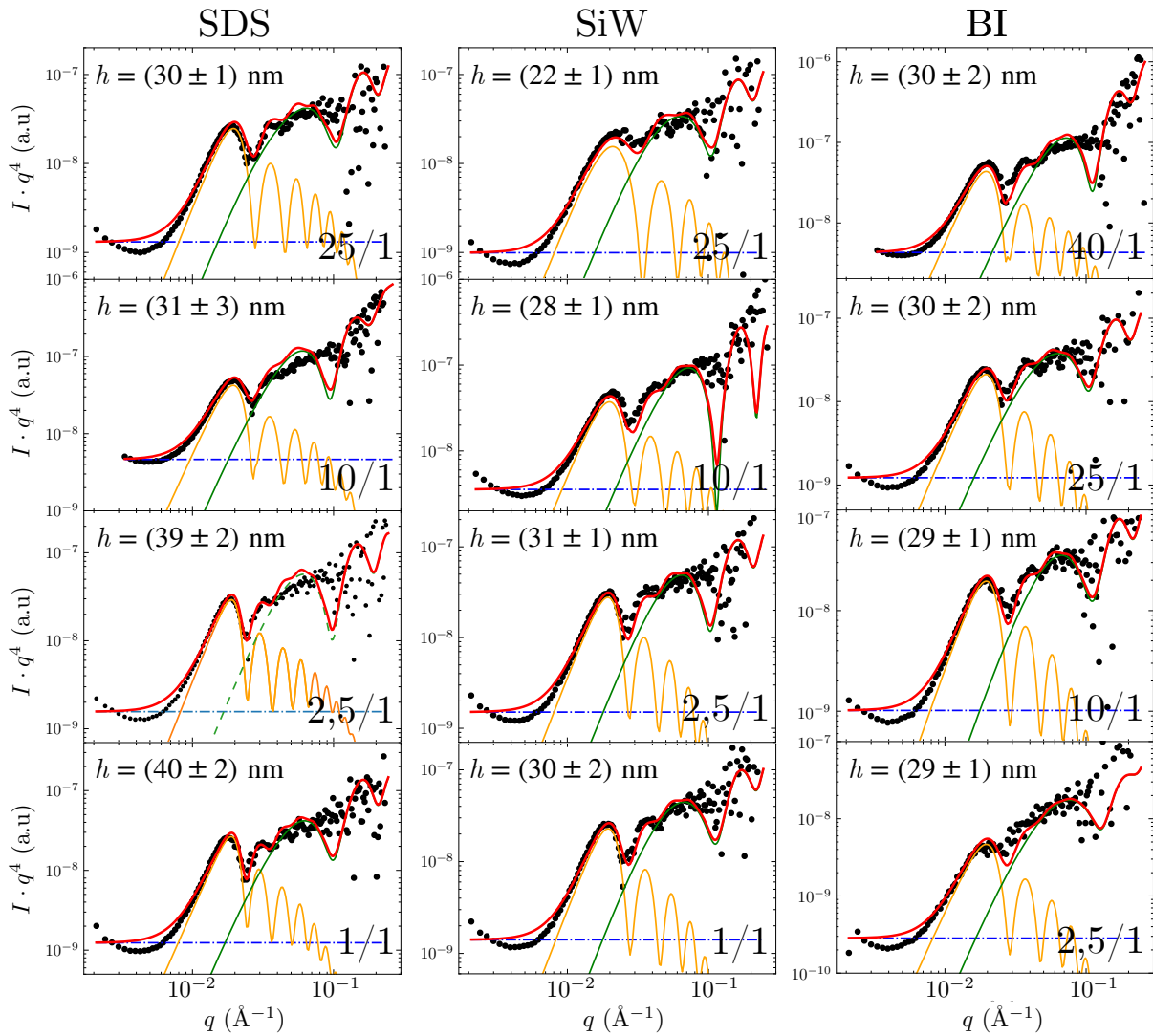


Figure 7.16 – Données expérimentales (points noirs) et ajustement de l'intensité de diffraction I , représentée en $I \cdot q^4$, mesurée à $t = 61$ min. L'intensité totale (courbe rouge) est obtenue en additionnant la contribution des bords de Plateau (trait pointillé, bleu), des films inter-bulles (trait plein, orange), et des micelles (trait plein, vert) en appliquant le modèle présenté dans le chapitre 5. La série SDS est représentée à gauche, SiW au milieu, et BI à droite. Les rapports molaires sont indiqués en bas à droite et l'épaisseur du film inter-bulles et son incertitude sont indiqués en haut à gauche.

- Dans le premier scénario, la pression osmotique pourrait jouer un rôle dans les variations de l'épaisseur moyenne du film inter-bulles. La pression osmotique, qui correspond à la pression nécessaire pour empêcher le passage de l'eau à travers une membrane semi-perméable, dépend de la concentration des micelles de part et d'autre de la membrane. Si le drainage provoque des variations locales dans la concentration des micelles dans les bords de Plateau, par exemple en emportant plus d'eau que de micelles, cela pourrait entraîner un afflux d'eau des films inter-bulles vers les bords de Plateau, provoquant l'affinement des films. Ce phénomène pourrait se produire simultanément (à une hauteur donnée, la dynamique de drainage est identique), ce qui provoquerait un affinement collectif des films ;

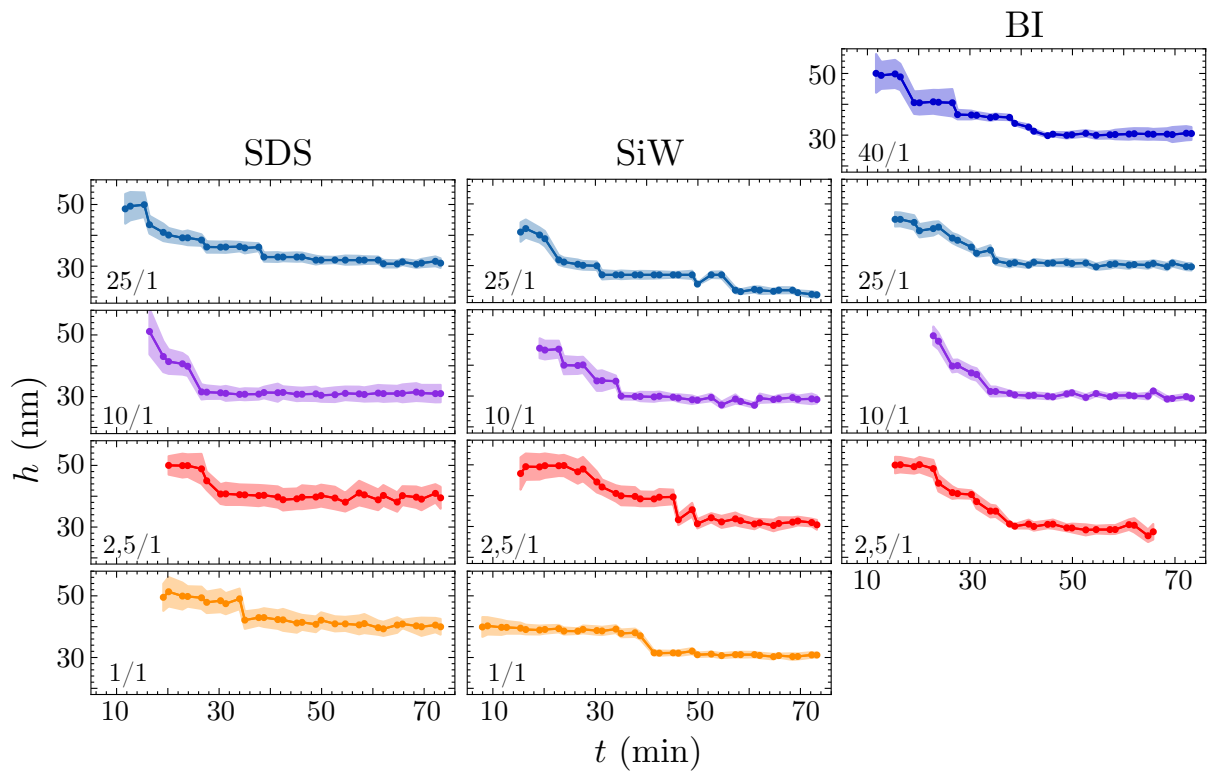


Figure 7.17 – Évolution temporelle de l'épaisseur du film inter-bulles dans la mousse mesurée en ajustant les intensités de diffusion de neutrons. L'extraction de ce paramètre d'ajustement nécessite la présence des oscillations dans les données de diffusion, expliquant l'absence de points pour certains échantillons aux temps faibles. La série SDS est représentée à gauche, SiW au milieu et BI à droite. Les concentrations molaires sont identiques le long d'une ligne.

- Une autre possibilité serait que le drainage provoque une diminution de la pression dans les bords de Plateau, ce qui pourrait également affecter l'épaisseur des films inter-bulles. En assimilant les bords de Plateau à une conduite, l'hydrodynamique causée par le drainage provoque une baisse de pression dans les bords de Plateau p_l . La pression capillaire, quant à elle, augmente en raison de la réduction du rayon des bords de Plateau r_{PB} . L'augmentation de la pression du gaz p_g , qui s'exprime comme :

$$p_g = p_c + p_l \quad (7.8)$$

est donc ralenti par la baisse de la pression du liquide, ce qui limite la compression du film et le stabilise à une épaisseur constante. Cependant, la compression du film augmente avec le temps, ce qui entraînera inévitablement son affinement. La répulsion au sein du film, principalement de nature électrostatique, doit donc être suffisamment forte pour s'opposer à cette compression. Aux temps longs, il semble que l'épaisseur du film ne varie plus. Cela est dû à la stabilisation du rayon des bords de Plateau r_{PB} et donc de la pression capillaire.

La première explication pourrait expliquer la surestimation de la fraction liquide mesurée par la méthode SANS, en raison de la contribution plus importante des micelles, comme discuté dans la chapitre 5, dans la section 5.3.1.2. La seconde explication est, quant à elle, étayée par l'observation suivante : le nombre de sauts semble diminuer avec la concentration pour les séries SDS et SiW, où la répulsion électrostatique est plus forte. En effet, on

observe trois sauts d'épaisseur moyenne pour les rapports 25/1, contre un seul saut pour le rapport 1/1 qui contient le plus de charge. Pour la série BI, il ne semble pas y avoir d'influence sur le nombre de sauts, ni sur l'épaisseur de film mesurée à la fin de l'expérience avec la concentration en BI. Pour vérifier le second point, l'épaisseur de film à l'équilibre, moyennée sur les 20 dernières minutes, est représentée sur la Fig. 7.18.

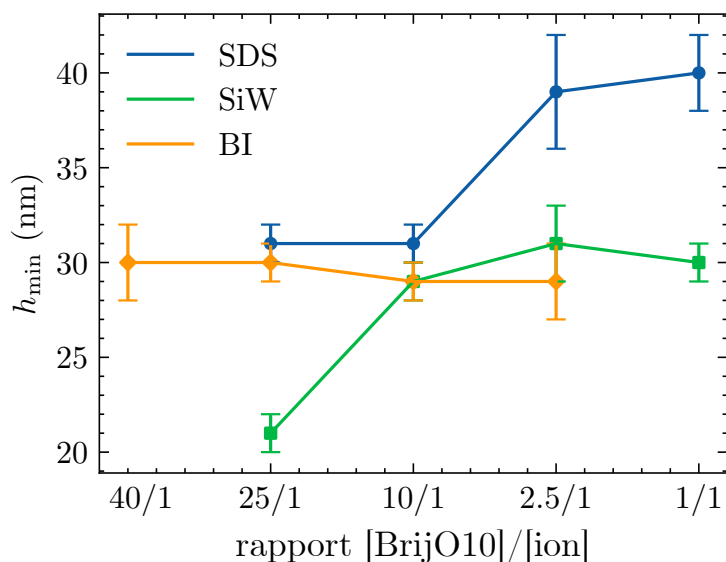


Figure 7.18 – Épaisseur moyenne du film à la fin de l'expérience (lorsqu'elle cesse d'évoluer) en fonction du rapport de concentration. L'échantillon BrijO10 seul n'est pas représenté en raison de l'impossibilité de déterminer l'épaisseur du film dans la mousse. Les barres d'erreur représentent les moyennes des erreurs obtenues lors de la procédure d'ajustement.

L'augmentation de la concentration en BI ne semble pas avoir d'impact sur l'épaisseur du film inter-bulles en fin d'expérience, qui reste autour de 30 nm. Pour la série SiW, elle augmente progressivement jusqu'à atteindre un plateau de saturation pour le rapport 2,5/1. L'épaisseur semble ensuite légèrement diminuer, mais les barres d'erreurs sont plus importantes que cette diminution. Concernant la série SDS, l'épaisseur moyenne du film semble évoluer de manière continue, en tenant compte des barres d'erreurs. Il existe une différence notable entre les épaisseurs mesurées à la fin de l'expérience pour les séries nano-ions, qui ne dépassent pas 30 nm, et la série SDS où les films sont nettement plus épais, d'environ 40 nm pour les rapports les plus riches en charges.

Il est intéressant de noter que la mousse SiW 25/1 présente l'épaisseur du film inter-bulles la plus faible, d'environ 22 nm. Cet échantillon correspond également à la mousse la moins stable (Fig. 7.2). Cependant, il ne semble pas y avoir de corrélation directe entre la stabilité de la mousse et l'épaisseur moyenne du film inter-bulles dans la mousse.

Le dispositif multi-échelle permet non seulement de mesurer l'épaisseur du film inter-bulles, mais également le rayon des bulles, la fraction liquide ou la surface spécifique de la mousse. Cette caractérisation à différentes échelles, à la fois macroscopique et microscopique, offre une vision complète de la structure de la mousse. Ces résultats seront discutés plus en détail dans la suite de l'étude.

7.4.3 Lien entre les propriétés macro- et microscopiques des mousses liquides

Les données présentées dans cette section ont été mesurées simultanément et différents paramètres seront utilisés pour les analyser. Parmi ces paramètres, on trouve le rayon moyen de Sauter $R_{32}(t)$ normalisé par rapport à sa valeur initiale $R_{32}(0)$, ce qui facilite la comparaison entre les différents systèmes. On utilise également la fraction liquide ϕ_{img} obtenue par analyse d'image, les surfaces spécifiques S/V des films et des bords de Plateau, ainsi que l'épaisseur du film h qui a déjà été présentée dans la section 7.4.2. La Fig. 7.19 présente ces différents paramètres en fonction du temps pour les trois séries étudiées.

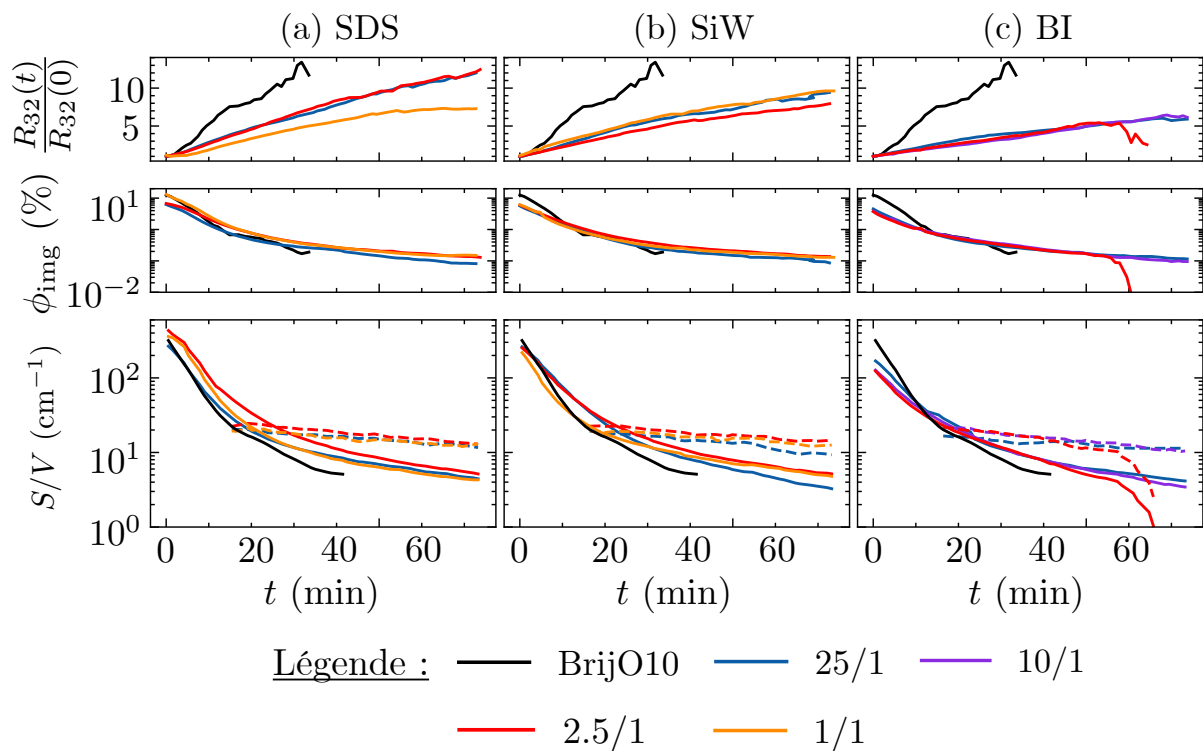


Figure 7.19 – Évolution temporelle du rayon moyen de Sauter R_{32} normalisé par sa valeur initiale, de la fraction liquide estimée par analyse d'image ϕ , et de la surface spécifique des bords de Plateau $S/V|_{\text{PB}}$ et des films $S/V|_{\text{film}}$, tracées respectivement en trait plein et en trait pointillé, pour la série (a) SDS, (b) SiW et (c) BI. Les données obtenues pour le BrijO10 sont représentées en noir, à l'exception de la surface spécifique des films qui ne peut pas être extraite à partir de l'analyse des courbes de diffusion.

L'analyse de l'évolution temporelle du rayon montre que la mousse formulée à partir du BrijO10 mûrit très rapidement, avec une croissance plus rapide du rayon moyen des bulles par rapport aux autres mousses. Les données pour la mousse BrijO10 ont été collectées sur une durée de 41 minutes, au-delà de laquelle la mousse a commencé à s'effondrer et où l'expérience a été interrompue. Il est également à noter que la fraction liquide et la surface spécifique des bords de Plateau diminuent plus rapidement pour la mousse formulée à partir du BrijO10 que pour les systèmes contenant des charges. Cette dynamique de mûrissement plus rapide peut être la conséquence d'un film très fin, en accord avec l'hypothèse d'un film noir de Newton de quelques nm d'épaisseur, bien qu'il ne soit pas possible de le vérifier expérimentalement.

On peut également souligner le fait que la valeur initiale de la fraction liquide, à $t = 0$ min, est plus élevée pour le BrijO10 que pour la série SiW ou BI, ce qui est en accord avec les résultats présentés dans la section 7.1. De plus, sa valeur initiale est proche de celle mesurée pour l'échantillon SDS 1/1, qui est le système qui emporte le plus d'eau lors de la phase de moussage.

On aurait pu également s'attendre à ce que ces résultats soient vérifiés pour la surface spécifique des bords de Plateau, qui contient la majeure partie de l'eau en début d'expérience pour les mousses humides, mais ce n'est pas le cas. Cela suggère l'absence de relation simple entre ces deux paramètres.

La dynamique du rayon moyen de Sauter normalisé semble être similaire pour les échantillons appartenant à une même série, à l'exception de l'échantillon SDS 1/1. Cette différence peut être due au fait que le rayon initial pour cet échantillon est très faible (voir Fig. 7.5), correspondant même au rayon initial le plus faible mesuré parmi tous les échantillons étudiés.

Enfin, on peut également remarquer que pour l'échantillon BI 2,5/1, la mousse s'effondre à 65 minutes, ce qui se reflète sur les quatre paramètres présentés dans la Fig. 7.19. Le rayon et la fraction liquide décrochent, ce qui peut s'expliquer par les éclatements des bulles sur l'image capturée et analysée. On observe également un décrochage synchronisé des deux surfaces spécifiques. Ces dernières sont proportionnelles aux densités des bords de Plateau et des films respectivement, qui diminuent en raison de la coalescence et donc de la rupture des films inter-bulles. En revanche, l'épaisseur du film pour cet échantillon reste constante, comme le montre la Fig. 7.15. La diminution des surfaces spécifiques au fil du temps est le résultat des événements T2 principalement, ainsi que de la coalescence spontanée, où un film se rompt localement au repos, tandis que l'accélération de la diminution de la surface spécifique, observée uniquement pour le BI 2,5/1, semble être la signature d'un processus dynamique qui traduit la propagation d'un front de coalescence à travers la mousse.

La caractérisation multi-structurale des mousses ne permet pas d'établir un lien direct avec les mesures de stabilité. Ce point reflète la complexité de l'étude de la stabilisation des mousses liquides, qui dépend de nombreux paramètres. Cependant, on peut noter plusieurs différences entre les trois séries étudiées, qui peuvent en partie expliquer les variations de stabilité observées entre les mousses. Par exemple, l'étude sur un film unique a montré que pour un rapport molaire de 10/1, la répulsion électrostatique était plus forte pour le BI, suivie du SiW et ensuite du SDS. Cette observation est probablement également valable pour les systèmes pauvres en charge, en raison de l'absence ou d'un faible écrantage, bien que des expériences complémentaires soient nécessaires pour le confirmer. Les espèces ioniques ont des charges différentes : -1 pour la tête du SDS, -2 pour le BI et -4 pour le SiW. En raison de sa densité de charge plus faible par rapport au SiW, le BI a un pouvoir superchaotrope plus important, ce qui lui permet de s'adsorber plus en profondeur dans la monocouche de tensioactifs, bien qu'il ne soit pas possible de mesurer la concentration de surface pour le BI. Sa désorption de l'interface est donc probablement moins favorable, ce qui peut être lié à son fort pouvoir de stabilisation des mousses liquides pour les faibles concentrations molaires en BI.

En revanche, aux rapports riches en charges, il est probable que l'interface soit saturée par les nano-ions. Cette hypothèse est étayée par deux observations :

- Premièrement, l'étude rhéologique a révélée l'apparition d'une barrière énergétique à mesure que l'on se rapproche de la stœchiométrie, qui est probablement due à l'adsorption maximale des nano-ions à l'interface.
- Deuxièmement, l'épaisseur du film mesurée dans la mousse montre une valeur maximale (voir Fig. 7.18), tout comme la stabilité de la mousse (voir Fig. 7.2), ce qui peut probablement être attribué à l'apparition de l'effet d'écrantage des charges de surface par la présence de nano-ions non adsorbés en solution.

Les nano-ions constituent ainsi une alternative intéressante aux tensioactifs ioniques pour stabiliser une mousse liquide, grâce à la forte répulsion électrostatique qu'ils induisent entre interfaces. L'adsorption étant d'autant plus forte que la densité de charge du nano-ion est faible, la saturation de l'adsorption à l'interface intervient à des rapports molaires différents : 10/1 pour le BI et 2.5/1 pour le SiW. Cela signifie que l'excès d'ions non adsorbés ne contribue plus à la stabilisation de la mousse mais participent à l'écrantage des charges, ce qui diminue la répulsion électrostatique entre les deux interfaces du film et finit par déstabiliser la mousse.

La Fig. 7.20 résume les différences entre le système composé uniquement de tensioactifs (à gauche sur l'image) et le système composé de nano-ions (à droite). La dynamique d'adsorption plus lente pour les échantillons contenant des nano-ions (où les sites d'adsorption sont créés par le BrijO10 permettant ensuite l'adsorption des nano-ions sur ces sites) contrôle la taille des bulles dans la mousse lors de sa formation, ce qui entraîne des bulles plus grosses en présence de nano-ions par rapport aux systèmes sans nano-ions.

La mousse à l'instant initial se trouve donc déjà à un stade de drainage et de mûrissement avancé par rapport aux mousses formulées avec du SDS. Cependant, la répulsion électrostatique très forte (en raison de la plus grande charge des nano-ions par rapport au SDS) permet de stabiliser les films inter-bulles et de retarder l'effondrement de la mousse. En revanche, pour les rapports molaires des systèmes riches en charges, les nano-ions non adsorbés (en raison de la saturation de l'interface) participent à l'écrantage des charges, ce qui réduit la répulsion électrostatique au sein des films et finit par déstabiliser la mousse, comme expliqué précédemment.

