

Deuxième partie

Bulle oscillante :

Description d'une interface liquide par

un modèle de Maxwell ?

Répondre en une expérience

Chapitre 5

Mesurer la rhéologie de surface

Dans cette partie, nous allons dans un premier temps nous intéresser à la mesure statique de la tension de surface à l'aide de la méthode de la goutte pendante/bulle montante. Pour cela, nous avons construit un dispositif expérimental au laboratoire. Dans un second temps, nous souhaitons avoir accès aux paramètres de rhéologie de surface à l'aide de cette expérience en faisant osciller la bulle. Notre dispositif expérimental se base sur le même principe que les appareils commerciaux à la différence que nous proposons un protocole de mesure légèrement différent. En effet, au lieu de définir une amplitude et une fréquence d'oscillation nous proposons d'imposer une déformation et un taux de déformation aléatoires de l'interface. Ce régime d'observation et de mesures dynamiques permet de remonter aux modules de viscosité et d'élasticité de surface de l'interface liquide moyennés sur la gamme de fréquence et d'amplitude explorée. Enfin, à l'aide de nos différentes mesures, nous pouvons quantifier dans quelle mesure il est possible de modéliser une interface liquide complexe à l'aide d'un modèle de Maxwell pour des liquides viscoélastiques.

5.1 Mesure de tension de surface et de rhéologie interfaciale

Il existe une importante variété d'appareils commerciaux permettant de mesurer l'énergie de surface d'une interface liquide à l'équilibre ou lors de sollicitations mécaniques. Ces appareils sont dans la plupart des cas onéreux et il est souvent difficile d'accéder aux paramètres de traitements des données à cause de l'utilisation d'un logiciel propriétaire associé. Nous allons voir quelques exemples d'appareils commerciaux et décrire qualitativement leur fonctionnement. Par la suite, nous nous intéresserons en détail à la mesure de tension interfaciale statique et lors de sollicitations mécaniques en configuration goutte pendante/bulle montante que nous allons utiliser pour faire nos expériences de rhéologie de surface.

5.1.1 Quelques appareils de mesure de propriétés interfaciales

Comme dit précédemment, il existe divers dispositifs expérimentaux commerciaux permettant d'accéder aux propriétés interfaciales des liquides. Ils permettent d'accéder soit aux propriétés de cisaillement soit aux propriétés dilatationnelles de l'interface et dans certains cas, les deux peuvent être accessibles en modifiant la configuration géométrique des sondes de mesure.

La balance de Langmuir

Ce dispositif, développé en 1917, a initialement permis à Irving Langmuir de montrer qu'une monocouche de molécules amphiphiles à la surface d'un bain liquide pouvait se transférer sur un substrat solide afin de créer un revêtement. Son objectif principal est de mesurer les propriétés des monocouches de tensioactifs [42]. La figure 5.1.a est un schéma de ce dispositif qui consiste à mesurer les forces subies par les sondes de mesure (plaques de Wilhelmy) en fonction de la compression de l'interface peuplée de tensioactifs. Il permet de mesurer les paramètres en elongation uniaxiale soit un mélange de compression/dilatation et de cisaillement. Cette compression peut être positive ou négative et est imposée par une barrière mobile contrôlée par ordinateur. Grâce à ces barrières, il est possible d'imposer des oscillations, d'amplitudes et de fréquences variables, à l'interface. L'orientation des plaques de Wilhelmy peut être parallèle ou perpendiculaire au déplacement de la barrière, c'est grâce à cela que nous pouvons mesurer, respectivement, les propriétés dilatationnelles et de cisaillement de l'interface liquide [43].

Le rhéomètre en géométrie bicône

Le bicône est une géométrie de tête particulière s'adaptant sur un rhéomètre classique qui mesure les paramètres en cisaillement. En venant positionner l'arrête de la tête de mesure au niveau de l'interface liquide, comme sur la figure 5.1.b, il est possible de mesurer le couple exercé par l'interface sur le dispositif pour un déplacement donné. Ces données permettent de remonter aux propriétés viscoélastiques de cisaillement de l'interface lors de rampes de fréquences et d'amplitude, par exemple. En pratique, la contribution de la phase inférieure doit être retranchée de la contribution totale pour obtenir la contribution de surface, ce qui rend l'expérience assez sensible. De plus, le positionnement de la tête de mesure au niveau de l'interface est assez délicat.