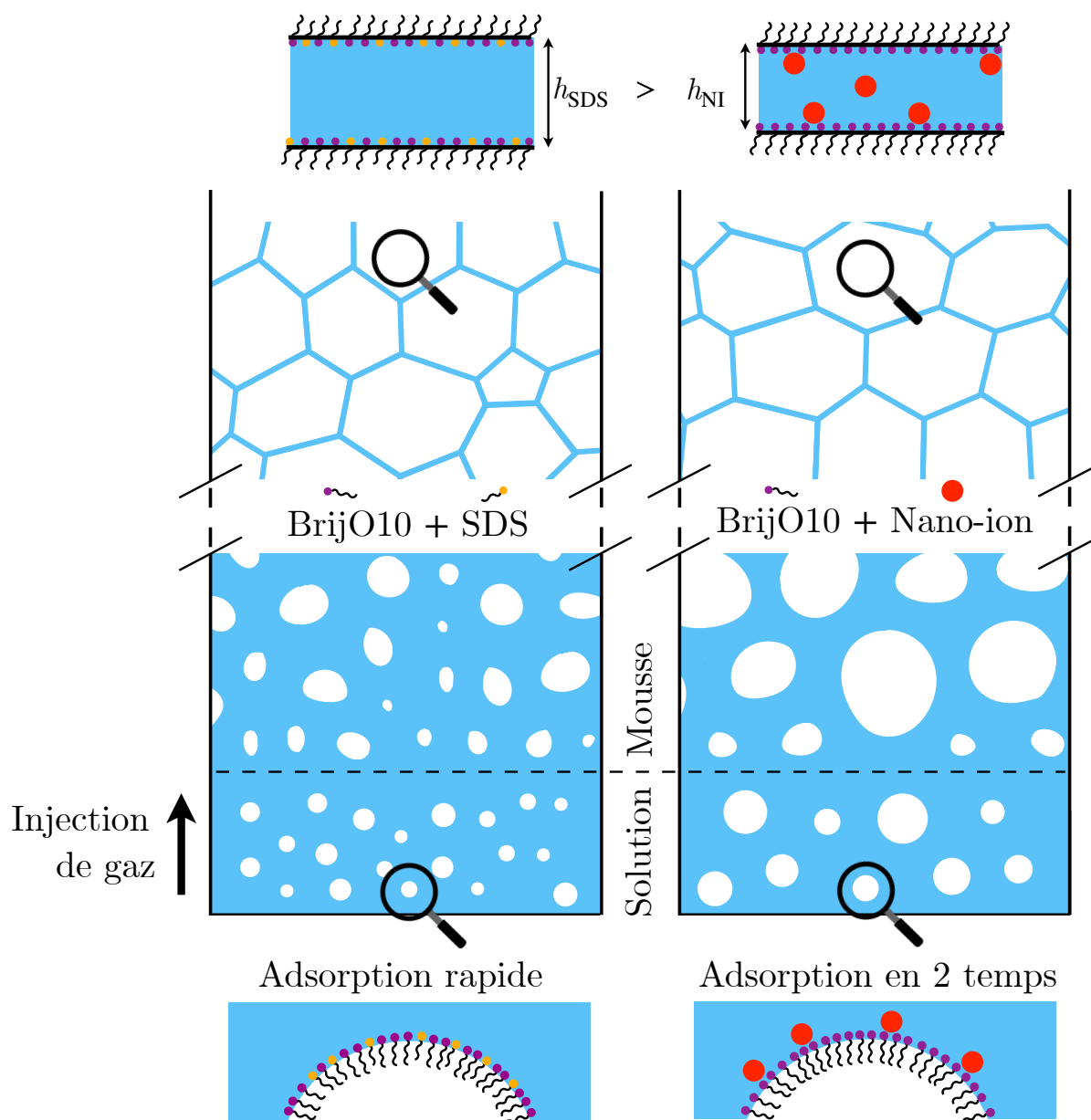


Figure 7.20 – Représentation schématique de la formation et de la stabilisation d’une mousse liquide en fonction de sa formulation. À gauche, la mousse est formulée à partir de deux tensioactifs, le BrijO10 et le SDS, tandis qu’à droite la mousse contient du BrijO10 et des nano-ions. La phase liquide est représentée en bleue et la phase gazeuse est représentée en blanc. Pendant la phase de moussage, les bulles qui émergent du disque poreux ont initialement la même taille, cependant, la dynamique d’adsorption plus lente dans le système contenant des nano-ions entraîne la formation de bulles plus grosses. Par conséquent, la mousse formulée avec des nano-ions entraîne moins d’eau. En haut de la colonne, lorsqu’il s’agit d’une mousse sèche, la répulsion électrostatique stabilise le film entre les bulles. Dans l’échantillon SDS, le film est plus épais, probablement en raison de la plus grande quantité d’eau entraînée par la mousse. Pour l’échantillon contenant des nano-ions, les nano-ions non adsorbés contribuent à l’écrantage des charges. Les micelles, présentes dans les films et les canaux liquides, ne sont pas représentées dans le schéma afin de ne pas surcharger la figure.

Synthèse du chapitre :

► L'étude de la stabilité des mousses liquides révèle que les nano-ions permettent d'obtenir un gain important de la stabilité de la mousse, qui en fonction des rapports molaires, peut même être plus efficace que pour des tensioactifs ioniques, grâce à une répulsion électrostatique forte. En revanche, aux concentrations molaires élevées en nano-ions, la saturation probable de l'interface font que les nano-ions non adsorbés ne contribuent plus à la stabilisation de la mousse, mais à sa déstabilisation en écrantant les charges, diminuant alors la répulsion électrostatique entre les deux interfaces du film et donc la stabilité de la mousse.

► La dynamique d'adsorption des agents de surface+nano-ions à l'interface est plus lente que celle d'un système ne contenant que des tensioactifs, ce qui peut s'expliquer par deux raisons :

- Le temps de diffusion du volume vers l'interface est plus long en raison de l'adsorption préalable du tensioactif non ionique ;
- Une barrière énergétique peut apparaître en raison de la formation d'une couche de nano-ion lors du remplissage progressif des sites d'adsorption.

Lors de la phase de moussage et donc lors de la création des interfaces de la mousse, le rayon initial des bulles est plus important pour les échantillons contenant des nano-ions, ce qui peut être attribué à cette dynamique d'adsorption plus lente.

► La mousse contenant des nano-ions se trouve, dès sa formation, à un stade de drainage et de mûrissement avancé comparé aux mousses formulées avec du SDS, en raison de la taille plus grande des bulles dans la mousse et de la quantité d'eau entraînée plus faible. Cependant, la répulsion électrostatique très forte due à la plus grande charge des nano-ions par rapport au SDS permet de stabiliser les films inter-bulles et de retarder l'effondrement de la mousse.

► L'analyse microstructurale de mousse permet de suivre l'évolution temporelle de l'épaisseur de film. Pour la mousse formulée à partir du BrijO10 seul, il n'est possible que de mesurer une épaisseur maximale critique $h_c = 11$ nm, l'épaisseur réelle étant plus faible. Il est ainsi probable que des films noirs de Newton puissent être observés dans des mousses tridimensionnelles. Pour les mousses contenant des charges, l'épaisseur du film évolue au cours du temps par des sauts d'épaisseur. Ces paliers sont peut-être la conséquence de l'hydrodynamique qui limite la compression du film et le stabilise à une épaisseur constante.

Ouverture

**Décorrélation des mécanismes de
vieillessement des mousses liquides**

8

Résultats préliminaires

Étude du vieillissement d'une mousse liquide

Sommaire

8.1	Mousse de référence (étude en drainage libre et forcé)	140
8.2	Dissociation des mécanismes de vieillissement	143
8.2.1	Effet d'écrantage	143
8.2.2	Utilisation d'un fluide visqueux	145
8.2.3	Rôle de la solubilité du gaz	146
8.3	Lien avec la stabilité de la mousse	150

Les données présentées dans ce chapitre ont été obtenues après l'arrêt prolongé de 17 mois du réacteur nucléaire à l'ILL, soit quelques semaines avant la fin de cette thèse. Ce chapitre constitue donc une pré-analyse. La mousse étudiée dans le chapitre 5, stabilisée avec 0,5 mM de BrijO10 et 0,2 mM de SDS, sert de base à ce chapitre. Afin de tenter de décorréler les mécanismes de déstabilisation de la mousse, nous avons varié la viscosité du fluide, le gaz utilisé, et ajouté des espèces ioniques pour créer un effet d'écrantage des charges. Le dispositif d'étude en drainage forcé a également été utilisé pour tenter d'étudier la cinétique de regonflement des films inter-bulles.

La mode opératoire de fabrication des mousses est légèrement différent : jusqu'à présent, 40 mL de solution moussante étaient injectés au fond de la colonne. Cette quantité est augmentée à 50 mL pour deux raisons. La première est justifiée par les résultats du chapitre 7 où la solution était presque totalement épuisée en fin de moussage pour l'échantillon de référence SDS 2.5/1. La seconde raison est liée à l'utilisation du dispositif d'étude du drainage forcé : la solution est prélevée directement en bas de la colonne pour être réinjectée par le haut, ce qui nécessite une quantité plus importante de solution moussante. De plus, la colonne est de plus fermée en haut par un socle pour limiter l'évaporation,

ce qui n'était pas le cas précédemment. La durée de la phase de moussage n'est pas modifiée, et dure quatre minutes, comme précédemment. Une fois la phase de moussage arrêtée, un flux de gaz est maintenu à 2 mL/min pour éviter une fuite de liquide à travers le disque poreux. Sauf mention du contraire, le gaz utilisé est du diazote, et le solvant est du D₂O (pureté isotopique de 99,9%).

8.1 Mousse de référence (étude en drainage libre et forcé)

La mousse de référence (formulée à partir de 0,5 mM de BrijO10 et 0,2 mM de SDS) a de nouveau été étudiée, au niveau des hauteurs associées aux prismes 2 et 3. Le drainage forcé a été déclenché 1h25 (85 min) après l'arrêt du moussage, avec un débit de 1 mL/min. Le dispositif du drainage forcé est présenté dans la section 4.3. Après le déclenchement, l'étude a été réalisée au niveau du prisme 3 uniquement, afin de suivre la cinétique de regonflement des films. La Fig. 8.1 présente les courbes d'intensité de diffusion de neutrons avant et après le déclenchement du drainage forcé au niveau du prisme 3. La Fig. 4.11 dans le chapitre 4 montre les images optiques et les données de diffusion mesurées avant et après déclenchement du drainage forcé.

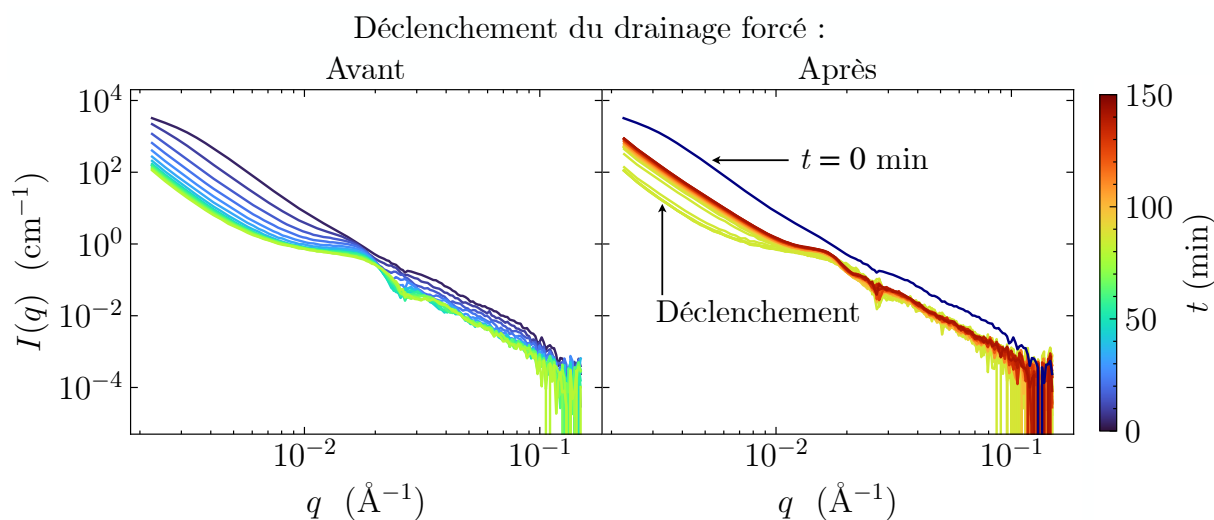


Figure 8.1 – Courbes d'intensité de diffusion $I(q)$ de neutrons moyennées radialement mesurées au cours du temps au niveau du prisme 3. À gauche, les données sont obtenues en drainage libre, avant le déclenchement du régime forcé. À droite, les données sont obtenues après le déclenchement. Les données mesurées à l'instant initial sont également représentées.

Dès le déclenchement du drainage forcé, on observe la remontée immédiate du signal aux faibles q , ce qui traduit la réhydratation des bords de Plateau. En effet, l'intensité est proportionnelle à la surface spécifique des bords de Plateau, qui peut augmenter pour deux raisons : soit le nombre de bords de Plateau augmente, soit c'est la surface des bords de Plateau qui augmente, cette dernière dépendant directement du rayon r_{PB} . C'est bien la seconde raison qui est responsable de l'augmentation de l'intensité. L'intensité varie très peu au niveau de l'épaule présente à l'angle critique de réflexion des films. Le niveau d'intensité y est proportionnel à la surface spécifique de films. La densité ne variant

pas, l'augmentation est probablement liée à l'épaississement des films. Les oscillations semblent toujours présentes en fin d'expérience, laissant présager la possibilité d'extraire une épaisseur de films. Enfin, pour les q élevés, l'intensité ne semble pas évoluer, même si la mousse est réhydratée dans son ensemble. En effet, on peut remarquer un écart très important entre le signal mesuré au début de l'expérience et en fin d'expérience. La mousse est certes plus sèche qu'au début de l'expérience, mais la réhydratation de la mousse ne semble pas affecter le signal aux q élevés. Cela traduit probablement la complexité de décrire correctement la contribution micellaire dans la mousse, probablement liée au confinement des micelles. En effet, même l'étude en drainage libre montrait des écarts conséquents entre la fraction liquide estimée par l'analyse SANS et celle obtenue par les autres méthodes d'analyse (analyse d'image, conductivité ou signal de transmission de neutrons).

Afin d'appliquer la procédure d'ajustement, les données sont tracées en représentation de Porod ($I \cdot q^4$ en fonction de q). La Fig. 8.2 présente les données brutes et l'ajustement correspondant pour quatre moments différents.

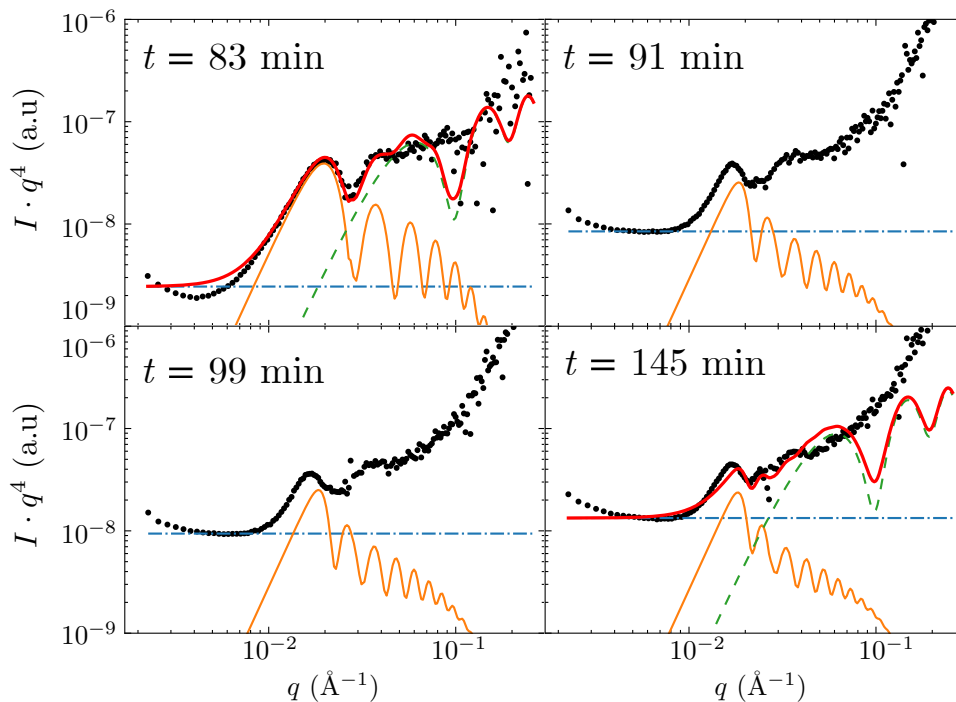


Figure 8.2 – Données expérimentales (points noirs) et ajustement de l'intensité de diffusion I , représentée en $I \cdot q^4$, mesurée au niveau du prisme 3, avant le déclenchement du régime forcé ($t = 83$ min), et après déclenchement à trois instants différents. La procédure d'ajustement ne parvient à décrire les oscillations après le déclenchement du drainage forcé ($t = 91$ et 99 min) et n'a pas été représentée. En fin d'expérience ($t = 145$ min), un ajustement est représenté, bien qu'il ne parvienne pas à décrire correctement les oscillations.

La procédure d'ajustement est appliquée sans difficulté avant le déclenchement du drainage forcé. On observe des oscillations bien définies, qui sont très bien décrites par la fonction de réflectivité. Ce n'est plus le cas une fois le régime de drainage forcé lancé. Les oscillations sont certes toujours présentes dans les données brutes, mais ne peuvent plus être décrites par le modèle de réflectivité. En effet, le minimum d'intensité, vers $0,025 \text{ \AA}^{-1}$, est aplati,

ce qui est probablement dû à l'apparition d'une polydispersité entre les films inter-bulles. Il est possible lors de la phase de drainage forcé, le liquide ne réhydrate pas simultanément tous les films. En effet, le liquide passe probablement en priorité par les bords de Plateau, qui sont plus épais, et offrent une résistance hydrodynamique plus faible. Ensuite, le liquide s'écoule progressivement à travers les films, ce qui crée une polydispersité d'épaisseur des films présents dans le volume de diffusion. Jusqu'à présent, le modèle d'analyse des courbes de diffusion ne faisait pas de distinction entre la rugosité de l'interface et la dispersion des épaisseurs entre les films. Même en ajoutant un paramètre pour décrire la dispersion entre les épaisseurs des films, il n'est toujours pas possible de décrire ces oscillations. Ces observations pourraient indiquer la présence de deux épaisseurs de film dans la mousse : un film épais réhydraté et un film fin pas encore hydraté. Il serait peut-être possible que différentes combinaisons de ces deux épaisseurs puissent ajuster les données, bien que cela n'ait pas été vérifié. Cependant, il est toujours possible d'extraire les deux surfaces spécifiques. La Fig. 8.3 présente les différents paramètres mesurés simultanément sur le dispositif multi-échelle. L'analyse d'image permet d'extraire R_{32} et ϕ , tandis que l'analyse SANS permet d'obtenir les surfaces spécifiques S/V et l'épaisseur du film h , à condition que les oscillations le permettent.

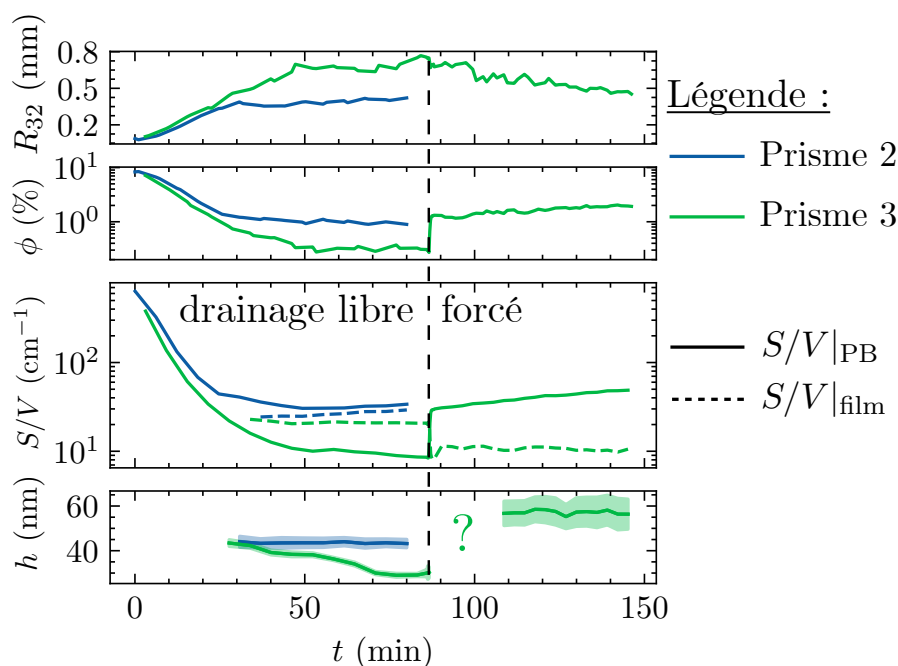


Figure 8.3 – Évolution temporelle du rayon moyen de Sauter R_{32} , de la fraction liquide estimée par analyse d'image ϕ , de la surface spécifique des bords de Plateau $S/V|_{\text{PB}}$ et des films $S/V|_{\text{film}}$, tracées respectivement en trait plein et en trait pointillé, ainsi que de l'épaisseur de film h . Les données obtenues au niveau du prisme 2, mesurées uniquement dans le régime de drainage libre, sont représentées en bleu, et celles mesurées au niveau du prisme 3 sont représentées en vert. Une ligne verticale en pointillés permet de distinguer le régime forcé du régime libre.

Durant le drainage libre, on observe un comportement similaire entre les deux hauteurs étudiées jusqu'à 30 minutes, moment où un décrochage semble apparaître au niveau du prisme 2 pour les données "macroscopiques", incluant les bulles et les bords de Plateau (le rayon R_{32} , la fraction liquide ϕ et la surface spécifique des bords de Plateau $S/V|_{\text{PB}}$). Ce changement de tendance s'observe également au niveau du prisme 3, mais plus

tardivement, vers 50 min. Ces décrochages sont probablement une conséquence du bullage après moussage, même avec un débit faible de 2 mL/min. En revanche, l'épaisseur du film ne semble pas être impactée par ce nouveau mode opératoire. On peut en effet remarquer que l'évolution de l'épaisseur de film mesurée au niveau du prisme 2 est similaire à celle mesurée dans les chapitres 5 et 7, et la valeur de fin d'expérience est également très proche (autour de 40 nm). Ce résultat est extrêmement positif et démontre la reproductibilité de nos expériences. Après le déclenchement du drainage forcé, on observe une remontée quasi-instantanée de la fraction liquide et de la surface spécifique des bords de Plateau, en moins de 2 minutes. La surface spécifique des films diminue également de manière instantanée, mais cette diminution est liée à l'augmentation de la surface des bords de Plateau. Elle remonte ensuite, avec un léger décalage par rapport à celle des bords de Plateau, à partir de la 5ème minute après le déclenchement du régime forcé. Cela pourrait être le résultat d'une réhydratation décalée des films. Cependant, nous ne sommes pas en mesure de le vérifier avec l'épaisseur du film en raison de l'impossibilité d'extraire ces données à cause des oscillations mal définies. Néanmoins, ce résultat sur la surface spécifique des films semble indiquer une réhydratation des films plus tardive. En fin d'expérience, il est à nouveau possible d'analyser les oscillations à l'aide d'une courbe de réflectivité. Les oscillations sont cependant moins bien définies qu'auparavant, ce qui se traduit par une erreur significative dans la détermination de l'épaisseur du film sur la Fig. 8.3. La cinétique de réhydratation des films n'est pas accessible, ce qui se manifeste par l'absence de valeur pour l'épaisseur du film pendant les 20 premières minutes du drainage forcé, indiquée par un point d'interrogation sur cette même figure.

La mousse SDS 2.5/1 sert de base pour la suite de ce chapitre. Dans le but d'étudier le rôle distinct du drainage, du mûrissement et de la coalescence sur cette mousse liquide, nous allons essayer de dissocier ces trois mécanismes de vieillissement de la mousse. Pour ce faire, nous allons notamment induire un effet d'écrantage en ajoutant du NaCl pour réduire la répulsion électrostatique et favoriser la coalescence, modifier sur la viscosité du fluide pour ralentir le drainage, ou utiliser un gaz non soluble dans l'eau pour inhiber le mûrissement.

8.2 Dissociation des mécanismes de vieillissement

8.2.1 Effet d'écrantage

Pour induire cet effet d'écrantage, 20 mM de NaCl sont ajoutés à la solution. Cet écrantage vise à affiner les films en réduisant la répulsion électrostatique entre les deux interfaces du film. La Fig. 8.4 présente l'évolution de l'intensité mesurée à la hauteur du second prisme pour le BrijO10, obtenue dans le cadre du chapitre 7, ainsi que les données du SDS écranté. Étant donné que la stabilité de la mousse est réduite en présence de NaCl, cette étude a été réalisée uniquement à la hauteur du second prisme. Les données du BrijO10 sont rappelées dans la figure pour faciliter la comparaison entre les deux systèmes. Pour le BrijO10, la mousse s'effondre après 40 minutes, d'où l'absence de données après cette durée. Les données sans écrantage, mesurées au niveau du prisme 2, présentent le premier maximum à $q = 0,018 \text{ \AA}^{-1}$ (voir Fig. 8.2 ou 5.16) tandis qu'en présence de NaCl, ce maximum est déplacé à $q = 0,025 \text{ \AA}^{-1}$. Ce déplacement vers des q plus élevés est la conséquence d'une épaisseur de film inter-bulles plus faible. La deuxième oscillation est également déplacée et se situe dans la région des q où la contribution des micelles prédomine, ce qui rend

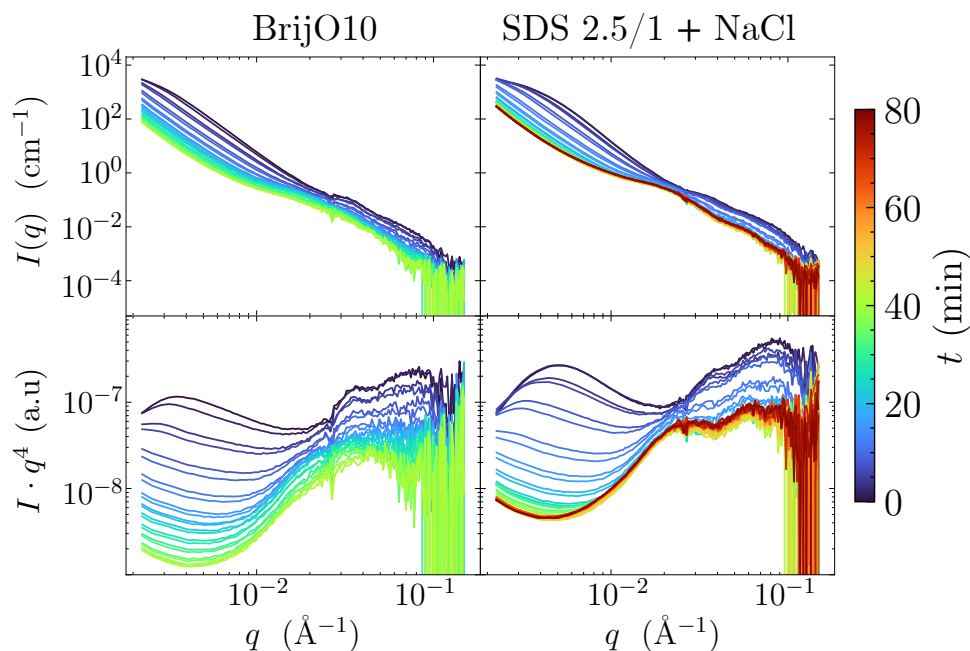


Figure 8.4 – Données SANS moyennées radialement en fonction du temps, du bleu ($t = 0$ min) au rouge ($t = 80$ min), en représentation normale en haut $I(q)$ et en représentation de Porod $I \cdot q^4(q)$ en bas. À gauche, la mousse est formulée à partir du BrijO10 (données présentées dans le chapitre 7) et à droite, la mousse est formulée à partir du SDS 2.5/1 avec ajout de 20 mM de NaCl. Ces données ont été mesurées à la hauteur du prisme 2.

difficile l'extraction d'une épaisseur de film. Nous avons rencontré le même problème pour le BrijO10, où aucun minimum n'était visible pour cet échantillon. Nous avons donc seulement pu déterminer une épaisseur critique h_c dans la section 7.4.2.1 qui était de 11 nm, l'épaisseur réelle étant inférieure à h_c . Un ajustement manuel est appliqué aux données, de la manière que pour le BrijO10, afin d'extraire cette épaisseur critique. La Fig. 8.5 montre l'ajustement correspondant, pour lequel le minimum d'intensité coïncide avec le minimum de la fonction de réflectivité.

Les paramètres de cet ajustement manuel sont présentés dans la Table 8.1.

PARAMÈTRES AJUSTÉS	$S/V _{\text{PB}}$ (cm^{-1})	$S/V _{\text{film}}$ (cm^{-1})	h (nm)	ϕ (%)
Ajustement manuel	17	3	16	3,4

Table 8.1 – Paramètres obtenus lors de l'ajustement manuel des données de diffusion pour la mousse SDS 2.5/1+NaCl.

Ces données pourraient être décrites pour une épaisseur plus petite, donc l'épaisseur de 16 nm correspond à une épaisseur maximale, telle que $h_{\text{réelle}} < 16$ nm. En effet, si la fonction de réflectivité est translatée vers les q faibles (ce qui revient à augmenter l'épaisseur h), alors une troisième oscillation apparaîtrait dans les données, liée au second maximum de la fonction réflectivité, ce qui n'est pas le cas ici.

Pour la mousse formulée à partir du SDS avec NaCl, l'épaisseur critique est plus importante que celle estimée pour le BrijO10 seul. Ce point est cohérent avec le maintien de la répulsion

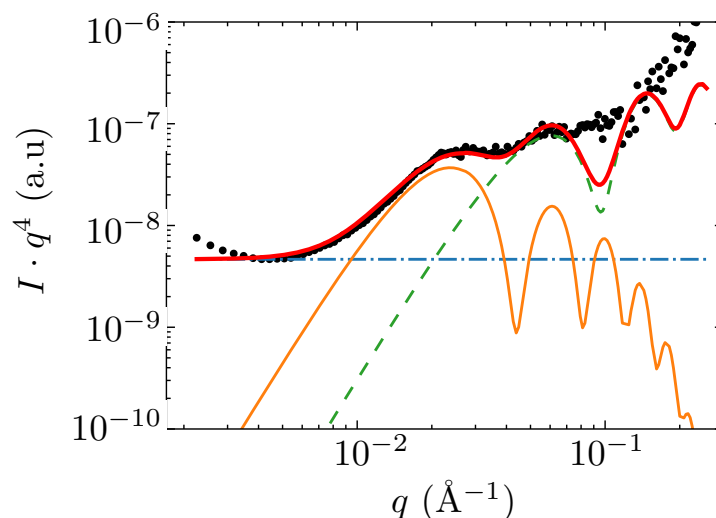


Figure 8.5 – Ajustement manuel des données de diffusion mesurées pour la mousse formulée à partir de 0,5 mM de BrijO10 + 0,2 mM de SDS + 20 mM de NaCl. Le graphe est en représentation de Porod $I \cdot q^4(q)$. La rugosité a été fixée à 1 nm. L'épaisseur de film pour cet ajustement manuel est de 16 nm.

électrostatique entre les deux interfaces du film, que cette répulsion soit plus faible que pour le système sans NaCl (épaisseur de 40 nm) au niveau du prisme 2. Ces données seront reliées avec la stabilité globale de la mousse dans la dernière section de ce chapitre. Si le NaCl permet d'influencer l'épaisseur de film, il ne semble pas avoir d'influence sur la cinétique du drainage. Ainsi, dans la suite, nous étudierons le rôle d'un agent viscosifiant sur la structure de la mousse.

8.2.2 Utilisation d'un fluide visqueux

Afin de réduire la cinétique du drainage, il est possible de jouer sur la viscosité du fluide. Pour cela, 0,1% en masse de gomme de xanthane a été rajouté à la solution de SDS 2.5/1. La gomme de xanthane, $C_{35}H_{49}O_{29}$, est un polysaccharide ramifié, constitué d'une combinaison de quatre composés : le glucose, le mannose, l'acide glucuronique et l'acide pyruvique.

Cette étude a été menée initialement au niveau du prisme 2. Au cours de l'expérience, au vu des images optiques de la mousse très humide, le protocole d'acquisition des données a été modifié à partir de la 125^{ème} minute : le bullage a été arrêté, et les données ont été mesurées de manière alternée au niveau des prismes 2 et 3, comme dans l'étude en drainage libre de la mousse de référence présentée dans la section 8.1). La Fig. 8.6 présente les données obtenues au cours du temps au niveau du prisme 2 et 3.

La mousse semble être trop humide pour permettre une analyse des données, ce qui se traduit par la disparition de l'oscillation au niveau de l'angle critique. C'est le cas pendant les 120 premières minutes pour les données mesurées au niveau du prisme 2. Cette oscillation est probablement masquée par le signal des bords de Plateau. Lorsque la mousse est humide, la contribution des bords de Plateau est en effet très élevée et peut également prédominer dans la zone intermédiaire en q . C'est d'ailleurs le cas pour toutes les mousses présentées dans ce manuscrit, mais sur des temps plus courts. Par exemple, dans le chapitre 5, on peut observer sur la Fig. 5.16 que cela se produit pendant

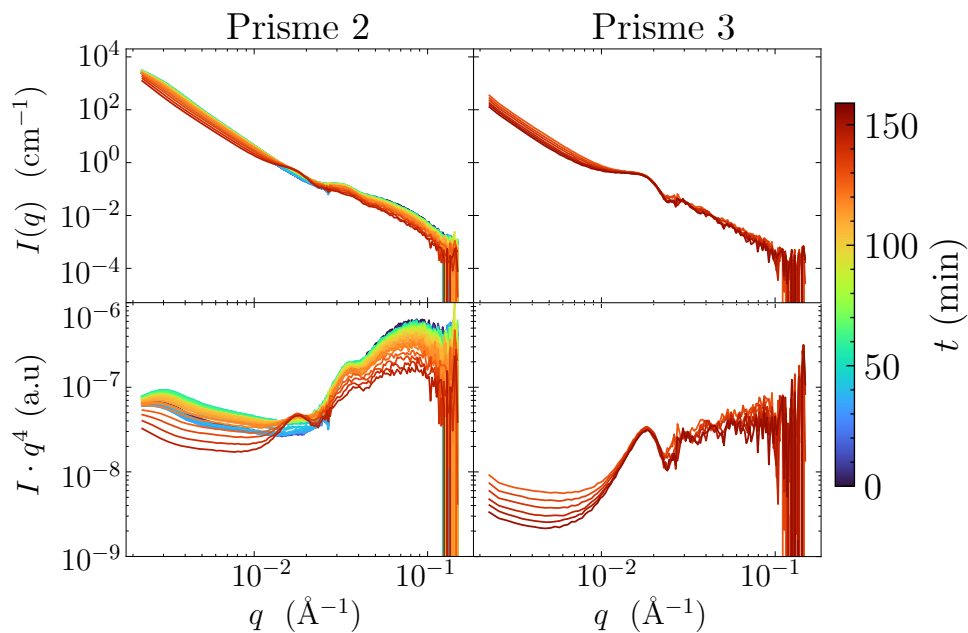


Figure 8.6 – Données SANS moyennées radialement et fonction du temps, du bleu, $t = 0$ min au rouge, $t = 120$ min en représentation normale en haut $I(q)$ et en représentation de Porod $I \cdot q^4(q)$ en bas. Les données présentées à gauche (respectivement à droite) ont été mesurées au niveau du prisme 2 (respectivement au niveau du prisme 3).

les cinq premières minutes. L'arrêt du bullage à partir de la 125ème minute a accéléré l'apparition de la première oscillation au niveau du prisme 2. La mesure au niveau prisme 3 n'a été réalisée qu'à partir de la 128ème minute, ce qui explique l'absence de données pour les temps inférieurs à 128 minutes sur la Fig. 8.6. Les oscillations observées sont bien définies, ce qui suggère la présence de films monodisperses d'épaisseurs intermédiaires (environ 40 nm). Cependant, l'analyse n'a pas été effectuée pour cet échantillon car il est nécessaire de refaire la mesure au niveau des prismes 2 et 3 en arrêtant le bullage. En effet, on observe que l'intensité aux faibles q remonte à partir de 30 minutes en raison du protocole expérimental de maintien d'un faible bullage après la phase de moussage. Cet échantillon devra donc être étudié de nouveau en arrêtant le bullage après la phase de moussage.

Dans la suite, un gaz peu soluble dans l'eau sera utilisé pour éteindre le mûrissement dans la mousse. Au vu des données obtenues pour l'échantillon avec la gomme du xanthane, le bullage durant toute l'étude du vieillissement a été arrêté après la procédure de moussage. Afin d'éviter que le liquide ne traverse le disque poreux au cours de l'expérience, un bullage est initié toutes les heures, pendant 10 secondes, à un débit de 2 mL/min. Cette valeur est suffisamment faible pour ne pas déstructurer la mousse et empêcher le passage de la solution à travers le disque poreux.

8.2.3 Rôle de la solubilité du gaz

Pour arrêter le mûrissement, nous avons utilisé un mélange de gaz composé de diazote et de perfluorohexane C_6F_{14} , un gaz insoluble dans l'eau, comme illustré dans la Figure 8.7 et expliqué ci-dessous.

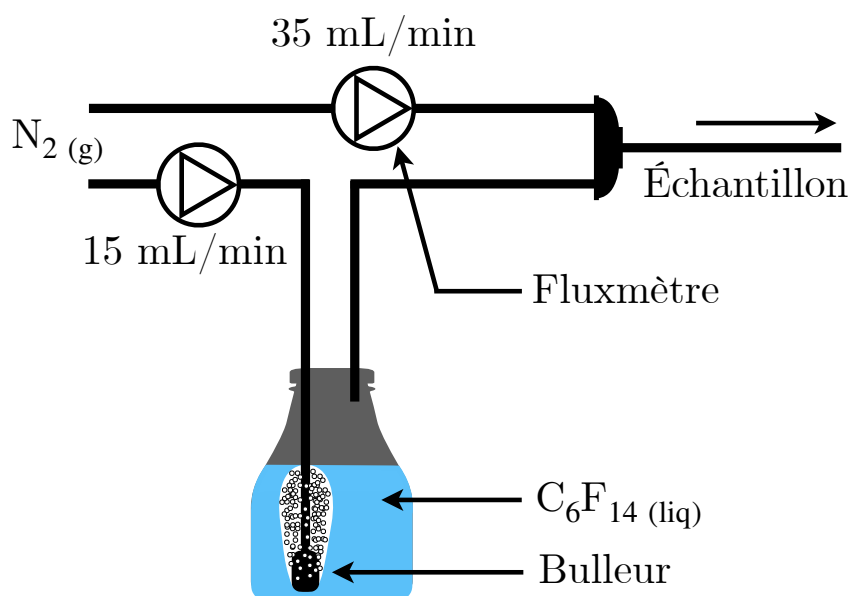


Figure 8.7 – Représentation schématique du dispositif de mélange des deux gaz. Du dizaote est injecté dans une solution de perfluorohexane au travers d'un bulleur. Ce dizaoté saturé en C_6F_{14} est ensuite mélangé à du dizaote pur.

La concentration de fluorocarbures dans le gaz a été fixée en contrôlant la pression partielle p du perfluorohexane dans N_2 par rapport à sa pression de vapeur¹ p_0 , qui vaut 24 kPa à 20°C [158]. Le rapport p/p_0 a été fixé à 0,3. Pour cela, deux débitmètres ont été utilisés : le premier pour d'injecter 35 mL/min de diazote et le second pour injecter 15 mL/min de dizaote saturé en perfluorohexane. Les deux gaz sont ensuite mélangés avant de passer à travers le disque poreux. Avant de démarrer l'expérience, les deux débitmètres ont été ouverts pendant 20 minutes afin de garantir un mélange de gaz homogène, ce qui assure un vieillissement uniforme de la mousse dans toute la colonne.

Comme mentionné dans la section précédente, le bullage après moussage est effectué toutes les heures, pendant 10 secondes, à un débit de 2 mL/min, afin d'éviter toute fuite de liquide à travers le fritté. Les mesures sont réalisées au niveau des prismes 2 et 3. La Fig. 8.8 présente l'évolution des photos optiques de la mousse au fil du temps au niveau du prisme 2 et 3, ainsi que les données SANS correspondantes.

Au vu de l'absence d'effondrement de la mousse, une mesure au niveau du prisme 4 est ajoutée à partir de la 230ème minute (3h50). L'expérience est volontairement arrêtée après 5h de mesure, la mousse ne s'étant pas effondrée. La durée de vie de la mousse est en effet très longue par rapport aux autres échantillons, ce qui s'explique par la très faible solubilité du perfluorohexane dans l'eau (voir le tableau 2.1, qui compare les solubilités entre différents gaz). Une analyse des images permet d'extraire le rayon moyen de Sauter R_{32} et la fraction liquide ϕ . Les deux surfaces spécifiques et l'épaisseur du film sont obtenues par l'analyse des courbes de diffusion. Ces quatre paramètres sont représentés sur la Fig. 8.9. Le rayon évolue très lentement, passant de 0,1 mm à moins de 0,3 mm à la fin de l'expérience après 5h. La différence avec la mousse fabriquée à partir de dizaote pur (présentée dans la section 8.1 avant le déclenchement du drainage forcé) est très importante. Au bout de 30

1. La pression de vapeur est la pression partielle de la vapeur d'un corps présent également sous forme liquide.

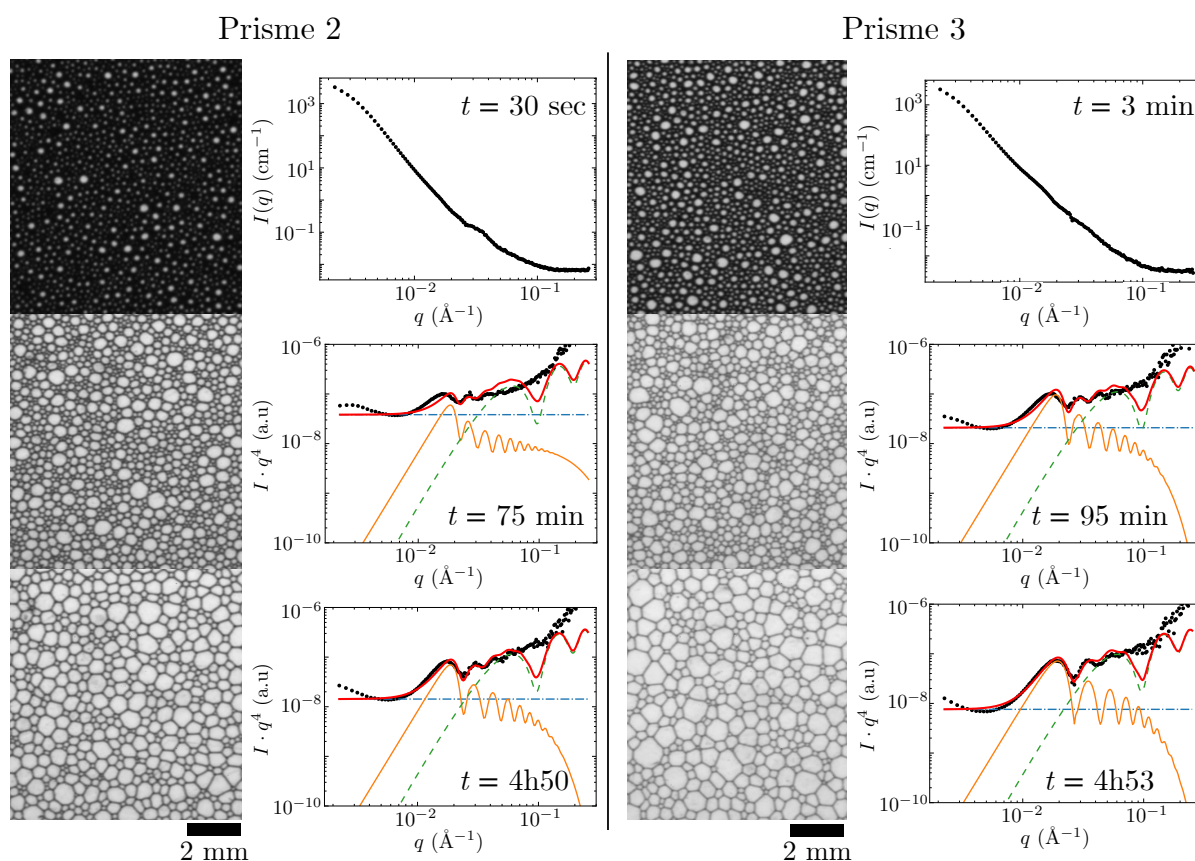


Figure 8.8 – Images 2D de la mousse et courbes d'intensité de diffusion, mesurée simultanément, au niveau des prismes 2 et 3. Le temps associé à chaque mesure est indiqué dans le graphe représentant l'intensité de diffusion. Les données en haut correspondent à la première mesure, effectuée 30 sec après l'arrêt du moussage au niveau du prisme 2 et à la 3ème minute pour le prisme 3. Les données du bas ont été mesurées juste avant la fin de l'expérience, un peu avant les 5 heures d'expérience. Étant donné qu'il n'était pas possible d'ajuster les données de diffusion en début d'expérience, seules les données expérimentales sont présentées. Pour les mesures intermédiaire et en fin d'expérience, les données sont représentées en représentation de Porod avec l'ajustement associé.

minutes, le rayon mesuré était déjà 0,38 mm à la hauteur du prisme 2 et 0,46 mm au niveau du prisme 3 contre respectivement 0,12 et 0,13 avec du perfluorohexane. On peut également remarquer que les valeurs des rayons sont très proches aux deux hauteurs jusqu'à 120 minutes, moment à partir duquel, le rayon moyen mesuré au niveau du prisme 3 augmente plus rapidement. Le perfluorohexane ralentit en effet le mûrissement et la coalescence, en accord avec la littérature [62]. L'étude de la fraction liquide, et des surfaces spécifiques suggère également, en comparant avec les valeurs obtenues dans la section 8.1, que le perfluorohexane ralentit également le drainage. C'est en réalité une conséquence directe des résultats précédents. La diminution de la coalescence et du mûrissement maintient un nombre important de bords de Plateau et de films, ce qui diminue la perméabilité de la mousse (qui reflète son aptitude à se laisser traverser par un fluide). Cette dernière est en effet liée à longueur des bords de Plateau (comme discuté dans la section 2.1.2). Ces derniers étant plus petits et plus nombreux, la perméabilité est plus faible, ce qui ralentit le drainage. Enfin, le dernier paramètre mesuré correspond à l'épaisseur de film.

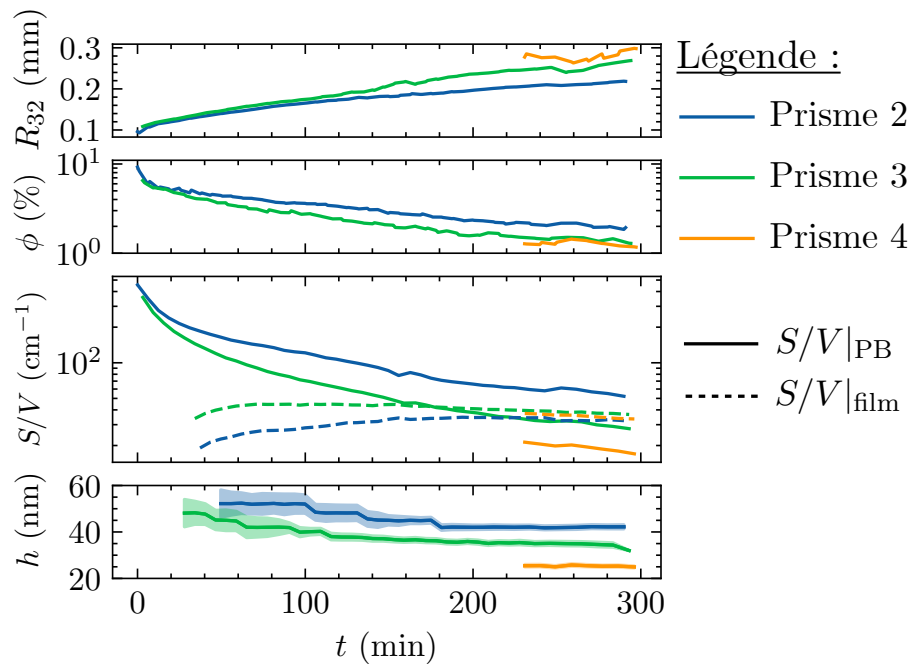


Figure 8.9 – Évolution temporelle du rayon moyen de Sauter R_{32} , de la fraction liquide estimée par analyse d'image ϕ , de la surface spécifique des bords de Plateau $S/V|_{PB}$ et des films $S/V|_{film}$, tracées respectivement en trait plein et en trait pointillés, et l'épaisseur de film h . Les données mesurées à la hauteur du prisme 2 sont représentées en bleu, en vert pour le prisme 3, et en orange pour le prisme 4. Les données obtenues au niveau du prisme 4 n'ont été mesurées qu'à partir de 230 minutes, ce qui explique l'absence de points avant.

Ces derniers sont également bien plus épais en présence du perfluorohexane : vers 100 minutes, l'épaisseur du film était de 43 nm au niveau du prisme 2 et de 34 nm au niveau du prisme 3 pour les mousses fabriquées avec du diazote, contre 52 nm et 40 nm en présence du perfluorohexane. Cette différence d'épaississement des films est probablement la conséquence d'une cinétique de drainage plus lente.

L'évolution temporelle de l'épaisseur du film inter-bulles est de nouveau représentée sur la Fig. 8.10 pour permettre une meilleure visualisation de son évolution au fil du temps. On peut remarquer que les sauts d'épaisseur, déjà observés et discutés dans le chapitre 7 sont également présents dans ces nouvelles données. Plus intéressant encore, les épaisseurs mesurées au niveau du prisme 3 sont également mesurées au niveau du prisme 2. Ainsi, l'épaisseur des films dans la mousse ne semble ainsi ne pas prendre des valeurs au hasard, mais semble être déterminée par la formulation chimique de la solution moussante. L'origine de ces sauts reste cependant difficile à déterminer, bien que ces nouveaux résultats semblent être davantage en accord avec le second scénario envisagé dans la section 7.4.2.2, où l'hydrodynamique et la compression des films qui en résultent semblent contrôler l'épaisseur des films dans la mousse. En effet, ces sauts d'épaisseur disparaissent aux temps élevés au niveau du prisme 3, ce qui est associé au second régime de drainage où la fraction liquide et la pression capillaire évoluent de manière plus faible. La valeur des paliers est autour de 3 nm, valeur assez proche de la taille caractéristique des micelles en solution. La diminution de l'épaisseur du film inter-bulles est ainsi peut être reliée à la suppression d'une couche micellaire au sein du film.

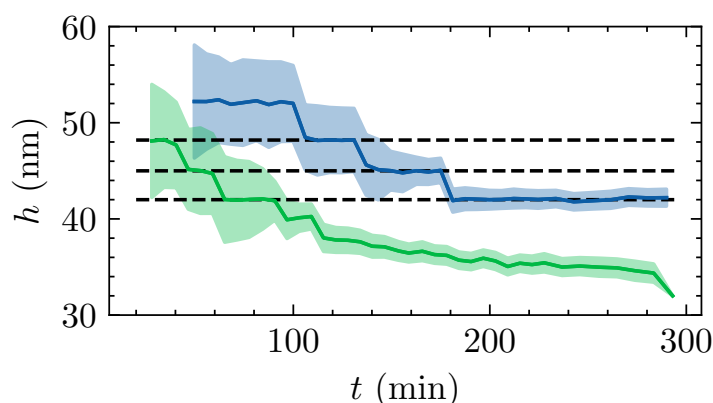


Figure 8.10 – Évolution temporelle de l'épaisseur de film h mesurées à la hauteur du prisme 2 et 3, représentées respectivement en bleu et vert. Trois lignes horizontales en pointillées sont tracées à 48.3, 44.7 et 41.8 nm.

Dans la dernière partie, ces nouveaux résultats seront interprétés au regard du comportement macroscopique de la mousse, qui sera étudié à l'aide du FOAMSCAN, l'appareil de mesure développé par Teclis Scientific.

8.3 Lien avec la stabilité de la mousse

Le comportement macroscopique des quatre mousses étudiées dans ce chapitre est représenté sur la Fig. 8.11. Les volumes de mousse et de solution ont été mesurés sur le FOAMSCAN lors d'une étude en drainage libre. Comme pour l'ensemble des résultats présentés dans ce chapitre, 50 mL de solution sont injectés en bas de la colonne. Les solutions sont préparées dans de l'eau millipore pour cette section.

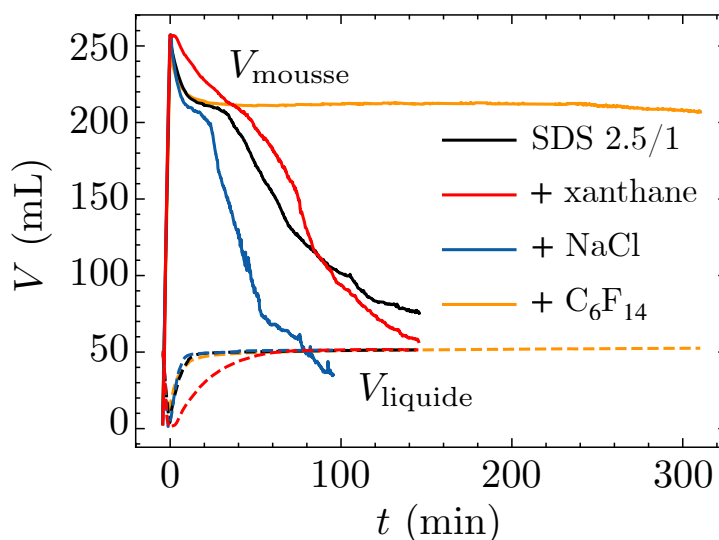


Figure 8.11 – Évolution du volume de la mousse (ligne en trait plein) et de la solution en bas de la colonne (ligne en pointillée) en fonction du temps. Le temps $t = 0$ correspond à la fin de la formation de mousse pour pouvoir comparer ces données avec celles obtenues avec le dispositif "multi-échelle".