Le rhéomètre de Couette interfacial

Une autre géométrie permettant de mesurer les propriétés de cisaillement peut être utilisée sur un rhéomètre est la géométrie Couette interfacial¹ (voir figure 5.1.c). Il s'agit d'une sonde sous forme d'anneau venant se positionner sur l'interface à l'intérieur d'une cellule à deux murs. Il est l'équivalent à deux dimensions du rhéomètre de Couette à deux parois. Cette géométrie permet de s'affranchir des effets de la phase inférieure présents en géométrie bicône car le nombre de Boussinesq est beaucoup plus grand et le positionnement de l'anneau sur l'interface se fait plus facilement à l'aide d'une géométrie en forme diamant (voir figure 5.1.c).

Ces trois méthodes ont le désavantage d'être des méthodes de mesure intrusives et donc l'utilisation même de l'instrument va induire des incertitudes sur les données récoltées. De plus, celles dépendant d'un rhéomètre ne sont utilisables qu'en régime dynamique, ce qui implique qu'ils ne permettent pas de mesurer la tension de surface d'équilibre d'une interface. Il existe bien d'autres méthodes intrusives ou non, permettant de faire des mesures dynamiques ou statiques. Une d'entre elles est la méthode de la goutte pendante/bulle montante qui permet d'obtenir des mesures en compression/dilatation essentiellement. C'est à celle-ci que nous allons nous intéresser en détail dans la suite et grâce à laquelle nous avons obtenu nos résultats expérimentaux présentés dans le chapitre 7.