La mousse qui sert de référence à ce chapitre est représentée en noir. Elle correspond à l'échantillon SDS 2.5/1, formulée à partir de 0,5 mM de BrijO10 et 0,2 mM de SDS. L'ajout de NaCl diminue la stabilité de la mousse, en diminuant le plateau avant destruction de la mousse mais également en accélérant la vitesse d'effondrement de la mousse. Ce résultat est donc la conséquence de l'affaiblissement de la répulsion électrostatique, expliqué par l'écrantage provoqué par l'ajout de NaCl. L'épaisseur des films est en effet plus faible : à la 80ème minute, l'épaisseur h est inférieure à 16 nm au niveau du prisme 2 contre plus de 40 nm pour la mousse formulée sans NaCl.

Concernant la gomme de xanthane, elle ne semble pas augmenter la stabilité de la mousse. En revanche, elle ralentit la cinétique du drainage, comme le suggère la diminution du volume de mousse après l'arrêt du moussage, ou l'augmentation moins rapide du volume de solution en bas de la colonne par rapport à la mousse de référence. Cependant, il est important de noter que ces résultats ne peuvent pas être directement reliés à ceux obtenus sur le dispositif multi-échelle en raison du maintien du bullage après le moussage.

En ce qui concerne la mousse fabriquée à partir d'un mélange de diazote et de perfluorohexane, la stabilité de la mousse est très importante. La mousse ne s'effondre pas, même après 5 heures d'expérience. Ces résultats sont en accord avec ceux obtenus sur le dispositif multi-échelle, où le perfluorohexane, reconnu pour ralentir le mûrissement et la coalescence, ralentit également le drainage. Ce ralentissement des trois mécanismes de déstabilisation de la mousse permettent de créer une mousse d'une très grande stabilité. Une étude plus approfondie de la fraction liquide dans la mousse serait ici intéressante pour mieux comprendre l'impact du perfluorohexane sur la cinétique du drainage.

Synthèse du chapitre :

► L'utilisation du dispositif en drainage forcé montre une réhydratation instantanée des bords de Plateau ce qui n'est pas le cas pour les films. La réhydratation des films semble décalée : on observe un temps de latence de plusieurs minutes avant que la surface spécifique des films n'augmente. De plus, la réhydratation des films ne semble pas se faire de façon concertée : les oscillations sont moins bien décrites, ce qui peut être la conséquence de l'apparition d'une polydispersité importante entre les épaisseurs des films.

► L'ajout de NaCl dans l'échantillon de référence, formulé à partir de BrijO10 et de SDS induit un écrantage des charges, ce qui se traduit par l'affinement du film. Cependant, il est difficile d'extraire une épaisseur de film en raison du déplacement des oscillations vers les q élevés, là où la contribution des micelles est prédominante. Il est tout de même possible d'extraire une épaisseur critique, telle que l'épaisseur réelle $h < 16$ nm. Cette valeur est plus élevée que celle mesurée pour la mousse de BrijO10 seul, stabilisée uniquement par répulsion stérique. Ainsi, la répulsion électrostatique est toujours présente, mais d'intensité plus faible.

► Pour tenter d'augmenter la stabilité de la mousse, la gomme de xanthane, un agent viscosifiant, a été utilisée. Cependant, bien qu'elle ralentisse le drainage, elle ne permet pas d'obtenir une stabilité significativement améliorée de la mousse. En revanche, l'ajout de vapeur de perfluorohexane à la phase gazeuse des mousses conduit à une augmentation considérable de la stabilité de la mousse. Le perfluorohexane, connu pour ralentir le mûrissement et la coalescence, ralentit également le drainage en réduisant la perméabilité de la mousse.

► Les mêmes valeurs d'épaisseurs de film sont mesurées au niveau du prisme 3, puis

ultérieurement au niveau du prisme 2. Ce nouveau résultat suggère que les valeurs d'épaisseur de film dans la mousse sont directement déterminées par la formulation chimique de la solution moussante.

► Cette étude met également en évidence (comme c'était déjà le cas dans le chapitre 7) des différentes cinétiques entre les bords de Plateau et les films. Les deux régimes de drainage visibles au niveau des bords de Plateau ne sont pas présents dans l'étude de l'épaisseur de film, qui évolue par paliers.

Conclusion et perspectives

Au cours de ce travail de thèse, nous avons cherché à développer une méthode de caractérisation structurelle des mousses liquides la plus exhaustive possible. Les mousses sont en effet des systèmes macroscopiques avec des interfaces de tailles très variées (bulle, bord de Plateau, film et micelle) qui s'étendent du millimètre au nanomètre et qui évoluent continuellement au cours du temps, traduisant leur nature hors-équilibre. L'étude des mousses liquides requiert ainsi l'utilisation d'une grande variété de techniques expérimentales. Ces développements techniques et analytiques ont ensuite été appliqués à une problématique de stabilisation de mousses par des charges ioniques de différents types.

Dans la première partie de ce manuscrit, les généralités sur la structure et le vieillissement des mousses liquides ont été introduites. L'étude des mousses liquides nécessite ainsi la mesure de plusieurs paramètres. À l'échelle d'une interface simple eau/air, la tension superficielle γ et le module viscoélastique E caractérisent respectivement le coût énergétique de création d'une interface et sa réponse à une déformation. À l'échelle d'un film, la mesure de son épaisseur h et de la pression de disjonction Π_d associée (pression entre les deux interfaces du film) permet de quantifier les interactions qui s'opposent à son affinement. Enfin, à l'échelle de la mousse, le rayon des bulles ou la fraction liquide ϕ , qui correspond à la quantité de liquide contenue dans la mousse, permettent d'avoir une idée de la structure de la mousse. La mousse évoluant dans le temps, il est nécessaire de réaliser un suivi temporel des paramètres structurels de la mousse. Pour cela, de nombreuses techniques expérimentales existent et ont été introduites dans le chapitre 3, permettant de caractériser la mousse aux différentes échelles. En revanche, cette caractérisation structurelle multi-échelle n'a pas lieu simultanément du fait de l'absence de dispositif technique le permettant. Pour y remédier, un nouveau dispositif a été imaginé et développé, inspiré des analyseurs de mousses commerciaux.

La seconde partie présente ce développement technique, dont la pièce maîtresse est une nouvelle colonne en quartz, permettant son utilisation sur un diffractomètre de neutrons dédié à la technique de diffusion de neutrons aux petits angles. Cette cellule est utilisée avec une caméra optique et un conductimètre électrique, le tout piloté par NOMAD, permettant de contrôler l'expérience à distance et de mesurer simultanément les caractéristiques macroscopiques et microscopiques de la mousse. Ce nouveau dispositif permet l'étude en drainage libre et forcé de la mousse grâce au développement d'une solution de réinjection de liquide par le haut de la colonne. Une méthode d'analyse a été développée pour extraire les informations structurelles de la mousse. Les images renseignent ainsi sur le rayon des bulles ou la fraction liquide, par exemple. Ce dernier paramètre, peut également être estimé par l'analyse des courbes de transmission ou de conductivité. Enfin, l'intensité de diffusion de neutrons est analysée en sommant la contribution des bords de Plateau, des films et des micelles.

Les données de diffusion présentent des oscillations (franges de Kiessig) qui proviennent des interférences entre les neutrons réfléchis sur l'interface externe et interne des films. Une fonction de réflectivité est ainsi utilisée pour décrire cette réflexion spéculaire, valide à faibles q , qui est en dehors du cadre de l'approximation de Born, tandis qu'à q élevés, cette fonction décrit la diffusion dans le cadre de l'approximation de Born. Ce nouveau formalisme permet pour la première fois de réaliser une analyse quantitative, en échelle absolue, des données de diffusion enregistrées à partir de mousses liquides. Si cette analyse semble robuste pour déterminer la surface spécifique de la mousse ou l'épaisseur du film inter-bulles, la caractérisation de la contribution micellaire pose problème et semble indiquer que la concentration de micelles dans la mousse est plus élevée que dans la solution, ou que les agrégats micellaires sont plus volumineux dans la mousse.

Ce nouveau dispositif associé au modèle d'analyse développé permet en revanche, d'obtenir pour la première fois, des isothermes de pression, en traçant la pression de disjonction estimée par analyse d'images en fonction de l'épaisseur du film inter-bulles obtenue par l'analyse des courbes d'intensité de diffusion.

Dans la dernière partie, les propriétés superchaotropes des ions nanométriques ont été présentées. Ces derniers interagissent fortement avec les auto-assemblages (phases micellaires et bicouches) de tensioactifs éthoxylés non ioniques, ce qui charge l'auto-assemblage tout en déshydratant les têtes des tensioactifs. Nous avons ainsi étudié le gain de stabilité des mousses formulées à partir d'un tensioactif non ionique éthoxylé, auquel des charges ioniques ont été ajoutées, soit par l'ajout d'un second tensioactif anionique, soit par l'ajout d'ions nanométriques. Dans le premier cas, l'espèce ionique s'ancre dans le film de tensioactifs par une interaction hydrophobe, tandis que dans le deuxième cas, l'association des nano-ions avec la monocouche de tensioactif est due à l'effet superchaotrope. La différence notable entre ces deux séries est que l'adsorption des nano-ions a lieu sur des sites d'adsorption. En effet, l'adsorption d'un ion superchaotrope sur une interface de tensioactif non ionique suit une isotherme de Langmuir. Ces sites d'adsorption, créés par l'adsorption préalable des tensioactifs non-ioniques, permettent aux nano-ions de venir s'adsorber ensuite jusqu'à l'adsorption maximale des nano-ions, empêchant toute adsorption future. Pour la série contenant les deux tensioactifs, en revanche, les tensioactifs anioniques peuvent remplacer les tensioactifs non-ioniques ce qui se traduit par une dynamique d'adsorption plus rapide, et la création d'une mousse avec des bulles plus petites et qui entraîne plus d'eau. De plus, à des concentrations élevées en nano-ions (vers 0,1 mM), la saturation de l'interface fait que les nano-ions non adsorbés ne participent plus à la stabilisation de la mousse, mais contribuent à sa déstabilisation en écrantant les charges de surface au niveau des deux interfaces du film. Cela diminue la répulsion électrostatique entre les deux interfaces du film et, par conséquent, la stabilité de la mousse.

Enfin, une ouverture sur les possibilités offertes par ces nouveaux développements technique et analytiques est proposée. Nous avons tenté de décorrélérer les mécanismes de vieillissement d'une mousse liquide en agissant sur la viscosité de fluide, la solubilité du gaz ou sur l'ajout de charges d'écrantage. Cette étude est délicate en raison des interactions entre les différents mécanismes de vieillissement. Par exemple, s'il était connu que l'ajout de perfluorohexane au diazote pour former la mousse permettait de ralentir le mûrissement et la coalescence, nous montrons qu'il a également pour effet de ralentir le drainage en diminuant la perméabilité de la mousse. En revanche, cette étude à différentes hauteurs semblent révéler que les valeurs d'épaisseur des film inter-bulles sont déterminées par la

formulation de la solution moussante. Les mêmes épaisseurs sont mesurées à différentes hauteurs de la mousse. De plus, l'épaisseur des films de la mousse semble évoluer par paliers, avec des variations brusques d'épaisseur bien qu'il soit difficile de déterminer leur origine. L'hydrodynamique semble jouer un rôle en atténuant la compression des films due à l'augmentation de la pression capillaire pendant le drainage, et contrôler l'épaisseur des films dans la mousse. Ces sauts d'épaisseur disparaissent aux temps élevés, ce qui est associé au second régime de drainage où la fraction liquide et la pression capillaire évoluent de manière plus faible.

Ce travail ouvre plusieurs pistes de réflexion. Tout d'abord, bien que cette approche n'ait pas été utilisée dans le cadre de ce travail, il serait intéressant d'opter pour des tensioactifs deutérés afin de masquer la contribution micellaire. Cette étude serait particulièrement pertinente sur un tensioactif non-ionique, afin de conclure sur la présence, ou non, d'un film noir de Newton dans une mousse réelle. De plus, il serait intéressant de comprendre l'impact du confinement des micelles sur leurs propriétés géométriques. À cette fin, il serait intéressant de récupérer la solution moussante piégée dans la mousse et de l'analyser à l'aide de techniques de diffusion. Cela permettrait probablement de corriger la détermination de la fraction liquide par l'analyse des données de diffusion. Pour s'assurer de la validité du formalisme développé, il serait également intéressant de créer un programme de simulation de mousse en 3D permettant de simuler des courbes de diffusion de rayons X et de neutrons à partir de la structure tridimensionnelle de la mousse. Cela pourrait être réalisé en calculant la transformée de Fourier de la fonction de corrélation de la mousse à différentes échelles. Ce type d'analyse a déjà été effectué pour calculer les profils de diffusion de nanoparticules de formes arbitraires [159], et il serait intéressant de l'adapter à l'étude d'objets plus complexes tels que les mousses liquides.

De plus, plusieurs améliorations peuvent être envisagées pour le dispositif multi-échelle. Il serait intéressant d'intégrer une deuxième caméra optique afin de suivre simultanément le volume de mousse au cours du temps, une information qui n'est actuellement accessible qu'en laboratoire. Pour estimer le volume de solution, l'ajout d'un second conductimètre serait nécessaire (six canaux de mesure sont nécessaires pour exploiter pleinement le potentiel de la cellule en quartz, tandis que le conductimètre actuel n'en possède que quatre). De plus, la colonne actuelle présente des limitations au niveau des électrodes de conductivité. Il serait intéressant de développer une colonne entièrement flexible et ajustable, par exemple en remplaçant les électrodes par des sondes pH, des transducteurs acoustiques, des lampes UV, etc., selon les besoins spécifiques de chaque étude.

Enfin, d'un point de vue physique, nous ne nous sommes pas intéressés aux fluctuations d'ondulation d'interfaces ou d'épaisseur de films minces, qui ont certainement un fort impact sur la stabilité de la mousse. Les systèmes de films non-ioniques sont connus pour être très flexibles et fluctuer fortement, et l'ajout de charges a tendance à rigidifier ces assemblages et à réduire leurs fluctuations. Cependant, l'ajout de ces charges par l'intermédiaire d'un tensioactif ionique ou de nano-ions devrait présenter des différences. En effet, des études récentes menées à l'ICSM ont montré que plus l'ion est superchaotrope, plus son adsorption à l'interface de tensioactifs non-ioniques est profonde dans le film. Il serait donc intéressant, dans un premier temps, de réaliser des mesures de TFPB avec des nano-ions encore plus superchaotropes, tels que les COSAN, et d'étudier des tensioactifs éthoxylés dont la longueur de la tête polaire varie.

Appendices



Liste des programmes développés

Sommaire

A.1 Programmes d'analyse en Python	159
A.2 Programmes d'analyse sur FIJI	160

Durant cette thèse, plusieurs programmes d'analyse ont été développés. Voici ci-dessous la liste de ces programmes accompagnée d'une brève description. Ces programmes ont été développés en Python et avec FIJI (FIJI Is Just ImageJ, qui reprend l'interface d'ImageJ et permet l'écriture de modules d'analyse dans le langage IJM). Certains programmes, repérés par une astérisque (*), ont été élaborés avec l'aide de Leonardo Chiappisi, encadrant de cette thèse.

A.1 Programmes d'analyse en Python

- **Binarisation d'images avec seuil ajustable*** : Ce programme permet de corriger et de binariser les images en utilisant une valeur de seuil différente pour chaque pixel de l'image, déterminée en fonction du niveau de gris de ses pixels voisins. Ce programme exporte les images binarisées/squelettisées ainsi que le rayon pour chaque bulle de l'image. Ce programme permet également d'extraire le rayon des bords de Plateau en appliquant la méthode d'analyse développée dans le chapitre 5.
- **Moyennage des données FOAMSCAN*** : Ce programme permet de moyennner les volumes de mousse et de solution au fond de la colonne, ainsi que les fractions liquides aux quatre hauteurs d'étude. Pour le volume de mousse, les points sont moyennés toutes les 10 secondes pour lisser les données.

- ▶ **Analyse des données de diffusion pour les solutions moussantes*** : Ce programme permet d'analyser les courbes d'intensité de diffusion des solutions moussantes en considérant une structure ellipsoïdale cœur-coquille. Le calcul du facteur de forme et de structure est détaillé dans l'annexe [F](#).
- ▶ **Analyse des données de diffusion pour les mousses*** : Ce programme permet d'analyser les courbes d'intensité de diffusion des mousses en sommant la contribution des bords de Plateau, des films et des micelles. Ce modèle est présenté en détail dans le chapitre [5](#).
- ▶ **Calcul des modes propres d'oscillations du contour des bulles** : Ce programme permet d'analyser les modes propres d'oscillations du contour d'une bulle durant son ascension dans une solution. Le modèle est présenté en détail dans l'annexe [B](#).
- ▶ **Analyse des parties réelle et imaginaire du module viscoélastique** : Ce programme permet de moyenniser les parties réelle et imaginaire de module viscoélastique et de les analyser simultanément en utilisant le modèle développé par Lucassen - van den Tempel (LVDT) ou le modèle de Maxwell-LVDT (M+LVDT) présentés dans le chapitre [3](#).
- ▶ **Calcul des isothermes de pression pour une mousse liquide** : Ce programme permet de calculer la pression de disjonction (à partir de la mesure du rayon des bords de Plateau par analyse d'images) et de la représenter en fonction de l'épaisseur du film inter-bulles (obtenu à partir de l'analyse des courbes d'intensité SANS) pour la mesure la plus proche dans le temps (les deux quantités étant mesurées à des moments légèrement différents).

A.2 Programmes d'analyse sur FIJI

- ▶ **Binarisation des images et comptage de bulles** : Ce programme permet de corriger et binariser les images. Il exporte dans un dossier de sortie les images binarisées, ainsi qu'un fichier .csv contenant la surface de chaque bulle présente dans l'image, pour toutes les images du dossier d'entrée.
- ▶ **Calcul du nombre de voisins pour chaque bulle contenue dans l'image** : Ce programme d'analyse a été modifié et automatisé : il exporte dans un dossier de sortie toutes les images colorées en fonction du nombre de voisins pour chaque bulle dans l'image, ainsi qu'un fichier .csv contenant le nombre de voisins de toutes les bulles présentes dans l'image, pour toutes les images du dossier d'entrée. Plus de détails sur ce programme sont donnés dans l'annexe [E](#).

L'intégralité des programmes mentionnés ci-dessus sont disponibles à l'adresse suivante : <https://github.com/Julien-lamolinairie> (lien qui ne sera plus mis à jour à partir de septembre 2023). Pour accéder aux mises à jour futures, veuillez consulter : https://github.com/leonardo-chiappisi/pyFoam_analysis

B

Approche expérimentale de la bulle montante

Sommaire

B.1	Protocole expérimental et analyse du contour	161
B.2	Analyse de la forme des oscillations	162
B.3	Propriétés de l'interface en présence d'espèces chargées	165

Pour sonder les propriétés viscoélastiques d'une interface à haute fréquence, il est possible de procéder à des expériences de bulles montantes. Pour se faire, une bulle est formée dans une solution moussante. Après stabilisation, la bulle est lâchée par impulsion et des images de la bulle sont prises au cours de son ascension dans la solution avec une caméra rapide. La décomposition du contour de la goutte en harmonique sphérique permet de déduire une pulsation propre d'oscillation ω_i et un facteur d'amortissement de ces oscillations β_i pour le mode d'excitation i . La valeur du second mode β_2 est reliée au module viscoélastique de l'interface pour la pulsation d'excitation ω_2 . Cette méthode a été développée par Frédéric Risso et Olivier Masbernat [160, 161, 162].

B.1 Protocole expérimental et analyse du contour

Pour réaliser des expériences de bulle montante, une caméra rapide est nécessaire pour parvenir à décrire correctement les oscillations du contour de la bulle. Dans notre cas, une caméra rapide à 2700 images par secondes a été utilisée. Ces expériences ont eu lieu à l'INP Toulouse (Institut National Polytechnique) en partenariat avec l'IMFT (Institut de Mécanique des Fluides de Toulouse). Avant d'analyser le contour de la goutte, cette dernière est créée pendant 10 minutes, avant de déclencher le relâchement de la bulle, afin de s'assurer que la tension superficielle ait atteint sa valeur d'équilibre, l'adsorption des espèces étudiées étant relativement rapide et ayant été déterminée au préalable avec un tensiomètre à goutte. La Fig. B.1 montre les 28 premières photographies pour la bulle

d'air lâchée dans une solution de BrijO10. Les images ont été recadrées en longueur pour permettre leur visualisation sur une même figure.

Après avoir procédé à l'analyse du contour, via la bibliothèque cv2 sur python et la commande findContours, le contour est converti en coordonnées (x, z) avec z la direction principale du mouvement du fait de la poussée d'Archimède. Les coordonnées sont converties en coordonnées polaires (r, θ) et une première décomposition du contour en polynôme de Legendre est réalisée pour extraire l'amplitude de l'harmonique 1, qui correspond à la translation de la goutte et qui est notée a_1 :

$$r(\theta) = R \left(1 + \sum_n a_n(t) P_n(\cos \theta) \right) \quad (\text{B.1})$$

Une valeur de z_G , la position z du centre de gravité de la bulle, est alors cherchée par la fonction fsolve telle que l'amplitude du mode 1 s'annule. Cette méthode permet d'annuler le mode de translation de la goutte. Pour étudier les déviations faibles selon x , une position x du centre de gravité de la bulle est également déterminée et correspond à $x(i)$ tel que $z(i) = z_{\max}$ avec i un point du contour.

De nouvelles coordonnées polaires (r, θ) sont calculées, qui cette fois-ci, annule l'amplitude de l'harmonique 1, et une nouvelle décomposition en polynôme de Legendre est réalisée. Le mode 0 doit être constante et correspond au rayon de la goutte, le mode 1, qui a été annulé par la détermination du centre de gravité de la goutte, correspond à la translation rectiligne, et les modes supérieurs $n \geq 2$ correspondent à l'oscillation du contour aux fréquences f_n .

B.2 Analyse de la forme des oscillations

L'analyse précédente est appliquée à toutes images jusqu'à que la bulle sorte du cadre. La Fig. B.2 montre l'évolution temporelle des quatre premières amplitudes normalisée par la valeur moyenne de l'amplitude 0.

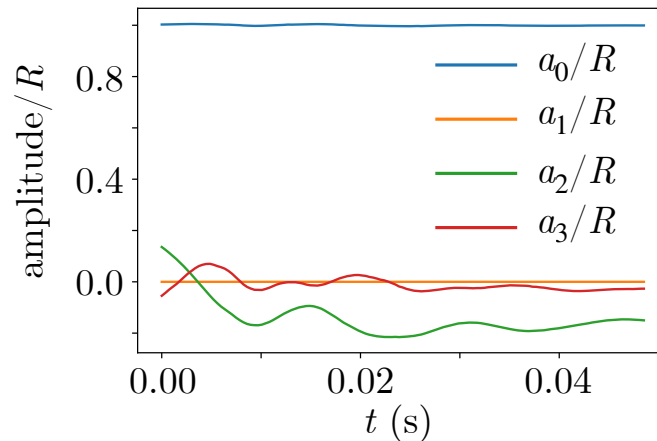


Figure B.2 – Évolution temporelle des quatre premières amplitudes normalisée par la valeur moyenne de l'amplitude 0, notée R .

L'amplitude 0 est constante et traduit la conservation du volume du système, l'amplitude 1 correspond au mouvement de translation et est volontairement annulée, et les modes

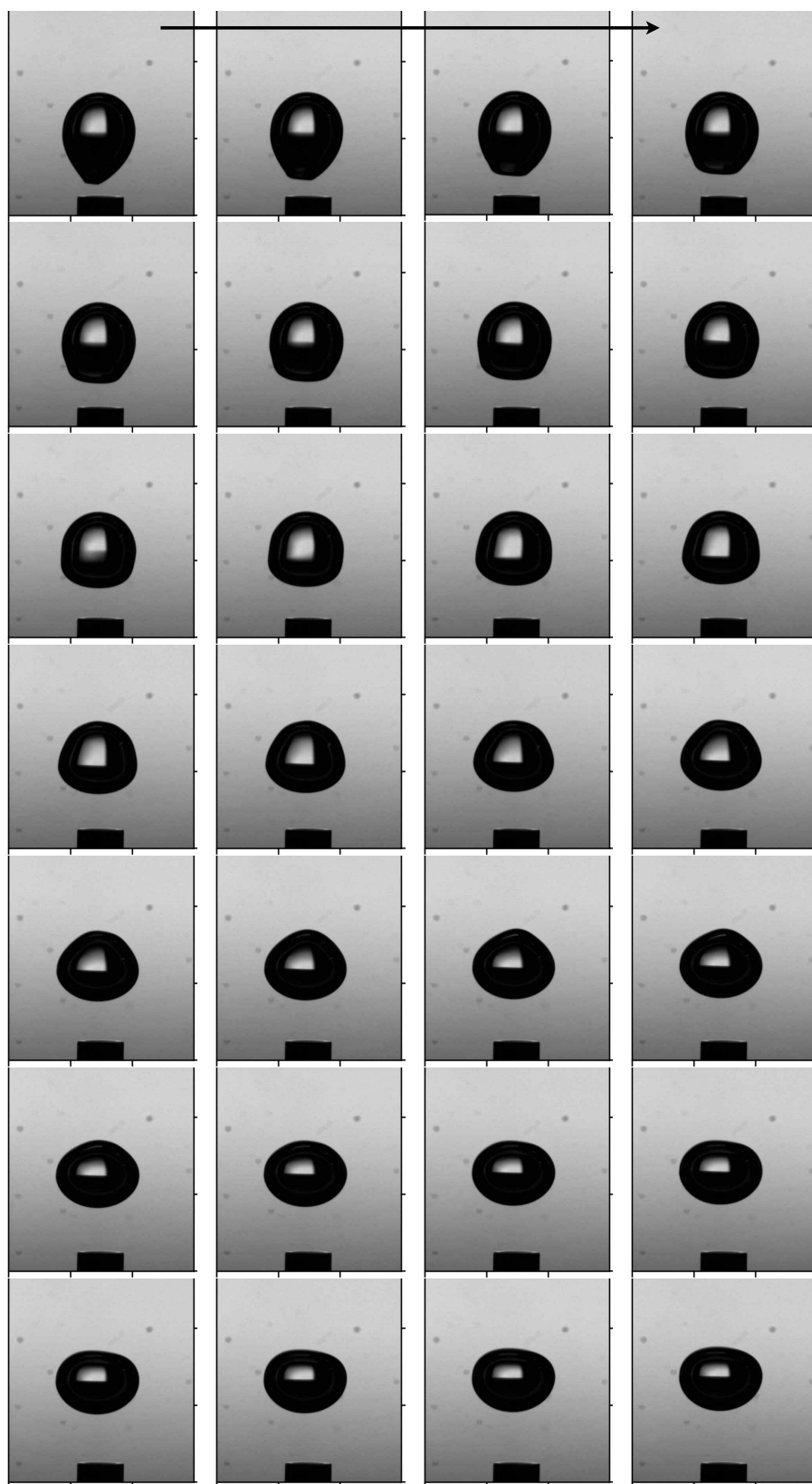


Figure B.1 – Photographies des bulles après lâchement. Le temps entre deux images successives vaut 0,37 ms, et le diamètre de l’aiguille, servant de calibration spatiale, vaut 1,5 mm. La lecture se fait de gauche à droite, de haut en bas.

supérieurs sont liés aux oscillations du contour.

Seule l'amplitude du mode 2 semble être décrite par une fonction sinusoidale amortie. L'amplitude du mode 3, et des modes supérieurs bien que non représentés, semblent intégrer plusieurs fréquences. Une transformée de Fourier aurait été ici judicieuse pour extraire les fréquences des différents signaux. Seule l'amplitude du mode 2 a été analysée dans la suite. Pour se faire, la porteuse du signal (la courbe moyenne) a été calculée, et correspond à la moyenne du signal sur chaque période complète, ce qui explique l'absence de points pour la demi-période au début et en fin d'expérience. La porteuse est ensuite soustraite à l'amplitude du mode 2. Ce signal corrigé est ensuite ajusté par une fonction sinusoidale amortie :

$$A \cos(\omega t + \varphi) \exp(-\beta t) \quad (\text{B.2})$$

La Fig. B.3a montre l'amplitude normalisée du mode 2 et sa porteuse, et la Fig. B.3b montre le signal obtenu une fois la soustraction porteuse réalisée permettant l'ajustement des données.

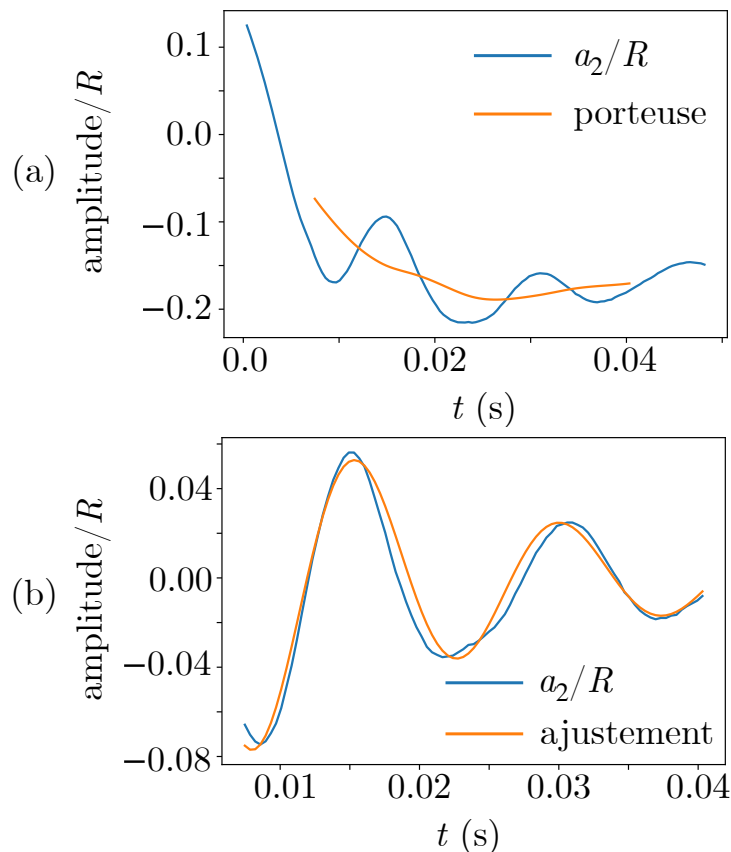


Figure B.3 – (a) Évolution temporelle de l'amplitude 2 normalisée et de sa porteuse. (b) Signal corrigé, correspondant à l'amplitude mesurée soustraite par la porteuse. Ce dernier est ajusté par une fonction sinusoidale amortie, permettant l'extraction de la pulsation ω et du facteur d'amortissement β du mode 2.

Des modèles assez complexes et non présentés dans ce travail existent afin de relier le facteur d'amortissement β au module viscoélastique pour une fréquence donnée. Pour l'échantillon présenté ici, la pulsation propre $\omega = (431 \pm 11) \text{ rad s}^{-1}$ ($f \simeq 70 \text{ Hz}$) et le facteur d'amortissement vaut $\beta = (50,1 \pm 9,8) \text{ s}^{-1}$.

B.3 Propriétés de l'interface en présence d'espèces chargées

Cette technique est donc une alternative au tensiomètre à goutte puisqu'elle permet d'étudier les propriétés hautes-fréquences d'une interface. Les échantillons présentés dans le chapitre 7 ont été étudiés avec cette approche de bulle montante. La fréquence et le facteur d'amortissement extraits de l'analyse du mode 2 sont représentés sur la Fig. B.4 .

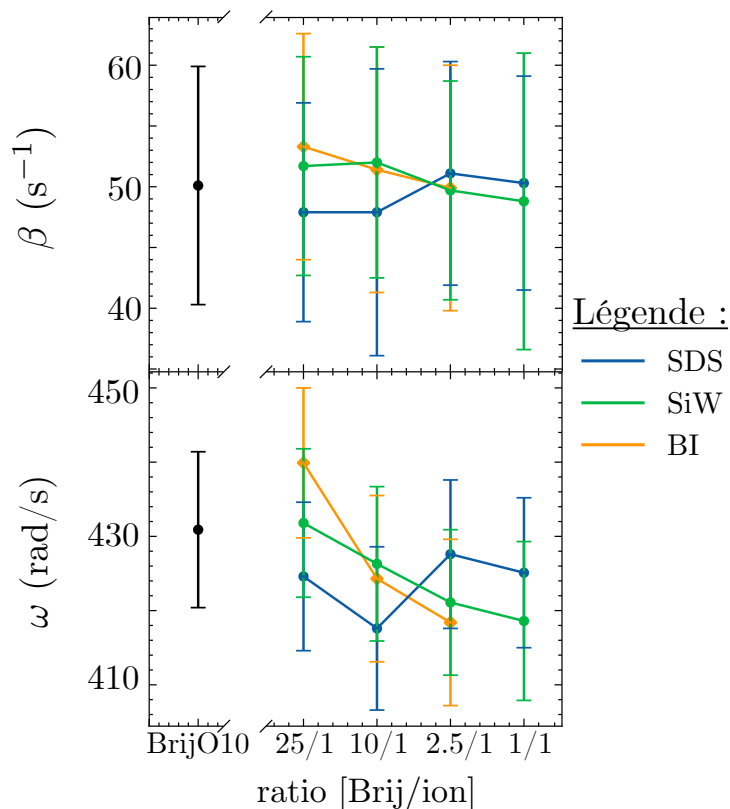


Figure B.4 – (a) Facteur d'amortissement β et pulsation propre ω obtenus lors de l'analyse du mode 2, en fonction du rapport molaire [BrijO10]/[ion].

Aucune différence n'est observée entre les systèmes, ce qui suggère un module viscoélastique similaire pour tous les systèmes pour la fréquence de l'étude, à savoir de 70 Hz. C'est pour cette raison que le calcul du module viscoélastique n'a pas été réalisé.

C

Étude optique de multicouches

Sommaire

C.1 Principes de base	167
C.1.1 Propagation de l'onde	167
C.1.2 Polarisation de l'onde	168
C.2 Étude d'une interface unique	168
C.3 Étude d'un système multicouche	169

Lorsque la lumière atteint un assemblage multicouche, elle peut être réfléchie, réfractée ou absorbée. Augustin Jean Fresnel (1788-1827) à introduit les coefficients de Fresnel pour décrire le comportement des ondes électromagnétiques à l'interface entre deux milieux, dont l'indice de réfraction est différent. Ce chapitre se base sur la référence [163]. Dans la suite, nous étudierons la propagation d'ondes électromagnétiques (OEM) à travers une ou plusieurs couches planes, toutes normales à la direction \vec{u}_z et uniforme dans les directions \vec{u}_x et \vec{u}_y . Tous les champs présentés seront donnés sous forme de nombres complexes. Pour obtenir la valeur réelle, il faudra multiplier par $\exp(-i\omega t)$ et prendre la partie réelle. De plus, on supposera que le vecteur d'onde de la lumière est dans le plan $x - z$.

C.1 Principes de base

C.1.1 Propagation de l'onde

Le champ électrique, en un point donné, est une superposition des ondes électromagnétiques qui se déplacent vers l'avant (+) et vers l'arrière (-) :

$$\vec{E}(\vec{r}) = \vec{E}_+^0 \exp(i\vec{k}_+ \cdot \vec{r}) + \vec{E}_-^0 \exp(i\vec{k}_- \cdot \vec{r}) \quad (\text{C.1})$$

avec \vec{E}_+^0 et \vec{E}_-^0 des vecteurs constants et $\vec{E}(\vec{r})$ le champ électrique complexe en un point donné \vec{r} à l'intérieur d'une couche. \vec{k}_+ et \vec{k}_- sont les vecteurs d'ondes pour les ondes se déplaçant respectivement vers l'avant et vers l'arrière dont les composantes y sont nulles étant donné que ces vecteurs sont supposés être dans le plan $x - z$. Ils s'expriment alors :

$$\vec{k}_+ = \frac{2\pi n}{\lambda_0}(\cos \theta \vec{u}_z + \sin \theta \vec{u}_x) \quad , \quad \vec{k}_- = \frac{2\pi n}{\lambda_0}(-\cos \theta \vec{u}_z + \sin \theta \vec{u}_x) \quad (\text{C.2})$$

où θ est l'angle par rapport à la normale et λ_0 est la longueur d'onde du vide.

C.1.2 Polarisation de l'onde

Dans l'expression du champ électrique, \vec{k} représente la direction de propagation tandis que la direction de \vec{E} correspond à la polarisation. On parle de polarisation s (ou TE pour transverse électrique) lorsque le champ \vec{E} est dans la direction \vec{u}_y , et de polarisation p (ou TM pour transverse magnétique) lorsque le champ \vec{B} est porté par \vec{u}_y .

	POLARISATION S	POLARISATION P
\vec{k}_+	$2\pi n/\lambda_0 \cdot (\cos \theta \vec{u}_z + \sin \theta \vec{u}_x)$	
\vec{k}_-	$2\pi n/\lambda_0 \cdot (-\cos \theta \vec{u}_z + \sin \theta \vec{u}_x)$	
\vec{E}_+	$E_- \vec{u}_y$	$E_- (-\sin \theta \vec{u}_x - \cos \theta \vec{u}_z)$
\vec{E}_-	$E_+ \vec{u}_y$	$E_+ (-\sin \theta \vec{u}_z + \cos \theta \vec{u}_x)$
\vec{B}_+	$nE_+/c \cdot (-\cos \theta \vec{u}_x + \sin \theta \vec{u}_z)$	$nE_+/c \vec{u}_y$
\vec{B}_-	$nE_-/c \cdot (\cos \theta \vec{u}_x + \sin \theta \vec{u}_z)$	$nE_-/c \vec{u}_y$

Table C.1 – Tableau récapitulatif des expressions des vecteurs d'ondes, des champs électriques et magnétiques se propageant vers l'avant ou l'arrière pour les polarisations s et p .

C.2 Étude d'une interface unique

Considérons une interface entre deux milieux 1 et 2, avec une onde incidente qui arrive depuis le milieu 1. Il y a trois amplitudes d'ondes pertinentes : l'amplitude incidente (notée 1, +), l'amplitude réfléchie (1, -) et l'amplitude transmise (2, +). Le coefficient de réflexion r est le rapport entre l'amplitude réfléchie et l'amplitude incidente, et le coefficient de transmission t est le rapport entre l'amplitude transmise et l'amplitude incidente. La Fig. C.1 représente la situation dans le cadre de la polarisation s que l'on propose d'étudier dans la suite.

Par conservation de composante tangentielle en $x = 0$ (d'après les relations de passage au niveau de l'interface), on a que :

$$E_{1T} = E_{2T} \quad \Leftrightarrow \quad E_{1,+}^0 + E_{1,-}^0 = E_{2,+}^0 \quad (\text{C.3})$$

De même, en supposant que les milieux ont la même perméabilité magnétique μ , la composante tangentielle du champ magnétique se conserve également :

$$B_{1T} = B_{2T} \quad \Leftrightarrow \quad n_1(-E_{1,+}^0 + E_{1,-}^0) \cos(\theta_1) = -n_2 E_{2,+}^0 \cos(\theta_2) \quad (\text{C.4})$$

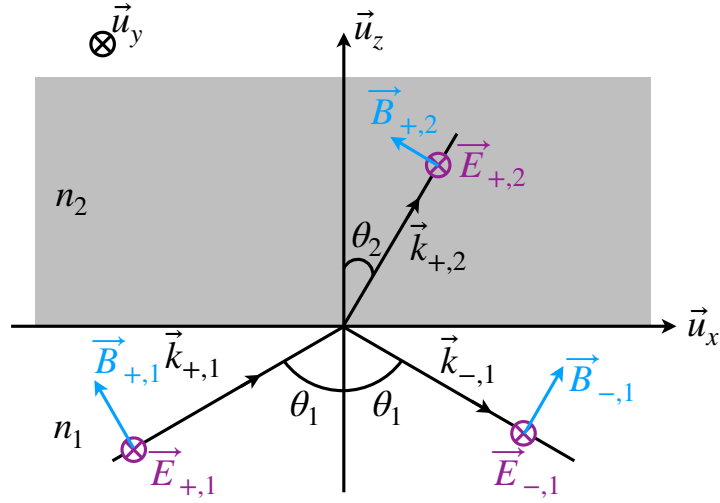


Figure C.1 – Représentation schématique de la réflexion-transmission d'une onde électromagnétique plane polarisée s lors de son passage sur une interface entre deux milieux d'indice de réfraction n_1 et n_2 . Les composantes électrique et magnétique du champ électromagnétique sont également représentées.

En faisant apparaître les coefficients de réflexion et de transmission en amplitude, on se retrouve avec le système suivant :

$$\begin{cases} 1 + r_s = t_s \\ n_1(1 - r_s) \cos(\theta_1) = n_2 t_s \cos(\theta_2) \end{cases} \quad (\text{C.5})$$

La résolution du système permet d'aboutir aux expressions suivantes pour les coefficients r_s et t_s et l'étude identique pour une polarisation p permet d'obtenir les coefficients r_p et t_p :

$$\begin{cases} r_s = \frac{n_1 \cos \theta_1 - n_2 \cos \theta_2}{n_1 \cos \theta_1 + n_2 \cos \theta_2} & , & r_p = \frac{n_2 \cos \theta_1 - n_1 \cos \theta_2}{n_2 \cos \theta_1 + n_1 \cos \theta_2} \\ t_s = \frac{2n_1 \cos \theta_1}{n_1 \cos \theta_1 + n_2 \cos \theta_2} & , & t_p = \frac{2n_1 \cos \theta_1}{n_2 \cos \theta_1 + n_1 \cos \theta_2} \end{cases} \quad (\text{C.6})$$

Une légère extension consiste à avoir des ondes qui arrivent des deux côtés de l'interface en même temps. Disons qu'elles ont des amplitudes (à l'interface) $E_{+,1}, E_{-,1}, E_{+,2}, E_{-,2}$ (vers l'avant dans le milieu 1, vers l'arrière dans le milieu 1, vers l'avant dans le milieu 2, vers l'arrière dans le milieu 2). Ces dernières sont reliées par :

$$E_{-,1} = r_{12}E_{+,1} + t_{21}E_{-,2} \quad , \quad E_{+,2} = t_{12}E_{+,1} + r_{21}E_{-,2} \quad (\text{C.7})$$

où $r_{a,b}$ et $t_{a,b}$ sont la réflexion et la transmission pour la lumière se dirigeant de la couche a vers la couche b .

C.3 Étude d'un système multicouche

On considère maintenant un système multicouche composé de N couches. La lumière d'amplitude 1 se trouve dans la couche 0 et se dirige vers la couche 1. Un exemple de système multicouche avec $N = 4$ couches est représenté sur la Fig. C.2.

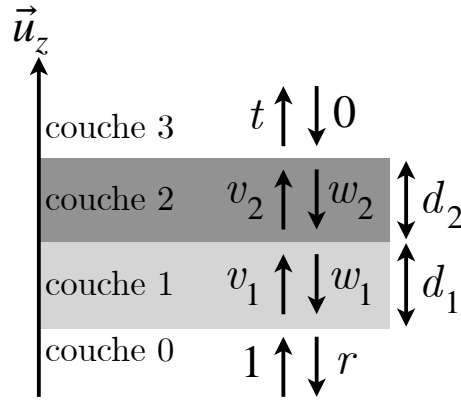


Figure C.2 – Système multicouche avec $N = 4$ dont deux couches semi-infinies (les couches 0 et 3). Les amplitudes des ondes sont représentées ainsi que les épaisseurs d_i des couches non infinies.

On appellera dans la suite v_n l'amplitude de l'onde du n -ième côté lors du passage à l'interface entre le $(n - 1)$ -ième et le n -ième matériau lorsqu'elle va vers l'avant (noté + précédemment), et w_n l'amplitude du n -ième côté vers l'arrière. Par convention, la couche $N - 1$ est supposée infinie, ainsi $v_{N-1} = t$ et $w_{N-1} = 0$. Lorsqu'une onde traverse une couche j , il faut prendre en compte un retard de phase δ_j du fait du trajet parcouru dans la couche j directement proportionnel à l'épaisseur de la couche d_j :

$$\exp(i\delta_j) = \exp(ik_{j,z}d_j) \quad (\text{C.8})$$

avec $k_{j,z}$ la projection du vecteur d'onde j dans la direction z . D'après l'équation C.7, on obtient au niveau de l'interface j , avec $j \in [1, N - 2]$, que :

$$\begin{cases} v_{j+1} = v_j e^{i\delta_j} t_{j,j+1} + w_{j+1} r_{j+1,j} \\ w_j e^{-i\delta_j} = w_{j+1} t_{j+1,j} + v_j e^{i\delta_j} r_{j,j+1} \end{cases} \quad (\text{C.9})$$

En utilisant les identités $r_{a,b} = -r_{b,a}$ et $t_{a,b}t_{b,a} - r_{a,b}r_{b,a} = 1$, qui découlent des Eqs. C.6, nous pouvons réécrire le système suivant en :

$$\begin{pmatrix} v_j \\ w_j \end{pmatrix} = M_j \begin{pmatrix} v_{j+1} \\ w_{j+1} \end{pmatrix}, \quad M_j = \begin{pmatrix} e^{-i\delta_j} & 0 \\ 0 & e^{i\delta_j} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 & r_{j,j+1} \\ r_{j,j+1} & 1 \end{pmatrix} \frac{1}{t_{j,j+1}} \quad (\text{C.10})$$

Il est alors possible d'obtenir par récurrence le lien entre les coefficients d'entrées $(1, r)$ et de sorties $(0, t)$:

$$\begin{pmatrix} 1 \\ r \end{pmatrix} = \tilde{M} \begin{pmatrix} t \\ 0 \end{pmatrix}, \quad \tilde{M} = \frac{1}{t_{0,1}} \begin{pmatrix} 1 & r_{0,1} \\ r_{0,1} & 1 \end{pmatrix} M_1 M_2 \dots M_{N-2} \quad (\text{C.11})$$

En mesurant r et t pour un système multicouche de film mince, il est ainsi possible de déduire les épaisseurs des différentes couches.

D

Diffusion de neutrons aux petits angles

Sommaire

D.1	Expérience classique SANS	171
D.2	Probabilité d'interaction	172
D.3	L'intensité de diffusion	173

La diffusion de neutrons aux petits angles (SANS) est capable de sonder l'organisation structurale de la matière et de quantifier sa réponse aux changements des conditions externes. Cette technique est basée sur la mesure de l'intensité, I , des neutrons diffusés en fonction de l'angle de diffusion. L'intensité de diffusion peut être conceptualisée comme la somme au carré des amplitudes des ondes de diffusion émanant de chaque point de diffusion de l'échantillon sondé. Le modèle d'intensité résultant, $I(q)$, est exprimé en fonction de la norme du vecteur de diffusion q , à savoir

$$q = \frac{4\pi \sin(\theta/2)}{\lambda} \quad (\text{D.1})$$

où θ est l'angle de diffusion et λ est la longueur d'onde du rayonnement. Il existe une relation réciproque entre l'angle de diffusion et les échelles de longueur sondées à l'intérieur de l'échantillon, $d = 2\pi/q$. Par conséquent, l'intensité de diffusion se rapporte aux structures et à la distribution des sous-composants des différents éléments présents dans le volume de l'échantillon irradié. Ce chapitre se base sur les références suivantes [164, 165, 166]

D.1 Expérience classique SANS

Le montage expérimental pour une expérience classique de SANS (Fig. D.1, présentée également dans le chapitre 3 de manière succincte) consiste en une source de rayons de neutrons et un ensemble de dispositifs optiques qui définissent l'énergie du faisceau et

façonner la géométrie et la direction du faisceau (collimation). Un échantillon est placé dans le faisceau incident et le profil de diffusion est enregistré sur un détecteur 2D. La diffusion est due à l'interaction du faisceau incident avec les atomes situés sur le trajet du faisceau.

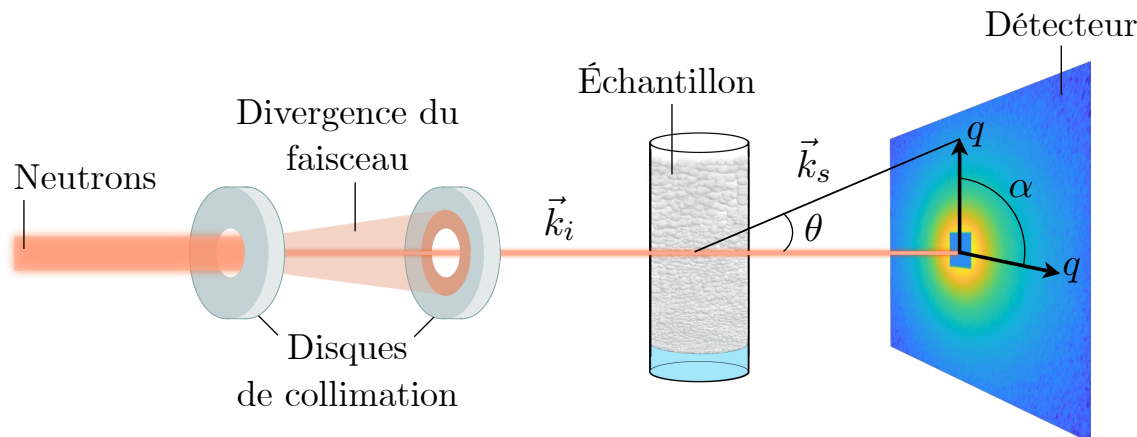


Figure D.1 – Configuration pour la diffusion des neutrons aux petits angles (SANS) impliquant la transmission d'un faisceau collimaté à travers un échantillon. Lorsque le faisceau incident, \vec{k}_i , traverse l'échantillon, une très petite partie de celui-ci interagit avec les atomes pour générer des événements de diffusion, \vec{k}_s . L'intensité du rayonnement diffusé est collectée sur un détecteur, dont la dépendance angulaire est exprimée en fonction du vecteur d'onde q . Pour les systèmes de diffusion isotrope, l'intensité en tout point de q sur le détecteur peut être moyennée autour de l'angle azimutal α pour générer une courbe de diffusion $I(q)$ en fonction de q .

D.2 Probabilité d'interaction

Chaque atome a une certaine probabilité de diffuser ou d'absorber un neutron incident d'une certaine énergie. La probabilité de produire un événement de diffusion, caractérisé par un changement de direction du neutron incident à travers un angle solide donné par unité de temps, est connue sous le nom de section efficace de diffusion différentielle, qui est mesurée en centimètres carrés ou en barns ($1 \times 10^{-24} \text{ cm}^2$). La section efficace de diffusion décrit la portée de l'interaction entre un atome et un champ de neutrons appliqué qui produit un événement de diffusion, en tenant compte du flux (le nombre de neutrons délivrés par unité de temps) et de l'énergie. La section transversale de diffusion est quantifiée par la longueur de diffusion, b , généralement exprimée en centimètres.

Dans une expérience classique de SANS, les neutrons interagissent avec les noyaux des atomes par diffusion. Chaque isotope présente une probabilité distincte de diffuser de manière élastique¹ un neutron incident, car elle dépend de la teneur en neutrons et en protons, de la configuration, du volume, de l'état de spin et d'autres propriétés nucléaires. Par exemple, la longueur de diffusion cohérente des neutrons thermiques de

1. La diffusion est un processus où des particules sont déviées dans des directions différentes après leur collision avec des structures dans un matériau. La diffusion élastique se produit lorsque les particules en collision sont simplement déviées de leur trajectoire initiale, mais que leur vitesse et leur énergie cinétique totale restent les mêmes avant et après la collision. La diffusion inélastique, en revanche, se produit lorsque les particules en collision échangent de l'énergie cinétique, ce qui signifie que les particules ont une énergie cinétique totale différente après la collision.

l'hydrogène vaut $b_H = -0,374 \times 10^{-12}$ cm et du deutérium 2_1H $b_D = 0,667 \times 10^{-12}$ cm. Par conséquent, les longueurs de diffusion cohérente des neutrons ne sont pas proportionnelles au numéro atomique.