1. Elle est plus communément appelée "Double-Wall Ring" (DWR)

5.1. MESURE DE TENSION DE SURFACE ET DE RHÉOLOGIE INTERFAICIALE

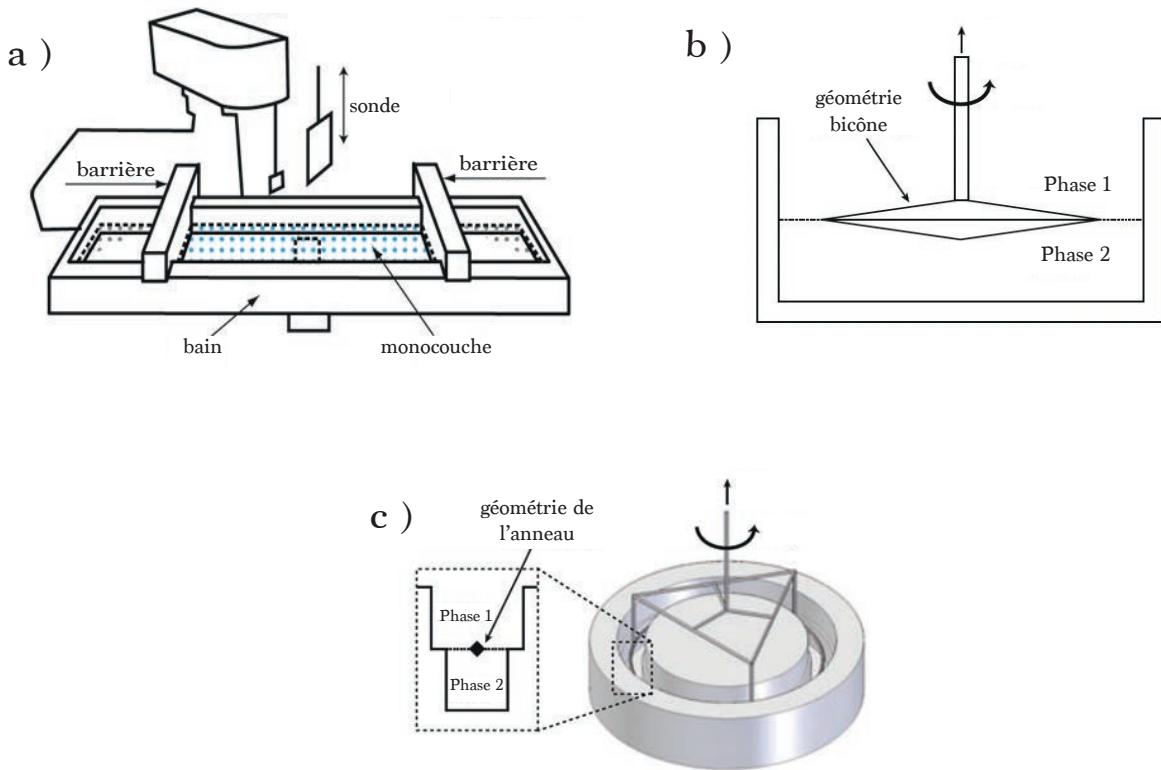


FIGURE 5.1 – Schéma de fonctionnement de divers appareils commerciaux. a) La balance de Langmuir, b) le rhéomètre en géométrie bicône et c) le rhéomètre de Couette interfacial. Schémas extraits de [44, 45].

5.1.2 La méthode de la goutte pendante

Cette méthode est très utilisée dans les laboratoires de recherche dès lors que les phénomènes capillaires sont importants. Elle a l'avantage de ne nécessiter que peu de matériel onéreux lorsque la précision n'est pas primordiale. Cependant, la précision des expériences de coin de table peut rapidement être trop faible étant donné que ces mesures sont très sensibles aux conditions expérimentales telles que les vibrations, l'éclairage et l'horizontalité, sans parler des impuretés.

Il existe un certain nombre d'entreprises spécialisées dans la science des interfaces qui commercialisent des dispositifs de mesure de tension de surface par goutte pendante. Nous possédons deux d'entre eux au laboratoire. Le "Drop Shape Analyzer" (DSA) de chez Krüss et le "Tracker" de chez Teclis. C'est avec ce dernier que nous allons comparer les différents résultats obtenus lors des expériences faites avec notre dispositif développé localement.

Le DSA30S (voir figure 5.2.a) permet d'effectuer des mesures de tension de surface au travers de deux méthodes principales que sont la mesure d'angle de contact et la mesure par goutte pendante. À l'aide d'un pousse-seringue, il est capable d'imposer des déformations à une interface de goutte en déplaçant une partie du volume fluide. Le pousse-seringue est capable de se déplacer jusqu'à environ 5 mm.s^{-1} . Ce modèle ne dispose pas de module piézoélectrique, il est donc impossible d'accéder à des mesures de rhéologie de surface haute fréquence ou dont les temps caractéristiques sont trop rapides. À titre de comparaison, le pousse-seringue fabriqué pour notre dispositif expérimental peut induire des déplacements jusqu'à 30 mm.s^{-1} (voir section 6.1).

Le Tracker de chez Teclis (voir figure 5.2.b) permet, dans sa forme la plus basique, d'effectuer des mesures de tension interfaciale en régime statique et en régime dynamique jusqu'à