D.3 L'intensité de diffusion

Si l'on considère une suspension de centres de diffusion élémentaires identiques j et k dans le vide, l'intensité diffusée moyennée dans le temps (en fonction de q ou de l'angle du détecteur) est proportionnelle à la somme de toutes les ondes diffusées :

$$I(q) \propto \sum_{j,k=1}^N \langle b_j b_k \rangle e^{i\vec{q} \cdot \vec{r}_{jk}} \quad (\text{D.2})$$

où b_j et b_k sont les longueurs de diffusion et correspondent à l'amplitude de l'onde diffusée par rapport à l'onde incidente. Les ondes diffusées résultantes interfèrent par leur déphasage respectif, $\Delta\phi = \vec{q} \cdot \vec{r}_{jk} = \vec{q} \cdot (\vec{r}_j - \vec{r}_k)$, qui dépend des positions \vec{r} des diffuseurs. Nous avons considéré que tous les diffuseurs étaient identiques ce qui revient à étudier un ensemble d'atomes de longueur de diffusion identique, ce qui est en réalité est rarement le cas. Le spin 1/2 des neutrons implique que même lorsque les atomes de l'échantillon sont tous identiques mais ont eux-même un spin nucléaire non nul, leur longueur de diffusion b dépend de leur état de spin. Ainsi les neutrons voient un mélange de diffuseurs ayant des longueurs de diffusion différentes et dont les positions dans l'espace fluctuent. On distingue alors deux cas, lorsque $j \neq k$ et $j = k$:

$$\langle b_j b_k \rangle_{j \neq k} = \langle b \rangle^2 \quad \text{et} \quad \langle b_j b_k \rangle_{j=k} = \langle b^2 \rangle \quad (\text{D.3})$$

On a alors en combinant les deux termes :

$$\langle b_j b_k \rangle = \langle b \rangle^2 + \delta_{jk}(\langle b^2 \rangle - \langle b \rangle^2) \quad (\text{D.4})$$

avec le delta de Kronecker δ_{jk} qui vaut 0 pour $j \neq k$ et 1 pour $j = k$. L'intensité de diffusion des neutrons s'écrit alors :

$$I(q) \propto \langle b \rangle^2 \sum_{j,k=1}^N e^{i\vec{q} \cdot \vec{r}_{jk}} + N(\langle b^2 \rangle - \langle b \rangle^2) \quad (\text{D.5})$$

Le premier terme correspond à l'intensité de diffusion cohérente avec $b_{\text{coh}}^2 = \langle b \rangle^2$ appelée section efficace de diffusion cohérente. Le second terme est constant pour un échantillon donné, indépendant de q et, par conséquent, ne contient aucune information structurale. Il correspond à la partie incohérente de la diffusion avec $b_{\text{incoh}}^2 = \langle b^2 \rangle - \langle b \rangle^2$ appelée section efficace de diffusion incohérente.

Comme la diffusion aux petits angles concerne des échelles de longueur nanométriques, elle sonde des particules et des molécules beaucoup plus grandes que les atomes. Il est donc pratique d'utiliser la longueur de diffusion moyenne par volume de particule ou de molécule v_i , que l'on appelle la densité de longueur de diffusion ρ_i (ou SLD pour "scattering length density" en anglais) :

$$\rho_i = \frac{1}{v_i} \sum_j b_j \quad (\text{D.6})$$

où b_j représente les longueurs de diffusion cohérentes de tous les atomes à l'intérieur du volume v_i de la particule (ou de la molécule). Dans le cas de particules dans un milieu, il faut considérer l'excès de densité de longueur de diffusion $\Delta\rho$ par rapport au solvant, assimilé à un liquide incompressible :

$$\Delta\rho = \rho_i - \rho_{\text{solvant}} \quad (\text{D.7})$$

Après avoir soustrait les contributions de diffusion de fond (le background), un profil de diffusion isotrope peut être décrit par le carré absolu de la transformée de Fourier de $\Delta\rho(r)$ effectuée sur le volume de diffusion cohérente V :

$$I(q) = \frac{1}{V} \left| \int_V \Delta\rho(r) \exp(i\vec{q} \cdot \vec{r}) d^3\vec{r} \right|^2 \quad (\text{D.8})$$

Pour des systèmes de particules identiques, l'intensité ne dépend que de la grandeur de q et s'écrit :

$$I(q) = n\Delta\rho^2 V^2 P(q) S(q) \quad (\text{D.9})$$

où n est la densité numérique des particules, V est le volume d'une seule particule et $P(q)$ et $S(q)$ sont respectivement le facteur de forme et le facteur de structure.

La diffusion totale peut en effet être considérée comme un ensemble d'ondes de diffusion individuelles émanant de chaque point de diffusion interne au volume de la particule (noyaux pour les neutrons). Dans l'hypothèse d'une diffusion élastique, les amplitudes des ondes provenant de chaque point de diffusion individuel se combinent en une somme d'interférences constructives ou destructives individuelles pour former un modèle d'onde final. Le niveau d'interférence cohérente est déterminé par les distances spatialement corrélées entre les points de diffusion individuels, pondérées par la probabilité de chaque point de diffuser un neutron, c'est-à-dire la longueur de diffusion de chaque atome, voir l'équation D.5. Les amplitudes de diffusion cohérente combinées fournissent donc des informations sur la distribution de la densité de longueur de diffusion excédentaire conservée dans l'espace et donc sur la structure des particules. Cependant, les amplitudes de diffusion cohérente et leurs phases sont inaccessibles expérimentalement, ce qui n'est pas le cas du carré des amplitudes (qui correspond à l'intensité de diffusion). Le terme $S(q)$ dans l'équation D.9 est le facteur de structure de la diffusion, qui décrit l'interférence des ondes de diffusion entre les différentes particules voisines dans l'échantillon.

L'objectif de nombreuses études SANS est ainsi l'interprétation de $P(q)$ et $S(q)$ pour obtenir des informations sur la densité de longueur de diffusion excédentaire, $\Delta\rho(r)$, par l'analyse de $P(q)$ et sur les interactions entre les particules dans l'échantillon par l'analyse de $S(q)$. Pour les systèmes de diffusion isotropes et dilués, $S(q) \simeq 1$ et le $I(q)$ mesuré est alors directement proportionnelle au facteur de forme $P(q)$ (Eq. D.9).

E

Méthode de comptabilisation des voisins

Sommaire

E.1	Premier comptage	175
E.2	N comptages	175
E.3	Résultats	177

La méthode utilisée pour analyser le nombre de voisins pour les bulles dans la mousse, est une approche récursive, appliquée à chaque bulle de l'image, comme présenté ci-dessous. Cette méthode a été automatisée pour traiter l'ensemble des images sur FIJI, logiciel permettant la programmation en langage ImageJ (ImageJ Macro language, IJM en anglais), spécialisé pour l'automatisation d'analyse d'images. Cette méthode s'inspire des travaux de Jan Brocher et Thorsten Wagner [167].

E.1 Premier comptage

Tout d'abord, l'image est binarisée en utilisant la méthode décrite dans la section 5.2.1, puis les bulles situées sur les bords de l'image (et qui ne sont donc pas entières) sont exclues de l'analyse et colorées en noir pour qu'elles soient confondues avec l'arrière-plan. Une première étape de comptage des particules (qui correspondent aux bulles) est effectuée pour déterminer le nombre de répétitions N nécessaires de la boucle d'analyse. La figure E.1 illustre les différentes étapes de cette première étape, avec un exemple où N est égal à 37 particules.

E.2 N comptages

Une boucle d'analyse est ensuite exécutée sur les N bulles déterminées précédemment. Pour chaque bulle $i \in N$, son contour est sélectionné puis élargi d'une quantité en pixel fixe.

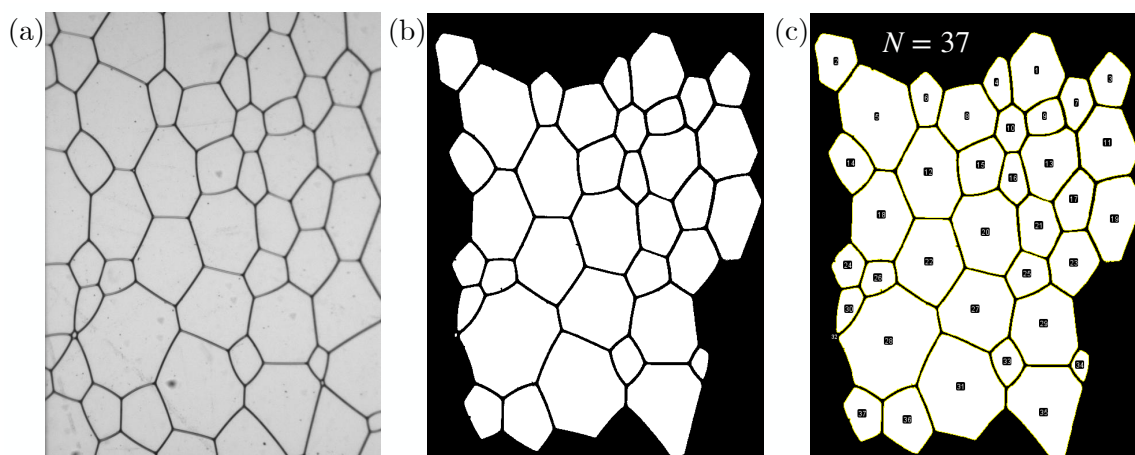


Figure E.1 – (a) Image 2D de la mousse. (b) Binarisation de l’image en excluant toutes les bulles délimitées par les contours de l’image. (c) Comptage des N particules présentes dans l’image.

Pour les images des mousses étudiées, la valeur de 20 pixels est un bon compromis, car la valeur n’est pas trop élevée, permettant l’analyse de mousses humides, sans être trop faible pour étudier les mousses sèches. Finalement, cette valeur seuil doit être supérieure à la valeur maximale d’épaisseur des bords de Plateau. Le nouveau contour formé est rempli en blanc, de sorte que {la bulle i et ses voisines} forment une seule et unique particule. Un nouveau comptage de particules est ensuite effectué et le résultat est noté $N' < N$. Le nombre de bulles voisines de la bulle i vaut ainsi $N - N'$. La figure E.2 illustre une étape de cette boucle pour la bulle $i = 13$, qui a donc $37 - 30 = 7$ voisins.

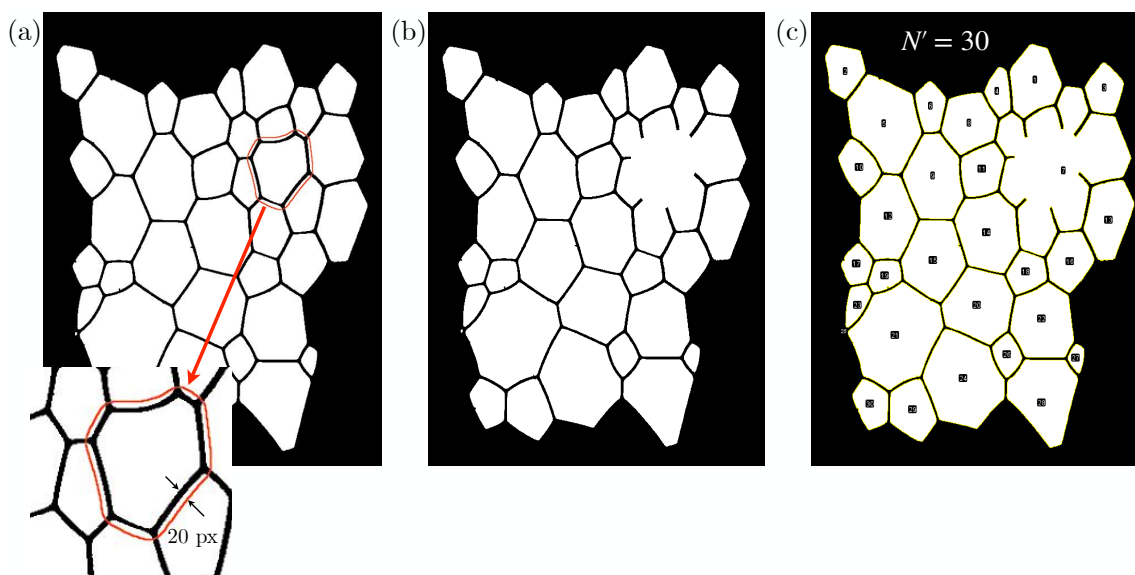


Figure E.2 – (a) Sélection et élargissement de 20 pixels du contour de la bulle $i = 13$. (b) Remplissage en blanc de ce nouveau contour pour transformer la bulle i et ses voisines en une particule unique. (c) Nouveau comptage des N' particules dans l’image.

E.3 Résultats

Les résultats obtenus pour une mousse intermédiaire/sèche et très sèche (mousse étudiée dans les figures E.1 et E.2) sont illustrés dans la Fig. E.3. Les bulles exclues sont colorées en marron clair, tandis que les autres bulles sont colorées en fonction de leurs nombres de voisins.

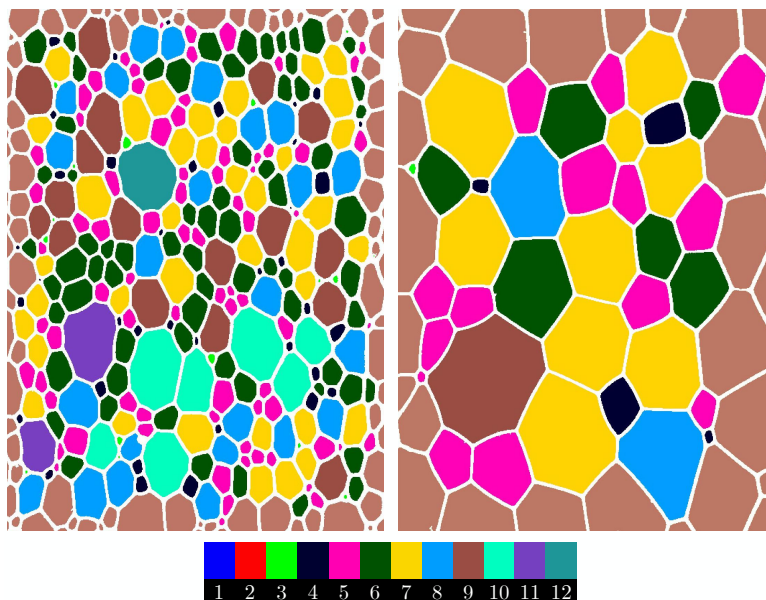


Figure E.3 – Nombre de voisins pour chaque bulle contenue dans l’image 2D d’une mousse. L’image de droite correspond à l’image de la mousse étudiée précédemment. Une barre de calibration des couleurs est également représentée et correspond aux nombres de voisins pour chaque bulle. La couleur marron clair, bien que non représentée, correspond aux bulles exclues de l’analyse du fait de l’impossibilité de déterminer leurs nombres de voisins.

L’évolution temporelle de la distribution du nombre de voisins est représentée sur la Fig. E.4 pour la mousse étudiée dans la chapitre 5.

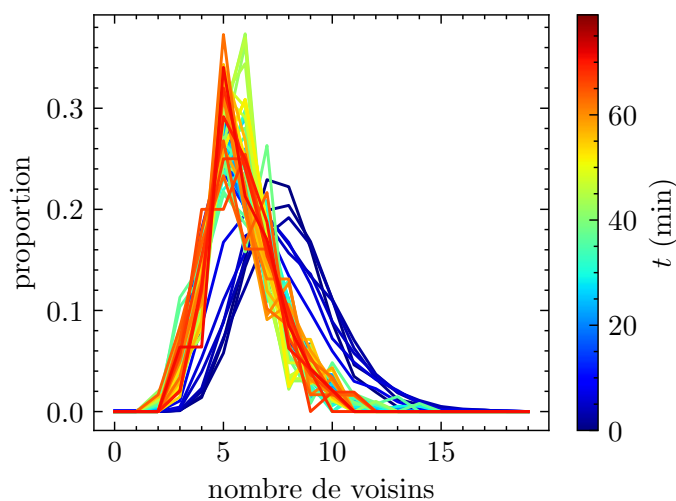


Figure E.4 – Distribution du nombre de voisins en fonction du temps pour la mousse étudiée dans la chapitre 5.

Lors des premières minutes, la distribution évolue très peu, et est centrée autour de 7 voisins pour les bulles de l'image. Une transition est observé à partir de la 15ème minute, où les distributions se translatent vers la gauche, désormais centrées autour de 6 voisins. On observe une dernière translation vers 5 voisins en fin d'expérience, mais avec une statistique de plus en plus faible. Il est cependant difficile de tirer des conclusions à partir cette analyse du fait de l'étude du nombre de voisins dans un plan 2D.

F

Modèle d'ajustement SANS pour les solutions

Sommaire

F.1	Micelles globulaires tensioactives	179
F.2	Facteur de forme	180
F.3	Facteur de structure	181

L'expression analytique utilisée pour décrire les courbes d'intensité de diffusion de l'acide polyoxyéthylène alkyl éther carboxylique a été publiée dans des manuscrits antérieurs [99, 100, 101, 102] et est rappelé ici. Une structure cœur-coquille a été considérée, avec un cœur anhydre composé par les chaînes alkyles du tensioactif tandis que la coquille hydratée contient les unités EO, la terminaison carboxyméthyle et l'eau d'hydratation. La densité de la longueur de diffusion de la coquille est calculée comme la moyenne pondérée en volume du solvant et du groupe de tête du tensioactif. Le modèle présenté a été volontairement appliqué à l'échantillon présenté dans le chapitre 5, à savoir la solution moussante contenant 0,5 mM de BrijO10 et 0,2 mM de SDS.

F.1 Micelles globulaires tensioactives

Les micelles ont été décrites à l'aide du facteur de forme des ellipsoïdes cœur-coquille [168] $P_{CS}(q)$ et d'un facteur de structure pour les sphères dures chargées $S_{CHS}(q)$ qui décrit le modèle de la sphère dure et la répulsion électrostatique, traitées dans l'approximation de la phase aléatoire (ou Random Phase Approximation, RPA en anglais) [169]. Ce modèle décrit les interactions électrostatiques dans les liquides, en prenant en compte la capacité du milieu à se polariser en réponse à un champ électrique, en supposant que la distribution des charges électriques dans le milieu est suffisamment aléatoire pour que les interactions puissent être décrites de manière statistique. Le modèle utilisé, détaillé dans [169], décrit ainsi la répulsion électrostatique entre deux particules chargées par

une forte répulsion à courte distance par le biais d'un diamètre effectif de sphère dure et par une interaction à longue distance de type DLVO qui est traitée comme une perturbation.

La densité du nombre de particules 1N a été calculée à partir du noyau micellaire comme :

$${}^1N = \frac{3\phi^{\text{core}}}{4\pi AB^2} \quad (\text{F.1})$$

où ϕ^{core} est la fraction volumique du noyau, A et B étant respectivement les demi-axes de rotation et équatorial du noyau ellipsoïdal. La fraction volumique du noyau est exprimée comme :

$$\phi^{\text{core}} = \frac{v_c}{v_c + v_s} \phi_{\text{Brij}} + \phi_{\text{SDS}} \quad (\text{F.2})$$

avec ϕ_{Brij} la fraction volumique de BrijO10 et ϕ_{SDS} de SDS ; v_c le volume de la partie apolaire et v_s de la partie polaire de BrijO10. On suppose ici que le SDS est contenu uniquement dans le noyau en raison de sa petite tête. La fraction de SDS dans le noyau s'exprime alors :

$$\phi_{\text{SDS}}^{\text{core}} = \frac{V_{\text{SDS}}^{\text{core}}}{V_{\text{SDS}}^{\text{core}} + V_{\text{BrijO10}}^{\text{core}}} = \frac{1}{1 + R \frac{v_c}{v_{c,\text{SDS}}}} \quad (\text{F.3})$$

avec R le rapport des tensioactifs entre BrijO10 et SDS, et $v_{c,\text{SDS}}$ le volume de la partie apolaire de SDS. L'intensité de diffusion en considérant des objets monodisperses est donnée par :

$$I(q) = {}^1N P_{CS}(q) S_{\text{cHS}}(q) \quad (\text{F.4})$$

F.2 Facteur de forme

Le facteur de forme de diffusion moyenné sur toutes les directions est donné par [105] :

$$P_{CS}(q) = \int_0^1 |F(q, \cos \alpha)|^2 d \cos \alpha \quad (\text{F.5})$$

avec α l'angle formé par le vecteur de diffusion et l'axe de rotation de l'ellipsoïde. $F(q, \cos \alpha)$ est l'amplitude de diffusion qui s'exprime comme :

$$F(q, \cos \alpha) = (\text{SLD}_c - \text{SLD}_{\text{sh}}) V_c \left[\frac{3j_1(x_c)}{x_c} \right] + (\text{SLD}_{\text{sh}} - \overline{\text{SLD}}) V_t \left[\frac{3j_1(x_t)}{x_t} \right] \quad (\text{F.6})$$

avec SLD_{sh} et $\overline{\text{SLD}}$ les densités de longueur de diffusion de l'enveloppe micellaire et du milieu, respectivement. La SLD du noyau est approximée par la SLD du C18 :1 car le BrijO10 est en excès par rapport au SDS. De plus, la longueur de la chaîne est presque identique pour les deux tensioactifs (12 carbones pour SDS et 18 pour BrijO10). La densité de longueur de diffusion de la coquille a été obtenue en calculant la moyenne volumique des densités de longueur de diffusion de la partie hydrophile du tensioactif et du solvant. $j_1(x)$ correspond à la fonction de Bessel sphérique de première ordre :

$$j_1(x) = \frac{\sin(x) - x \cos(x)}{x^2}, \quad (\text{F.7})$$

x_c et x_t s'expriment comme :

$$x_c = q\sqrt{A^2 \cos^2 \alpha + B^2(1 - \cos^2 \alpha)} \quad (\text{F.8})$$

$$x_t = q\sqrt{(A + T)^2 \cos^2 \alpha + (B + T)^2(1 - \cos^2 \alpha)} \quad (\text{F.9})$$

et le volume du coeur et le volume total s'expriment comme :

$$V_c = \frac{4}{3}\pi AB^2 \quad (\text{F.10})$$

$$V_t = \frac{4}{3}\pi(A + T)(B + T)^2 \quad (\text{F.11})$$

La teneur en eau de la coquille a été calculée comme suit

$$\phi_w^{\text{shell}} = \frac{V_{\text{sh}} - N_{\text{agg}}^{\text{BrijO10}} v_s}{V_{\text{sh}}} \quad (\text{F.12})$$

avec $V_{\text{sh}} = V_t - V_c$ le volume de l'enveloppe hydratée et v_s le volume moyen du groupe de tête du surfactant. Le nombre d'agrégation (nombre de BrijO10 et de SDS par micelle) est calculé comme :

$$N_{\text{agg}}^{\text{BrijO10}} = \frac{V_{\text{core}}}{v_c} \left(1 - \phi_{\text{SDS}}^{\text{core}}\right) \quad , \quad N_{\text{agg}}^{\text{SDS}} = \frac{V_{\text{core}}}{v_{c,\text{SDS}}} \phi_{\text{SDS}}^{\text{core}} \quad (\text{F.13})$$

F.3 Facteur de structure

Le facteur de structure de diffusion de sphères dures répulsives utilisé pour décrire les interactions entre les micelles s'exprime comme [169] :

$$S_{\text{cHS}}(q) = \left[1 - {}^1N \left(C_0(q) - \frac{U(q)}{k_B T}\right)\right]^{-1} \quad (\text{F.14})$$

avec 1N la densité du nombre de colloïdes, $k_B = 1.381 \cdot 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$ la constante de Boltzmann et T la température en kelvin. La répulsion des sphères dures est donnée par :

$${}^1N C_0(q) = \frac{A}{x^3} (\sin x - x \cos x) + \frac{B}{x^3} \left(\left(\frac{2}{x^2} - 1\right) x \cos x + 2 \sin x - \frac{2}{x} \right) - \frac{A \phi_{\text{HS}}}{2x^3} \left[\frac{24}{x^3} + 4 \left(1 - \frac{6}{x^2}\right) \sin x - \left(1 - \frac{12}{x^2} + \frac{24}{x^4}\right) x \cos x \right] \quad (\text{F.15})$$

avec $x = 2R_{\text{HS}}q$, $A = -24\phi_{\text{HS}} \left(\frac{1+2\phi_{\text{HS}}}{(1-\phi_{\text{HS}})^2}\right)^2$ et $B = 36 \left(\phi_{\text{HS}} \frac{2+\phi_{\text{HS}}}{(1-\phi_{\text{HS}})^2}\right)^2$. La perturbation de la charge s'écrit comme le résultat de la théorie DLVO pour les distances supérieures au rayon de la sphère dure, ce qui donne :

$$\frac{{}^1N U(q)}{k_B T} = 4 \frac{e_0^2}{k_B \epsilon_0 \epsilon_r T} \frac{{}^1N}{(2+s)^2} \frac{x \cos x + s \sin x}{x(x^2 + s^2)} \quad (\text{F.16})$$

où $s = 2\kappa R_{\text{HS}}$, $\kappa^{-1} = \sqrt{\epsilon_0 \epsilon_r k_B T} / 2N_A I e_0^2$ est la longueur de Debye, N_A la constante d'Avogadro, e_0 la charge élémentaire, ϵ_0 la constante diélectrique et ϵ_r la permittivité

statique relative du solvant, Z est le nombre effectif de charges par colloïde. La longueur de Debye dépend de la force ionique, calculée comme :

$$I = \frac{1}{2} \sum_i c_i z_i^2 = \frac{1}{2} [Na^+] = \frac{1}{2} [SDS] = 1 \cdot 10^{-4} M \quad (\text{F.17})$$

en supposant que seul le contre-ion Na^+ du SDS contribue à la force ionique. Le potentiel de surface effectif est donné par :

$$\psi_0 = Ze_0 / [2\pi R_S \epsilon_0 \epsilon_r (2 + s)]. \quad (\text{F.18})$$

G

Réflectivité des neutrons

Sommaire

G.1	Principes de base de la réflectivité	183
G.2	Réflectivité de Fresnel d'une surface lisse	185
G.3	Méthode récursive de Parratt	186

La réflectométrie des neutrons est une technique de caractérisation des surfaces et interfaces des matériaux. Elle consiste à envoyer un faisceau de neutrons sur la surface d'un matériau. Lorsque les neutrons atteignent l'interface séparant deux matériaux ayant des indices de réfraction différents, une partie des neutrons est réfléchi et une partie est transmise. La mesure de l'intensité réfléchi permet de déterminer l'indice de réfraction du matériau. Lorsque l'échantillon est constitué d'un film mince déposé sur un substrat, la réflectométrie des neutrons permet également de mesurer l'épaisseur du film en analysant les franges d'interférence résultant de l'interférence constructive et destructive des neutrons réfléchis par la surface du film et du substrat. L'introduction suivante est basée sur les références suivantes [170, 171, 109].