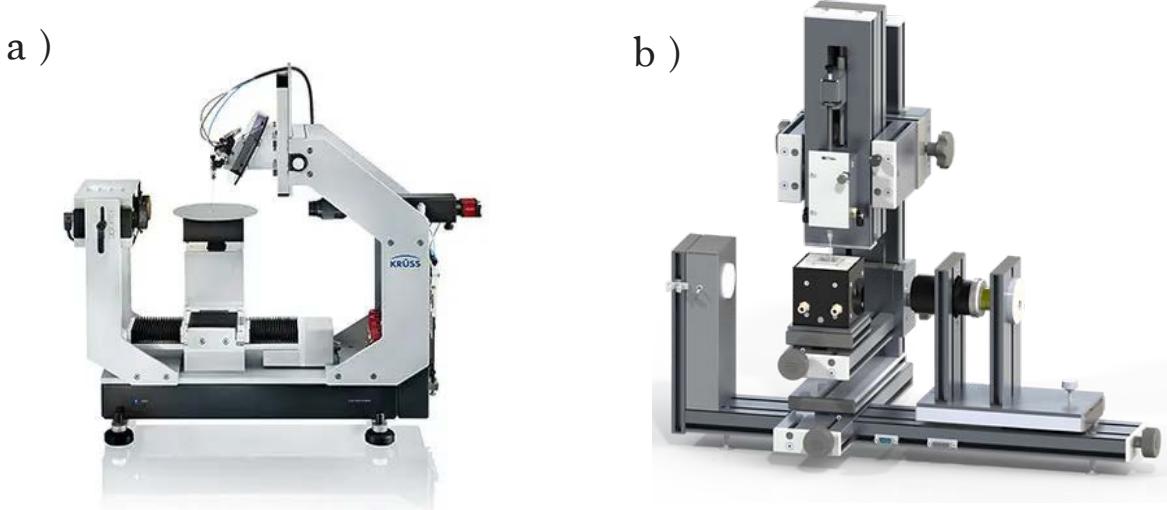


FIGURE 5.2 – Photographies a) du "Drop Shape Analyzer" de chez Krüss et b) du "Tracker" de chez Teclis.

des fréquences d'oscillations de l'ordre de 0.5 Hz. Dans le cas où le dispositif possède le module piézoélectrique, alors la fréquence d'oscillation maximale accessible est de 10 Hz. Cependant, afin de pouvoir atteindre ces fréquences maximales il est nécessaire de ne pas déplacer de grand volume de fluide. En effet, d'après nos observations, si la variation de volume et la fréquence d'oscillation demandées sont grandes alors le dispositif a du mal à réaliser une mesure cohérente. En résumé, les hautes fréquences d'oscillations doivent être associées à de petites amplitudes de déformations.

Il existe un grand nombre de publications scientifiques dont les mesures de tension interfaciale sont faites à l'aide de cette méthode. Le plus souvent, ces mesures sont faites à l'équilibre. Dans le cas où l'on souhaite avoir accès aux informations dynamiques, il semblerait qu'il faille faire attention à ne pas dépasser des oscillations de 1 Hz. En effet, Leser *et al.* [46] ont montré qu'au-dessus de cette fréquence, ils mesuraient des effets de rhéologie de surface lors de l'utilisation de liquides purs, ce qui ne devrait pas arriver car aucune grandeur autre que la tension de surface ne doit entrer en jeu. Nous verrons lors de la caractérisation de notre expérience que nous ne sommes pas sensibles à ce genre de problématique (voir section 6.3).

5.2 Mesure de tension de surface par goutte pendante

La mesure de tension de surface par méthode de la goutte pendante repose sur la résolution des équations de Laplace cylindriques. Ces équations traduisent le saut de pression au passage d'une interface liquide dès l'instant où celle-ci est courbée (voir équation 5.2). La compétition entre les effets gravitaires et capillaires impose sa forme à une goutte de volume V accrochée à un contour circulaire de diamètre D .

5.2.1 Résolution des équations de Laplace

L'équation de Laplace relie la variation de pression au passage d'une interface à la tension interfaciale à sa courbure. Cela se traduit par la relation :

$$\Delta P = \gamma \mathcal{C} \quad (5.1)$$

où $\Delta P = P_2 - P_1$ est la différence de pression de part et d'autre d'une interface séparant le milieu (1) et (2), $\mathcal{C} = \frac{1}{R} + \frac{1}{R'}$ la courbure moyenne de l'interface avec R et R' ses rayons de courbure principaux. Projectées dans le repère de coordonnées cylindriques (r, φ, z) , ces équations, dont les paramètres géométriques sont définis sur la figure 5.3, s'écrivent :

$$\begin{aligned} \frac{d\bar{r}}{ds} &= \cos(\varphi) \\ \frac{d\bar{z}}{ds} &= \sin(\varphi) \\ \frac{d\varphi}{ds} &= 2 - \frac{1}{r} \sin(\varphi) - \text{Bo} \cdot \bar{z} \end{aligned} \quad (5.2)$$