G.1 Principes de base de la réflectivité

De manière analogue à la lumière visible, un indice de réfraction n d'un milieu peut être défini pour les neutrons. Pour l'exprimer, il faut étudier la propagation des neutrons, décrites comme des particules, dont la probabilité de présence Ψ est solution de l'équation de Schrödinger :

$$\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\Psi}{dr^2} + (E - \bar{V})\Psi = 0 \quad (\text{G.1})$$

avec m la masse d'un neutron, \hbar la constante de Planck réduite, E l'énergie totale du neutron et \bar{V} la moyenne spatiale du potentiel neutronique $V(\vec{r})$ ¹.

Un neutron se propageant dans le milieu verra la longueur de diffusion moyenne de tous les noyaux du milieu :

$$\bar{V} = \frac{1}{\mathcal{V}} \int V(\vec{r}) d^3\vec{r} \quad (\text{G.2})$$

avec \mathcal{V} le volume de diffusion. L'équation G.1 peut être réécrite en faisant apparaître le nombre d'onde $k = 2\pi/\lambda$:

$$\frac{d^2\Psi}{dr^2} + k^2\Psi = 0 \quad \text{avec} \quad k^2 = \frac{2m}{\hbar^2}(E - \bar{V}) \quad (\text{G.3})$$

Lorsque le neutron pénètre du vide dans un matériau, son énergie se conserve :

$$E = \frac{\hbar^2 k_0^2}{2m} = \frac{\hbar^2 k_m^2}{2m} + \bar{V} \quad (\text{G.4})$$

avec $\hbar^2 k_0^2/2m$ l'énergie cinétique du neutron dans le vide (le potentiel est nul) et $\hbar^2 k_m^2/2m$ et \bar{V} sont respectivement l'énergie cinétique et potentielle moyenne dans le matériau. L'indice de réfraction définit comme :

$$n = \frac{\lambda_0}{\lambda_m} = \frac{k_m}{k_0} \quad (\text{G.5})$$

avec λ_0 (k_0) la longueur d'onde (le nombre d'onde) dans le vide et λ_m (k_m) la longueur d'onde (le nombre d'onde) dans le milieu, s'exprime alors comme :

$$n^2 = \left(\frac{k_m}{k_0}\right)^2 = 1 - \frac{\bar{V}}{E} \quad (\text{G.6})$$

En l'absence de magnétisme, le potentiel d'interaction d'un neutron avec un noyau est donné par le pseudo-potentiel de Fermi :

$$V(\vec{r}) = \frac{2\pi\hbar}{m_n} b_j \delta(\vec{r} - \vec{r}_j) \quad (\text{G.7})$$

avec b la longueur de diffusion du noyau. En intégrant sur tout le volume \mathcal{V} du milieu, on obtient que :

$$\bar{V} = \frac{1}{\mathcal{V}} \int V_N(\vec{r}) d^3\vec{r} = \frac{2\pi\hbar}{m_n} \rho \bar{b} \quad (\text{G.8})$$

où ρ est la densité du nombre d'atomes et \bar{b} la longueur de diffusion moyenne de tous les noyaux dans le milieu. L'indice de réfraction est alors donné par :

$$n^2 = 1 - \frac{4\pi\rho\bar{b}}{k_0^2} = 1 - \frac{\lambda_0^2}{\pi} \rho \bar{b} \quad (\text{G.9})$$

La densité de longueur de diffusion $\rho\bar{b}$ étant très faible devant 1 pour la plupart des matériaux, un développement limité aboutit à :

$$n \simeq 1 - \frac{\lambda_0^2}{2\pi} \rho \bar{b} \quad (\text{G.10})$$

1. En optique, c'est l'équation de Helmholtz qui représente la propagation d'une onde électromagnétique dans un milieu d'indice n : $\Delta E(r) + k^2 n^2 E(r) = 0$.

G.2 Réflectivité de Fresnel d'une surface lisse

Pour être cohérent avec les notations utilisées dans ce travail, les angles d'incidence, de réflexion et de réfraction seront volontairement notés $\theta/2$ pour être en accord avec les notations utilisées pour traiter la diffusion des neutrons aux petits angles (SANS) dans les chapitres 3, 5 et dans l'appendice D.

Lorsqu'une onde passe à travers une interface entre deux milieux ayant des indices de réfraction différents, le potentiel de l'onde change. Cela résulte en la séparation du front d'onde en une partie réfléchi et une partie transmise, ou réfractée, due à la conservation de l'énergie et de la quantité de mouvement, comme montré sur la Figure G.1a.

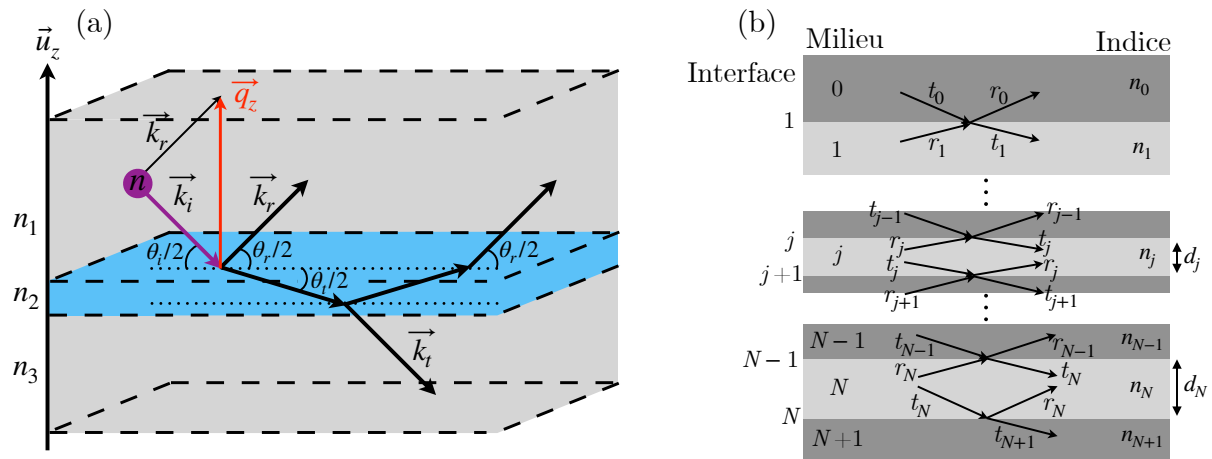


Figure G.1 – (a) Réflectivité d'un faisceau incident par une surface plane idéale. \vec{k}_i , \vec{k}_r et \vec{k}_t sont les vecteurs d'onde incident, réfléchi et transmis, et q_z correspond à la norme du vecteur d'onde de transfert. (b) Réflexion sur une multicouche avec N interfaces. À chaque interface, une onde transmise et une onde réfléchi sont créées. Ces champs d'ondes interfèrent avec les ondes entrantes, transmises par l'interface supérieure et réfléchies par l'interface inférieure. Les couches 0 et $N + 1$ sont supposées infinies, elles n'ont pas d'épaisseur d définies. De plus $r_{j+1} = 0$ car il n'y a pas d'onde réfléchi et $t_0 = 1$ par convention ce qui revient à normaliser l'onde incidente.

L'onde incidente est décrite par le vecteur d'onde \vec{k}_i et forme un angle $\theta_i/2$ avec l'interface. Une partie de l'onde est réfléchi à l'interface pour donner un vecteur d'onde réfléchi, \vec{k}_r , avec un angle $\theta_r/2$. Dans le cas d'une interface parfaitement plane, l'angle de réflexion est égal à l'angle d'incidence, $\theta_i = \theta_r$, et le transfert de quantité de mouvement à l'onde est normal à l'interface, défini ci-après comme la direction z . C'est ce que l'on appelle la réflexion spéculaire.

Une partie du front d'onde peut être transmise avec un angle θ_t avec un vecteur d'onde réfracté \vec{k}_t . Les angles dans les deux milieux sont reliés par la loi de Snell-Descartes : $n_1 \sin(\theta_i/2) = n_2 \sin(\theta_t/2)$. Les amplitudes des deux ondes sont données par les formules de Fresnel où les coefficients de réflexion r et de transmission t s'expriment comme :

$$\begin{aligned}
 r &= \frac{n_1 \sin(\theta_i/2) - n_2 \sin(\theta_t/2)}{n_1 \sin(\theta_i/2) + n_2 \sin(\theta_t/2)} = \frac{k_{1z} - k_{2z}}{k_{1z} + k_{2z}}, \\
 t &= \frac{2n_1 \sin(\theta_i/2)}{n_1 \sin(\theta_i/2) + n_2 \sin(\theta_t/2)} = \frac{2k_{1z}}{k_{1z} + k_{2z}},
 \end{aligned}
 \tag{G.11}$$

où $k_{1z} = \vec{k}_1 \cdot \vec{u}_z = k_1 \sin(\theta_1/2)$ est la composante du vecteur d'onde \vec{k}_j le long de la direction normale à l'interface z . La réflectivité, \mathcal{R} , définie comme l'intensité réfléchie, I_r , divisée par l'intensité incidente, I_0 , est liée au coefficient de réflectivité de Fresnel par l'équation :

$$\mathcal{R}(q_z) = \frac{I_r(q_z)}{I_0} = |r|^2 \quad (\text{G.12})$$

La réflectivité est une fonction de q_z définie comme $q_z \vec{u}_z = \vec{k}_r - \vec{k}_i$ qui correspond au transfert de moment du faisceau réfléchi. Ce transfert de moment est également normal à l'interface et est égal à :

$$q_z = \frac{4\pi}{\lambda_i} \sin(\theta_i/2) \quad (\text{G.13})$$

La réflectivité est maximale à faible q_z et vaut $\mathcal{R} = 1$: on parle de réflexion totale. L'intégralité du faisceau incident est alors réfléchi.

G.3 Méthode récursive de Parratt

La méthode récursive de Parratt est un calcul exact de la réflexion sur un système d'interfaces multicouches. L.G. Parratt l'a introduit en 1954 pour calculer la réflectivité d'un système multicouche [109]. Il permet de traiter la réflectivité d'une onde se propageant à travers un système de N couches. À chaque interface j , avec $j \in [1, N]$, l'onde transmise t_j se sépare en onde réfléchie r_j , qui se propage à travers la couche j , et en onde transmise t_{j+1} , qui se propage à travers la couche $j+1$. En outre, l'onde r_{j+1} , réfléchie par l'interface $j+1$, interfère avec ces ondes. Les coefficients de réflexion de Fresnel pour chaque interface sont calculés après modification de l'équation G.11 pour la réflexion entre la couche j et $j+1$:

$$r_{j,j+1} = \frac{k_{j,z} - k_{j+1,z}}{k_{j,z} + k_{j+1,z}} \quad (\text{G.14})$$

La phase de l'onde réfléchie, ayant subi une première réfraction, est modifiée du fait de sa traversée dans l'interface inférieure. Ce facteur de phase a_j dépend de la longueur du trajet à travers le film, c'est à dire de l'épaisseur d_j du film :

$$a_j = \exp(-i\phi_j) = \exp(-ik_{j,z}d_j) = \exp(-ik_jd_j \sin(\theta_j/2)) \quad (\text{G.15})$$

La réflexion sur l'interface j est alors donnée par ce coefficient de Fresnel multiplié par le facteur d'amplitude a_j . La méthode récursive de Parratt relie les coefficients de réflectivité et de transmission de la couche j aux coefficients de la couche $j+1$ ci-dessous :

$$X_j = \frac{r_j}{t_j} = \frac{r_{j,j+1} + X_{j+1}}{1 + r_{j,j+1}X_{j+1}} \exp(-2ik_{j,z}d_j) \quad (\text{G.16})$$

obtenue par continuité de la fonction d'onde à l'interface entre les milieux j et $j+1$. Comme le substrat (épaisseur $N+1$) a une épaisseur infinie, il n'y a pas d'onde réfléchie et $X_{N+1} = 0$. Avec ce point de départ, l'équation G.16 peut être appliquée de manière récursive pour récupérer tous les coefficients X_i . Le résultat final de cette équation récursive

est le rapport X_0 qui n'est autre que la réflectivité de la multi-couche étant donné que par définition $t_0 = 1$ (onde incidente normalisée à l'unité) :

$$\mathcal{R} = |X_0|^2 = \left| \frac{r_0}{t_0} \right|^2 = |r_0|^2 \quad (\text{G.17})$$

Les réflexions des différentes interfaces interfèrent et donnent lieu à des oscillations dans le signal d'intensité mesuré : ce sont les franges de Keissig. Il est possible d'estimer l'épaisseur du film en mesurant l'espacement entre les franges Δq , l'épaisseur étant égale à :

$$d = \frac{2\pi}{\Delta q} \quad (\text{G.18})$$

D'autres superpositions entraînent d'autres interférences, et la réflectivité finale résulte d'une addition cohérente des ondes réfléchies et transmises à chaque interface. L'extraction des épaisseurs des différentes couches est ainsi facilitée si les épaisseurs des couches et leurs indices de réfraction sont suffisamment différents (c'est-à-dire si le contraste entre les couches est suffisamment grand).

Bibliographie

- [1] D. Langevin, *Emulsions, Microemulsions and Foams*. Springer International Publishing, 01 2020.
- [2] I. Cantat, C.-A. Sylvie, E. Florence, G. François, H. Reinhard, O. Pitois, R. Florence, and A. Saint-Jalmes, *Foams : Structure and Dynamics*. Oxford University Press, 2013.
- [3] J. Roussel, “Cours de mécanique des fluides,” 2021. Disponible ici : https://femto-physique.fr/mecanique_des_fluides/pdf/book_mecaflu.pdf.
- [4] D. Gennes and F. Brochard-Wyart, *Gouttes, Bulles, Perles Et Ondes*. Édition Belin, 01 2005.
- [5] K. Crane, “A quick and dirty introduction to the curvature of surfaces,” 2019. Disponible ici : <http://wordpress.discretization.de/geometryprocessingandapplicationsws19/a-quick-and-dirty-introduction-to-the-curvature-of-surfaces/>.
- [6] J. Lucassen and M. Van Den Tempel, “Dynamic measurements of dilational properties of a liquid interface,” *Chemical Engineering Science*, vol. 27, no. 6, pp. 1283–1291, 1972.
- [7] 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*, vol. 114-115, pp. 61–92, 2005. Dedicated to the Memory of Dr Hans Joachim Schulze.
- [8] R. G. Horn, M. Asadullah, and J. N. Connor, “Thin film drainage : Hydrodynamic and disjoining pressures determined from experimental measurements of the shape of a fluid drop approaching a solid wall,” *Langmuir*, vol. 22, no. 6, pp. 2610–2619, 2006.
- [9] R. Höhler, Y. Yip Cheung Sang, E. Lorenceau, and S. Cohen-Addad, “Osmotic pressure and structures of monodisperse ordered foam,” *Langmuir*, vol. 24, no. 2, pp. 418–425, 2008.
- [10] A. Maestro, W. Drenckhan, E. Rio, and R. Höhler, “Liquid dispersions under gravity : volume fraction profile and osmotic pressure,” *Soft Matter*, vol. 9, pp. 2531–2540, 2013.
- [11] J. A. F. Plateau, *Statique Expérimentale et Théorique Des Liquides Soumis Aux Seules Forces Moléculaires*. Gauthier-Villars, 1873.
- [12] D. Weaire and R. Phelan, “A counter-example to kelvin’s conjecture on minimal surfaces,” *Philosophical Magazine Letters*, vol. 69, no. 2, pp. 107–110, 1994.
- [13] S. A. Koehler, S. Hilgenfeldt, and H. A. Stone, “A generalized view of foam drainage : Experiment and theory,” *Langmuir*, vol. 16, no. 15, pp. 6327–6341, 2000.
- [14] K. A. Brakke, “The surface evolver,” *Experimental Mathematics*, vol. 1, no. 2, pp. 141–165, 1992.
- [15] J. A. Glazier, S. P. Gross, and J. Stavans, “Dynamics of two-dimensional soap froths,” *Phys. Rev. A*, vol. 36, pp. 306–312, Jul 1987.
- [16] W. W. Mullins, “The statistical self-similarity hypothesis in grain growth and particle coarsening,” *Journal of Applied Physics*, vol. 59, no. 4, pp. 1341–1349, 1986.

- [17] Z. Briceño-Ahumada and D. Langevin, “On the influence of surfactant on the coarsening of aqueous foams,” *Advances in Colloid and Interface Science*, vol. 244, pp. 124–131, 2017. Special Issue in Honor of the 90th Birthday of Prof. Eli Ruckenstein.
- [18] J. Von Neumann, “Metal interfaces,” *American Society for Metals, Cleveland*, vol. 108, 1952.
- [19] W. Mullins, “Estimation of the geometrical rate constant in idealized three dimensional grain growth,” *Acta Metallurgica*, vol. 37, no. 11, pp. 2979–2984, 1989.
- [20] R. D. MacPherson and D. J. Srolovitz, “The von neumann relation generalized to coarsening of three-dimensional microstructures,” *Nature*, vol. 446, p. 1053–1055, April 2007.
- [21] I. Lifshitz and V. Slyozov, “The kinetics of precipitation from supersaturated solid solutions,” *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, vol. 19, no. 1, pp. 35–50, 1961.
- [22] C. Wagner, “Theorie der alterung von niederschlägen durch umlösen (ostwald-reifung),” *Zeitschrift für Elektrochemie, Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie*, vol. 65, no. 7-8, pp. 581–591, 1961.
- [23] D. Weaire and N. Rivier, “Soap, cells and statistics—random patterns in two dimensions,” *Contemporary Physics*, vol. 25, no. 1, pp. 59–99, 1984.
- [24] E. Lorenceau, N. Louvet, F. Rouyer, and O. Pitois, “Permeability of aqueous foams,” *The European Physical Journal E*, vol. 28, no. 3, pp. 293–304, 2009.
- [25] R. A. Leonard and R. Lemlich, “A study of interstitial liquid flow in foam. part i. theoretical model and application to foam fractionation,” *AIChE Journal*, vol. 11, no. 1, pp. 18–25, 1965.
- [26] I. I. Gol’dfarb, K. B. Kann, and I. R. Shreiber, “Liquid flow in foams,” *Fluid Dynamics*, vol. 23, no. 2, pp. 244–249, 1988.
- [27] S. A. Koehler, S. Hilgenfeldt, and H. A. Stone, “Liquid flow through aqueous foams : The node-dominated foam drainage equation,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 82, pp. 4232–4235, May 1999.
- [28] A. Saint-Jalmes, M. U. Vera, and D. J. Durian, “Uniform foam production by turbulent mixing : new results on free drainage vs. liquid content,” *The European Physical Journal B - Condensed Matter and Complex Systems*, vol. 12, no. 1, pp. 67–73, 1999.
- [29] A. Saint-Jalmes, S. Marze, H. Ritacco, D. Langevin, S. Bail, J. Dubail, L. Guingot, G. Roux, P. Sung, and L. Tosini, “Diffusive liquid propagation in porous and elastic materials : The case of foams under microgravity conditions,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 98, p. 058303, Feb 2007.
- [30] M. Marchand, *Frottement de mousses liquides sur des surfaces rugueuses*. Theses, Université Paris-Saclay, Oct. 2020.
- [31] G. D. Burnett, J. J. Chae, W. Y. Tam, R. M. C. de Almeida, and M. Tabor, “Structure and dynamics of breaking foams,” *Phys. Rev. E*, vol. 51, pp. 5788–5796, Jun 1995.
- [32] H. Ritacco, F. Kiefer, and D. Langevin, “Lifetime of bubble rafts : Cooperativity and avalanches,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 98, p. 244501, Jun 2007.
- [33] N. Vandewalle, J. F. Lentz, S. Dorbolo, and F. Brisbois, “Avalanches of popping bubbles in collapsing foams,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 86, pp. 179–182, Jan 2001.
- [34] E. Rio and A.-L. Biance, “Thermodynamic and mechanical timescales involved in foam film rupture and liquid foam coalescence,” *ChemPhysChem*, vol. 15, no. 17, pp. 3692–3707, 2014.
- [35] V. Carrier and A. Colin, “Coalescence in draining foams,” *Langmuir*, vol. 19, no. 11, pp. 4535–4538, 2003.

- [36] A.-L. Biance, A. Delbos, and O. Pitois, “How topological rearrangements and liquid fraction control liquid foam stability,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 106, p. 068301, Feb 2011.
- [37] A. Mikhailovskaya and C. Monteux, “Drainage-induced control of avalanches in foam coalescence.” working paper or preprint, July 2020.
- [38] K. Khristov, D. Exerowa, and G. Minkov, “Critical capillary pressure for destruction of single foam films and foam : effect of foam film size,” *Colloids and Surfaces A : Physicochemical and Engineering Aspects*, vol. 210, no. 2, pp. 159–166, 2002.
- [39] J. Bibette, D. C. Morse, T. A. Witten, and D. A. Weitz, “Stability criteria for emulsions,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 69, pp. 2439–2442, Oct 1992.
- [40] E. Forel, B. Dollet, D. Langevin, and E. Rio, “Coalescence in two-dimensional foams : A purely statistical process dependent on film area,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 122, p. 088002, Feb 2019.
- [41] A. Mikhailovskaya, E. Chatzigiannakis, D. Renggli, J. Vermant, and C. Monteux, “From individual liquid films to macroscopic foam dynamics : A comparison between polymers and a nonionic surfactant,” *Langmuir*, vol. 38, no. 35, pp. 10768–10780, 2022.
- [42] H. Princen, “Highly concentrated emulsions. i. cylindrical systems,” *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 71, no. 1, pp. 55–66, 1979.
- [43] H. 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*, vol. 91, no. 1, pp. 160–175, 1983.
- [44] Z. Briceño Ahumada, W. Drenckhan, and D. Langevin, “Coalescence in draining foams made of very small bubbles,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 116, p. 128302, Mar 2016.
- [45] L. Champougny, J. Miguet, R. Henaff, F. Restagno, F. Boulogne, and E. Rio, “Influence of evaporation on soap film rupture,” *Langmuir*, vol. 34, no. 10, pp. 3221–3227, 2018.
- [46] J. Miguet, M. Pasquet, F. Rouyer, Y. Fang, and E. Rio, “Stability of big surface bubbles : impact of evaporation and bubble size,” *Soft Matter*, vol. 16, pp. 1082–1090, 2020.
- [47] X. Li, R. Shaw, and P. Stevenson, “Effect of humidity on dynamic foam stability,” *International Journal of Mineral Processing*, vol. 94, no. 1, pp. 14–19, 2010.
- [48] X. Li, S. I. Karakashev, G. M. Evans, and P. Stevenson, “Effect of environmental humidity on static foam stability,” *Langmuir*, vol. 28, no. 9, pp. 4060–4068, 2012.
- [49] S. Hilgenfeldt, S. A. Koehler, and H. A. Stone, “Dynamics of coarsening foams : Accelerated and self-limiting drainage,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 86, pp. 4704–4707, May 2001.
- [50] M. U. Vera and D. J. Durian, “Enhanced drainage and coarsening in aqueous foams,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 88, p. 088304, Feb 2002.
- [51] A. Saint-Jalmes and D. Langevin, “Time evolution of aqueous foams : drainage and coarsening,” *Journal of Physics : Condensed Matter*, vol. 14, p. 9397, sep 2002.
- [52] 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*, vol. 7, pp. 6557–6570, 2011.
- [53] M. Hohenschutz, I. Grillo, O. Diat, and P. Bauduin, “How nano-ions act like ionic surfactants,” *Angewandte Chemie International Edition*, vol. 59, no. 21, pp. 8084–8088, 2020.
- [54] M. Hohenschutz, I. Grillo, C. Dewhurst, P. Schmid, L. Girard, A. Jonchère, O. Diat, and P. Bauduin, “Superchaotropic nano-ions as foam stabilizers,” *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 603, pp. 141–147, 2021.