où les quantités surmontées d'une barre sont adimensionnées par R_0 le rayon de courbure à l'apex de la goutte. Le seul paramètre inconnu de ces équations est le nombre de Bond, noté Bo. Ce nombre sans dimension compare l'impact des forces dues à la gravité à celles dues aux phénomènes de capillarité :

$$\text{Bo} = \frac{\Delta \rho g R_0^2}{\gamma}. \quad (5.3)$$

avec $\Delta \rho = \rho_d - \rho$ la différence de masse volumique entre les deux fluides et g est l'accélération de la pesanteur. Il faut noter que seul le cas où la goutte est sphérique est soluble analytiquement et mène au résultat d'une tension de surface qui tend vers l'infini. Il est donc nécessaire d'avoir recours à des outils de résolutions numériques de ces équations pour extraire la valeur de la tension interfaciale. La résolution numérique des équations permet de déterminer le nombre de Bond qui permet le mieux d'ajuster le contour théorique au contour expérimental et d'en déduire la valeur de la tension de surface puisque les autres paramètres entrant en jeu dans ce nombre sans dimension sont connus. Pour résoudre ces équations, nous utiliserons un plugin ImageJ nommé "Pendant Drop" [34] et un code développé localement pour mesurer la sensibilité des mesures de tension de surface à différentes conditions expérimentales (voir section 6.2).

Dans le paragraphe suivant, nous allons voir qu'il existe un autre nombre sans dimension, complémentaire au nombre de Bond, qui permet d'évaluer la qualité expérimentale de la mesure de tension de surface.

5.2.2 Nombre de Worthington

Dans le cas d'une expérience de caractérisation d'interface par goutte pendante, le nombre de Worthington permet, à l'instar du nombre de Bond, d'évaluer l'équilibre entre les forces gravitaires et capillaires. Il prend en compte la forme de la goutte pendante et permet donc de caractériser plus précisément l'expérience. Il est défini par la relation :

$$Wo = \frac{\Delta \rho g V_d}{\pi \gamma D_n} \quad (5.4)$$

où V_d est le volume de la bulle/goutte et D_n le diamètre de l'aiguille de l'expérience. En pratique, plus ce nombre est proche de 1 plus la mesure sera précise. En fait, il s'agit ni plus

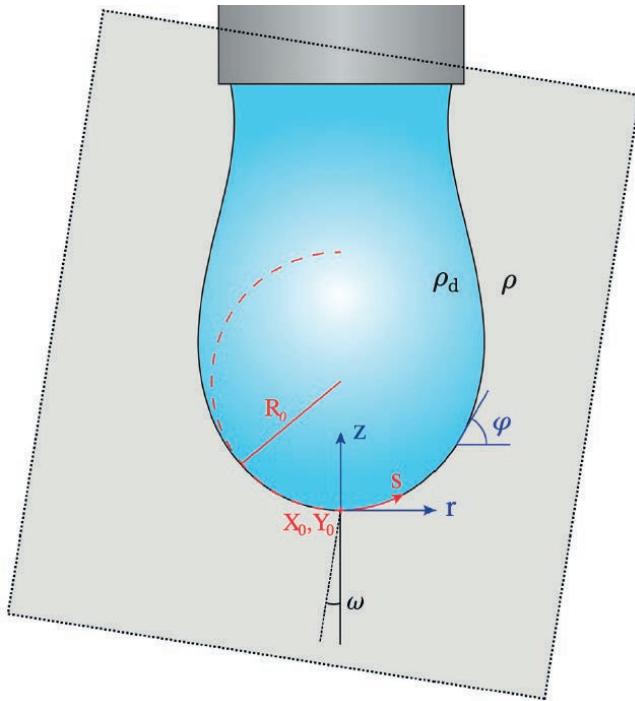


FIGURE 5.3 – Schéma descriptif d’une image de goutte pendante définissant les différents paramètres géométriques utilisés dans les équations de Laplace cylindriques (équations 5.2). Schéma extrait de [47]

ni moins d’un nombre de Bond dont la longueur caractéristique au carré est basée sur le rapport entre le volume de la goutte et le périmètre de l'aiguille, contour sur lequel s'attache l'interface et donc où s'applique la tension de surface.