- [55] A. Horvath, *Halogenated Hydrocarbons : Solubility-Miscibility with Water*. CRC Press, 2020.
- [56] H. Clever, “IUPAC-NIST Solubility Data Series 1. Helium and Neon,” *Pergamon Press*, vol. 1, no. 1, pp. 0–411, 1979.
- [57] R. Battino, “IUPAC-NIST Solubility Data Series 10. Nitrogen and Air,” *Pergamon Press*, vol. 1, no. 10, pp. 0–613, 1982.
- [58] R. Battino, “IUPAC-NIST Solubility Data Series 7. Oxygen and Ozone,” *Pergamon Press*, vol. 1, no. 7, pp. 0–533, 1981.
- [59] P. Scharlin, “IUPAC-NIST Solubility Data Series 62. Carbon Dioxide in Water and Aqueous Electrolyte Solutions,” *Oxford University Press*, vol. 1, no. 62, pp. 0–401, 1996.
- [60] F. G. Gandolfo and H. L. Rosano, “Interbubble gas diffusion and the stability of foams,” *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 194, no. 1, pp. 31–36, 1997.
- [61] D. Weaire and V. Pagonis, “Frustrated froth : Evolution of foam inhibited by an insoluble gaseous component,” *Philosophical Magazine Letters*, vol. 62, no. 6, pp. 417–421, 1990.
- [62] K. Steck, M. Hamann, S. Andrieux, P. Muller, P. Kékicheff, C. Stubenrauch, and W. Drenckhan, “Fluorocarbon vapors slow down coalescence in foams,” *Advanced Materials Interfaces*, vol. 8, no. 20, p. 2100723, 2021.
- [63] A. Saint-Jalmes, M.-L. Peugeot, H. Ferraz, and D. Langevin, “Differences between protein and surfactant foams : Microscopic properties, stability and coarsening,” *Colloids and Surfaces A : Physicochemical and Engineering Aspects*, vol. 263, no. 1, pp. 219–225, 2005. A collection of papers presented at the 5th European Conference on Foams, Emulsions, and Applications, EUFOAM 2004, University of Marne-la-Vallée, Champs sur Marne (France), 5-8 July, 2004.
- [64] S. Tcholakova, Z. Mitrinova, K. Golemanov, N. D. Denkov, M. Vethamuthu, and K. P. Ananthapadmanabhan, “Control of ostwald ripening by using surfactants with high surface modulus,” *Langmuir*, vol. 27, no. 24, pp. 14807–14819, 2011.
- [65] P. Born, M. Braibanti, L. Cristofolini, S. Cohen-Addad, D. J. Durian, S. U. Egelhaaf, M. A. Escobedo-Sánchez, R. Höhler, T. D. Karapantsios, D. Langevin, L. Liggieri, M. Pasquet, E. Rio, A. Salonen, M. Schröter, M. Sperl, R. Sütterlin, and A. B. Zuccolotto-Bernez, “Soft matter dynamics : A versatile microgravity platform to study dynamics in soft matter,” *Review of Scientific Instruments*, vol. 92, no. 12, p. 124503, 2021.
- [66] K. Golemanov, N. D. Denkov, S. Tcholakova, M. Vethamuthu, and A. Lips, “Surfactant mixtures for control of bubble surface mobility in foam studies,” *Langmuir*, vol. 24, no. 18, pp. 9956–9961, 2008.
- [67] Y. Sheng, C. Yan, Y. Li, Y. Peng, L. Ma, and Q. Wang, “Thermal stability of gel foams stabilized by xanthan gum, silica nanoparticles and surfactants,” *Gels*, vol. 7, no. 4, 2021.
- [68] I. Lesov, S. Tcholakova, and N. Denkov, “Factors controlling the formation and stability of foams used as precursors of porous materials,” *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 426, pp. 9–21, 2014.
- [69] N. Isert, G. Maret, and C. M. Aegerter, “Coarsening dynamics of three-dimensional levitated foams : From wet to dry,” *The European Physical Journal E*, vol. 36, no. 10, p. 116, 2013.
- [70] C. Pigot, *La lévitation Diamagnétique à l’Echelle Micrométrique : Applications et Possibilités*. Theses, Institut National Polytechnique de Grenoble - INPG, Nov. 2008.
- [71] O. Bonhomme, L. Peng, and A.-L. Bianco, “Thermally enhanced electro-osmosis to control foam stability,” *Phys. Rev. X*, vol. 10, p. 021015, Apr 2020.

- [72] S. B. G. M. O'Brien and B. H. A. A. van den Brule, "Shape of a small sessile drop and the determination of contact angle", *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, vol. 87, pp. 1579–1583, 1991.
- [73] J. Lucassen and M. Van Den Tempel, "Dynamic measurements of dilational properties of a liquid interface," *Chemical Engineering Science*, vol. 27, no. 6, pp. 1283–1291, 1972.
- [74] M. van den Tempel and E. Lucassen-Reynders, "Relaxation processes at fluid interfaces," *Advances in Colloid and Interface Science*, vol. 18, no. 3, pp. 281–301, 1983.
- [75] S. Kitching, G. Johnson, B. Midmore, and T. Herrington, "Surface rheological data for a polymeric surfactant using a pulsed drop rheometer," *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 177, no. 1, pp. 58–69, 1996.
- [76] J. Desbrières, E. López-Gonzalez, A. Aguilera-miguel, V. Sadtler, P. Marchal, C. Castel, L. Choplin, and A. Durand, "Dilational rheology of oil/water interfaces covered by amphiphilic polysaccharides derived from dextran," *Carbohydrate Polymers*, vol. 177, pp. 460–468, 2017.
- [77] R. M. A. Azzam and N. M. Bashara, *Ellipsometry and polarized light / R. M. A. Azzam and N. M. Bashara*. North-Holland Pub. Co. ; sole distributors for the U.S.A. and Canada, Elsevier North-Holland Amsterdam ; New York : New York, 1977.
- [78] J.-W. Benjamins, K. Thuresson, and T. Nylander, "Ellipsometry studies of nonionic surfactant adsorption at the oil-water interface," *Langmuir*, vol. 21, no. 1, pp. 149–159, 2005. PMID : 15620296.
- [79] C. Stubenrauch and R. von Klitzing, "Disjoining pressure in thin liquid foam and emulsion films—new concepts and perspectives," *Journal of Physics : Condensed Matter*, vol. 15, p. R1197, jun 2003.
- [80] A. Sheludko, "Thin liquid films," *Advances in Colloid and Interface Science*, vol. 1, no. 4, pp. 391–464, 1967.
- [81] J. Chadwick, "The existence of a neutron," *Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Containing Papers of a Mathematical and Physical Character*, vol. 136, no. 830, pp. 692–708, 1932.
- [82] M. Bée, "La diffusion quasiélastique des neutrons ; introduction et principes généraux," *J. Phys. IV France*, vol. 10, pp. 1–14, 01 2000.
- [83] NIST, "Neutron activation and scattering calculator," 2022. Disponible ici : <https://www.ncnr.nist.gov/resources/activation>.
- [84] A. Mikhailovskaya, L. Zhang, F. Cousin, F. Boué, P. Yazhgur, F. Muller, C. Gay, and A. Salonen, "Probing foam with neutrons," *Advances in Colloid and Interface Science*, vol. 247, pp. 444–453, 2017. Dominique Langevin Festschrift : Four Decades Opening Gates in Colloid and Interface Science.
- [85] M. Kühnhammer, L. Braun, M. Ludwig, O. Soltwedel, L. Chiappisi, and R. von Klitzing, "A new model to describe small-angle neutron scattering from foams," *Journal of Applied Crystallography*, vol. 55, no. 4, pp. 758–768, 2022.
- [86] M. Hohenschutz, I. Grillo, C. Dewhurst, P. Schmid, L. Girard, A. Jonchère, O. Diat, and P. Bauduin, "Superchaotropic nano-ions as foam stabilizers," *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 603, pp. 141–147, 2021.
- [87] D. Toyen and K. Saenboonruang, "Development of paraffin and paraffin/bitumen composites with additions of b2o3 for thermal neutron shielding applications," *Journal of Nuclear Science and Technology*, vol. 54, no. 8, pp. 871–877, 2017.
- [88] A. R. Rennie, A. Engberg, O. Eriksson, and R. M. Dalglish, "Understanding neutron absorption and scattering in a polymer composite material," *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A : Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*, vol. 984, p. 164613, 2020.

- [89] E. Dickinson, R. Miller, and P. R. Garrett, "Foams and antifoams," in *Food Colloids Fundamentals of Formulation*, The Royal Society of Chemistry, 02 2001.
- [90] C. Dewhurst, "Grasp : Graphical reduction and analysis sans program for matlab," 2022. Disponible ici : <https://www.ill.eu/users/support-labs-infrastructure/software-scientific-tools/grasp>.
- [91] F. Liu, Z. Wang, D. Sun, X. Wei, W. Zhou, G. Li, and G. Zhang, "Adsorption kinetics of brij 97 at the air/solution interface," *Journal of Dispersion Science and Technology*, vol. 27, no. 5, pp. 657–663, 2006.
- [92] B. Petkova, S. Tcholakova, M. Chenkova, K. Golemanov, N. Denkov, D. Thorley, and S. Stoyanov, "Foamability of aqueous solutions : Role of surfactant type and concentration," *Advances in Colloid and Interface Science*, vol. 276, p. 102084, 2020.
- [93] R.-S. Juang, Y.-Y. Xu, and C.-L. Chen, "Separation and removal of metal ions from dilute solutions using micellar-enhanced ultrafiltration," *Journal of Membrane Science*, vol. 218, no. 1, pp. 257–267, 2003.
- [94] G. Bradski, "The OpenCV Library," *Dr. Dobb's Journal of Software Tools*, 2000.
- [95] Y. Wang and S. J. Neethling, "The relationship between the surface and internal structure of dry foam," *Colloids and Surfaces A : Physicochemical and Engineering Aspects*, vol. 339, no. 1-3, pp. 73–81, 2009.
- [96] P. B. Kowalczyk and J. Drzymala, "Physical meaning of the sauter mean diameter of spherical particulate matter," *Particulate Science and Technology*, vol. 34, no. 6, pp. 645–647, 2016.
- [97] E. Forel, E. Rio, M. Schneider, S. Beguin, D. Weaire, S. Hutzler, and W. Drenckhan, "The surface tells it all : relationship between volume and surface fraction of liquid dispersions," *Soft Matter*, vol. 12, pp. 8025–8029, 2016.
- [98] K. Feitosa, S. Marze, A. Saint-Jalmes, and D. J. Durian, "Electrical conductivity of dispersions : from dry foams to dilute suspensions," *Journal of Physics : Condensed Matter*, vol. 17, no. 41, p. 6301–6305, 2005.
- [99] L. Chiappisi, "Polyoxyethylene alkyl ether carboxylic acids : An overview of a neglected class of surfactants with multiresponsive properties," *Advances in Colloid and Interface Science*, vol. 250, pp. 79–94, 2017.
- [100] L. Chiappisi, S. Prévost, I. Grillo, and M. Gradzielski, "From crab shells to smart systems : Chitosan–alkylethoxy carboxylate complexes," *Langmuir*, vol. 30, no. 35, pp. 10608–10616, 2014.
- [101] L. Chiappisi, S. Prévost, I. Grillo, and M. Gradzielski, "Chitosan/alkylethoxy carboxylates : A surprising variety of structures," *Langmuir*, vol. 30, no. 7, pp. 1778–1787, 2014.
- [102] M. Schwarze, L. Chiappisi, S. Prévost, and M. Gradzielski, "Oleylthoxycarboxylate – an efficient surfactant for copper extraction and surfactant recycling via micellar enhanced ultrafiltration," *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 421, pp. 184–190, 2014.
- [103] G. Porod, "General theory," in *Small angle x-ray scattering* (O. Glatter and O. Kratky, eds.), pp. 17–51, New York : Academic Press, 1982.
- [104] W. Drenckhan and S. Hutzler, "Structure and energy of liquid foams," *Advances in Colloid and Interface Science*, vol. 224, pp. 1–16, 2015.
- [105] J. S. Pedersen, "Modelling of Small-Angle Scattering Data from Colloids and Polymer Systems," in *Neutrons , X-rays and Light : Scattering Methods Applied to Soft Condensed Matter* (P. Lindner and T. Zemb, eds.), pp. 391–420, Elsevier Science Bv, 2002.
- [106] M. Born, "Quantenmechanik der Stoßvorgänge," *Zeitschrift für Physik*, vol. 38, no. 11, pp. 803–827, 1926.

- [107] Cousin, Fabrice and Fadda, Giulia, “An introduction to neutron reflectometry,” *EPJ Web Conf.*, vol. 236, p. 04001, 2020.
- [108] P. Lindner and T. Zemb, eds., *Neutrons , X-rays and Light : Scattering Methods Applied to Soft Condensed Matter*. Amsterdam : Elsevier Science Bv, 2002.
- [109] L. G. Parratt, “Surface Studies of Solids by Total Reflection of X-Rays,” *Physical Review*, vol. 95, pp. 359–369, jul 1954.
- [110] J. Penfold and R. K. Thomas, “Neutron reflectivity and small angle neutron scattering : An introduction and perspective on recent progress,” *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, vol. 19, no. 3, pp. 198–206, 2014.
- [111] M. A. V. Axelos and F. Boué, “Foams as viewed by small-angle neutron scattering,” *Langmuir*, vol. 19, no. 17, pp. 6598–6604, 2003.
- [112] J. Etrillard, M. A. V. Axelos, I. Cantat, F. Artzner, A. Renault, T. Weiss, R. Delannay, and F. Boué, “In situ investigations on organic foam films using neutron and synchrotron radiation,” *Langmuir*, vol. 21, no. 6, pp. 2229–2234, 2005.
- [113] C. Micheau, P. Bauduin, O. Diat, and S. Faure, “Specific salt and ph effects on foam film of a ph sensitive surfactant,” *Langmuir*, vol. 29, no. 27, pp. 8472–8481, 2013. PMID : 23758636.
- [114] L. Zhang, A. Mikhailovskaya, P. Yazhgur, F. Muller, F. Cousin, D. Langevin, N. Wang, and A. Salonen, “Precipitating sodium dodecyl sulfate to create ultrastable and stimuable foams,” *Angewandte Chemie International Edition*, vol. 54, no. 33, pp. 9533–9536, 2015.
- [115] J. Hurcom, A. Paul, R. K. Heenan, A. Davies, N. Woodman, R. Schweins, and P. C. Griffiths, “The interfacial structure of polymeric surfactant stabilised air-in-water foams,” *Soft Matter*, vol. 10, pp. 3003–3008, 2014.
- [116] O. T. Mansour, B. Cattoz, M. Beaubé, M. Montagnon, R. K. Heenan, R. Schweins, M.-S. Appavou, and P. C. Griffiths, “Assembly of small molecule surfactants at highly dynamic air–water interfaces,” *Soft Matter*, vol. 13, pp. 8807–8815, 2017.
- [117] R. Poryles, T. Chevalier, N. Gland, E. Rosenberg, and L. Barré, “Characterization of foam flowing in a granular medium in the presence of oil by small angle neutron scattering,” *Soft Matter*, vol. 16, pp. 1771–1778, 2020.
- [118] I. Schmidt, B. Novales, F. Boué, and M. Axelos, “Foaming properties of protein/pectin electrostatic complexes and foam structure at nanoscale,” *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 345, no. 2, pp. 316–324, 2010.
- [119] S. Yada, H. Shimosegawa, H. Fujita, M. Yamada, Y. Matsue, and T. Yoshimura, “Microstructural characterization of foam formed by a hydroxy group-containing amino acid surfactant using small-angle neutron scattering,” *Langmuir*, vol. 36, no. 27, pp. 7808–7813, 2020.
- [120] A. Mikhailovskaya, E. Chatzigiannakis, D. Renggli, J. Vermant, and C. Monteux, “From individual liquid films to macroscopic foam dynamics : A comparison between polymers and a nonionic surfactant,” *Langmuir*, vol. 38, no. 35, pp. 10768–10780, 2022.
- [121] E. Chatzigiannakis, N. Jaensson, and J. Vermant, “Thin liquid films : Where hydrodynamics, capillarity, surface stresses and intermolecular forces meet,” *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, vol. 53, p. 101441, 2021.
- [122] N. Schelero, G. Hedicke, P. Linse, and R. von Klitzing, “Effects of counterions and co-ions on foam films stabilized by anionic dodecyl sulfate,” *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 114, no. 47, pp. 15523–15529, 2010.
- [123] O. Pitois, E. Lorenceau, N. Louvet, and F. Rouyer, “Specific surface area model for foam permeability,” *Langmuir*, vol. 25, pp. 97–100, 01 2009.
- [124] F. Hofmeister, “Zur lehre von der wirkung der salze,” *Archiv für experimentelle Pathologie und Pharmakologie*, vol. 24, no. 4, pp. 247–260, 1888.

- [125] W. Kunz, J. Henle, and B. Ninham, “‘zur lehre von der wirkung der salze’ (about the science of the effect of salts) : Franz hofmeister’s historical papers,” *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, vol. 9, no. 1, pp. 19–37, 2004.
- [126] K. D. Collins, G. W. Neilson, and J. E. Enderby, “Ions in water : Characterizing the forces that control chemical processes and biological structure,” *Biophysical Chemistry*, vol. 128, no. 2, pp. 95–104, 2007.
- [127] K. D. Collins and M. W. Washabaugh, “The hofmeister effect and the behaviour of water at interfaces,” *Quarterly Reviews of Biophysics*, vol. 18, no. 4, p. 323–422, 1985.
- [128] Y. Marcus, *Ions in Solution and their Solvation*, pp. 1–298. John Wiley & Sons, Ltd, 2015.
- [129] Y. Marcus, “Effect of ions on the structure of water : Structure making and breaking,” *Chemical Reviews*, pp. 1346–1370, 03 2009.
- [130] L. Yang, Y. Fan, and Y. Q. Gao, “Differences of cations and anions : Their hydration, surface adsorption, and impact on water dynamics,” *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 115, no. 43, pp. 12456–12465, 2011. PMID : 21958031.
- [131] K. D. Collins, “The behavior of ions in water is controlled by their water affinity,” *Quarterly Reviews of Biophysics*, vol. 52, 2019.
- [132] E. Leontidis, “Chaotropic salts interacting with soft matter : Beyond the lyotropic series,” *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, vol. 23, pp. 100–109, 2016.
- [133] M. Hohenschutz, *Nano-ions in interaction with non-ionic surfactant self-assemblies*. PhD thesis, Université de Montpellier, 2020.
- [134] S. Herrmann, C. Ritchie, and C. Streb, “Polyoxometalate – conductive polymer composites for energy conversion, energy storage and nanostructured sensors,” *Dalton Trans.*, vol. 44, pp. 7092–7104, 2015.
- [135] M. T. Pope and A. Müller, “Polyoxometalate chemistry : An old field with new dimensions in several disciplines,” *Angewandte Chemie International Edition in English*, vol. 30, no. 1, pp. 34–48, 1991.
- [136] U. Kortz, A. Müller, J. van Slageren, J. Schnack, N. S. Dalal, and M. Dressel, “Polyoxometalates : Fascinating structures, unique magnetic properties,” *Coordination Chemistry Reviews*, vol. 253, no. 19, pp. 2315–2327, 2009. Deutsche Forschungsgemeinschaft Molecular Magnetism Research Report.
- [137] B. Li, W. Li, H. Li, and L. Wu, “Ionic complexes of metal oxide clusters for versatile self-assemblies,” *Accounts of Chemical Research*, vol. 50, no. 6, pp. 1391–1399, 2017. PMID : 28508633.
- [138] R. B. King, “Three-dimensional aromaticity in polyhedral boranes and related molecules,” *Chemical Reviews*, vol. 101, no. 5, pp. 1119–1152, 2001. PMID : 11710215.
- [139] R. N. Grimes, “Boron clusters come of age,” *Journal of Chemical Education*, vol. 81, no. 5, p. 657, 2004.
- [140] B. Hansen, M. Paskevicius, H. Li, E. Akiba, and T. Jensen, “Metal boranes : Progress and applications,” *Coordination Chemistry Reviews*, vol. 323, pp. 60–70, 2016.
- [141] Y. Marcus, “Ionic radii in aqueous solutions,” *Chemical Reviews*, vol. 88, no. 8, pp. 1475–1498, 1988.
- [142] T. Buchecker, P. Schmid, S. Renaudineau, O. Diat, A. Proust, A. Pfitzner, and P. Bauduin, “Polyoxometalates in the hofmeister series,” *Chem. Commun.*, vol. 54, pp. 1833–1836, 2018.
- [143] K. I. Assaf, D. Gabel, W. Zimmermann, and W. M. Nau, “High-affinity host–guest chemistry of large-ring cyclodextrins,” *Org. Biomol. Chem.*, vol. 14, pp. 7702–7706, 2016.

- [144] V. Ďordovič, Z. Tošner, M. Uchman, A. Zhigunov, M. Reza, J. Ruokolainen, G. Pramanik, P. Cígler, K. Kalíková, M. Gradzielski, and P. Matějček, “Stealth amphiphiles : Self-assembly of polyhedral boron clusters,” *Langmuir*, vol. 32, no. 26, pp. 6713–6722, 2016. PMID : 27287067.
- [145] M. K. Bera, B. Qiao, S. Seifert, B. P. Burton-Pye, M. Olvera de la Cruz, and M. R. Antonio, “Aggregation of heteropolyanions in aqueous solutions exhibiting short-range attractions and long-range repulsions,” *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 120, no. 2, pp. 1317–1327, 2016.
- [146] S. Yao, C. Falaise, A. A. Ivanov, N. Leclerc, M. Hohenschutz, M. Haouas, D. Landy, M. A. Shestopalov, P. Bauduin, and E. Cadot, “Hofmeister effect in the keggin-type polyoxotungstate series,” *Inorg. Chem. Front.*, vol. 8, pp. 12–25, 2021.
- [147] B. Naskar, O. Diat, V. Nardello-Rataj, and P. Bauduin, “Nanometer-size polyoxometalate anions adsorb strongly on neutral soft surfaces,” *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 119, no. 36, pp. 20985–20992, 2015.
- [148] K. I. Assaf and W. M. Nau, “The chaotropic effect as an assembly motif in chemistry,” *Angewandte Chemie International Edition*, vol. 57, no. 43, pp. 13968–13981, 2018.
- [149] M. Hohenschutz, *Nano-ions in interaction with non-ionic surfactant self-assemblies*. Theses, Université Montpellier, Dec. 2020.
- [150] A. Salonen, M. In, J. Emile, and A. Saint-Jalmes, “Solutions of surfactant oligomers : a model system for tuning foam stability by the surfactant structure,” *Soft Matter*, vol. 6, pp. 2271–2281, 2010.
- [151] G. Scatchard, “The attractions of proteins for small molecules and ions,” *Annals of the New York Academy of Sciences*, vol. 51, no. 4, pp. 660–672, 1949.
- [152] F. Liu, Z. Wang, D. Sun, X. Wei, W. Zhou, G. Li, and G. Zhang, “Adsorption kinetics of brij 97 at the air/solution interface,” *Journal of Dispersion Science and Technology*, vol. 27, no. 5, pp. 657–663, 2006.
- [153] M. Hohenschutz, J.-F. Dufrêche, O. Diat, and P. Bauduin, “When ions defy electrostatics : The case of superchaotropic nanoion adsorption,” *The Journal of Physical Chemistry Letters*, vol. 14, no. 15, pp. 3602–3608, 2023. PMID : 37022948.
- [154] R. Daniel and J. C. Berg, “Diffusion-controlled adsorption at the liquid–air interface : The long-time limit,” *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 237, no. 2, pp. 294–296, 2001.
- [155] L. Braun, M. Hohenschutz, O. Diat, R. von Klitzing, and P. Bauduin, “Repulsive, but sticky – insights into the non-ionic foam stabilization mechanism by superchaotropic nano-ions,” *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 641, pp. 437–448, 2023.
- [156] C. Ochoa, S. Gao, S. Srivastava, and V. Sharma, “Foam film stratification studies probe intermicellar interactions,” *Proceedings of the National Academy of Sciences*, vol. 118, no. 25, p. e2024805118, 2021.
- [157] C. Ochoa, C. Xu, C. D. V. Martínez Narváez, W. Yang, Y. Zhang, and V. Sharma, “Drainage via stratification and nanoscopic thickness transitions of aqueous sodium naphthenate foam films,” *Soft Matter*, vol. 17, pp. 8915–8924, 2021.
- [158] A. M. A. Dias, C. M. B. Gonçalves, A. I. Caço, L. M. N. B. F. Santos, M. M. Piñeiro, L. F. Vega, J. A. P. Coutinho, and I. M. Marrucho, “Densities and vapor pressures of highly fluorinated compounds,” *Journal of Chemical & Engineering Data*, vol. 50, no. 4, pp. 1328–1333, 2005.
- [159] J. Deumer, B. R. Pauw, S. Marguet, D. Skroblin, O. Taché, M. Krumrey, and C. Gollwitzer, “Small-angle X-ray scattering : characterization of cubic Au nanoparticles using Debye’s scattering formula,” *Journal of Applied Crystallography*, vol. 55, pp. 993–1001, Aug 2022.
- [160] N. Abi Chebel, J. Vejražka, O. Masbernat, and F. Risso, “Shape oscillations of an oil drop rising in water : effect of surface contamination,” *Journal of Fluid Mechanics*, vol. 702, p. 533–542, 2012.

- [161] B. Lalanne, N. Abi Chebel, J. Vejražka, S. Tanguy, O. Masbernat, and F. Risso, “Non-linear shape oscillations of rising drops and bubbles : Experiments and simulations,” *Physics of Fluids*, vol. 27, 12 2015. 123305.
- [162] B. Lalanne, S. Tanguy, and F. Risso, “Effect of rising motion on the damped shape oscillations of drops and bubbles,” *Physics of Fluids*, vol. 25, 11 2013. 112107.
- [163] S. J. Byrnes, “Multilayer optical calculations,” 2016.
- [164] O. Glatter, *Scattering Methods and their Application in Colloid and Interface Science*, pp. 1–392. Elsevier, 2018.
- [165] H. Schnablegger and Y. Singh, *The SAXS Guide*, pp. 1–163. Anton Paar GmbH, Austria, 2011.
- [166] C. M. Jeffries, J. Ilavsky, A. Martel, S. Hinrichs, A. Meyer, J. S. Pedersen, A. V. Sokolova, and D. I. Svergun, “Small-angle x-ray and neutron scattering,” *Nature Reviews Methods Primers*, vol. 1, no. 1, p. 70, 2021.
- [167] J. Brocher, “biovoxxel/biovoxxel-toolbox : Biovoxxel toolbox (v2. 5.3), zenodo,” 2022.
- [168] D. Bendedouch and S. H. Chen, “Effect of an attractive potential on the interparticle structure of ionic micelles at high salt concentration,” *The Journal of Physical Chemistry*, vol. 88, no. 4, pp. 648–652, 1984.
- [169] L. Baba-ahmed, M. Benmouna, and M. J. Grimson, “Elastic scattering from charged colloidal dispersions,” *Physics and Chemistry of Liquids*, vol. 16, no. 3, pp. 235–238, 1987.
- [170] G. Fragneto, “Réflectivité de neutrons : exemples d’études des systèmes en matière molle,” *JDN*, vol. 11, pp. 89–100, 2010.
- [171] A. Wildes, “Neutron reflectivity,” 2021. Disponible ici : https://e-learning.pan-training.eu/wiki/index.php/Neutron_reflectivity.