Dans la suite, nous utiliserons le nombre de Worthington pour évaluer la qualité de nos mesures de tension de surface par goutte pendante. Nous verrons dans la section 6.2 qu'il existe une valeur critique au-dessous de laquelle la mesure n'est pas stable. Cette précaution est déterminante dans le but de faire des mesures de rhéologie interfaciale, car les incertitudes introduites peuvent être de l'ordre de grandeur de la valeur mesurée.

5.3 Mesure de la rhéologie de surface par méthode de la goutte pendante

5.3.1 Expérience au Tracker

La mesure de rhéologie de surface avec le Tracker consiste à mesurer le déphasage de la réponse de l'interface (en termes de tension de surface) lorsque celle-ci est en phase (pour la viscosité) et en opposition de phase (pour l'élasticité). L'expérience standard consiste à faire osciller la goutte à amplitude et fréquence fixées. L'analyse d'images se fait tout au long de l'expérience et permet de mesurer la tension de surface au cours du temps pour plusieurs cycles de compression/dilatation de l'interface. Le logiciel permet ensuite de traiter automatiquement les résultats de mesures obtenus et d'en déduire des valeurs de module de perte et de stockage d'énergie qui sont, respectivement, liés à la viscosité et l'élasticité de l'interface.

5.3.2 Modèle de Maxwell

Notre protocole ne se base pas sur la mesure du déphasage de la réponse de l'interface mais sur un modèle rhéologique caractéristique d'un liquide viscoélastique. Il existe deux modèles simples permettant de décrire les matériaux viscoélastiques. Le modèle de Kelvin-Voigt est associé à la rhéologie des solides tandis que le modèle de Maxwell permet de représenter les liquides ayant ce type de propriétés. Dans cette partie, c'est ce dernier que nous allons utiliser lors de l'analyse des mesures dans le chapitre 7 étant donné que les interfaces de nos expériences se comportent comme des liquides à 2 dimensions.

Ce modèle se base sur la modélisation d'un liquide viscoélastique par la liaison en série d'un ressort et d'un amortisseur décrivant, respectivement, les réponses élastique et visqueuse du milieu continu (voir figure 5.4). Lorsqu'une déformation est appliquée à ce milieu, les deux composants subissent, respectivement, les elongations $\varepsilon_{\text{elas}}$ et $\varepsilon_{\text{visq}}$.

De cette façon, la déformation totale subie par le système est :

$$\varepsilon_{\text{tot}} = \varepsilon_{\text{elas}} + \varepsilon_{\text{visq}} \quad (5.5)$$

Dès lors, il est possible d'exprimer le taux de déformation total :

$$\dot{\varepsilon}_{\text{tot}} = \dot{\varepsilon}_{\text{elas}} + \dot{\varepsilon}_{\text{visq}} \quad (5.6)$$

On sait aussi que la contrainte subie par chacun des éléments est la même et est égale à la contrainte totale, telle que :

$$\sigma_{\text{tot}} = \sigma_{\text{elas}} = \sigma_{\text{visq}} \quad (5.7)$$

où $\sigma_{\text{elas}} = \varepsilon E$ d'après la loi de Hooke, avec E le module d'Young du matériau, et $\sigma_{\text{visq}} = \eta d\varepsilon_{\text{visq}}/dt$, avec η la viscosité de volume du liquide. On en déduit la relation caractérisant le comportement viscoélastique d'un milieu continu :

$$\dot{\varepsilon}_{\text{tot}} = \frac{1}{E} \frac{d\sigma_{\text{tot}}}{dt} + \frac{\sigma_{\text{tot}}}{\eta} \quad (5.8)$$

Par analogie, nous pouvons décrire le comportement d'une interface liquide possédant ce type de propriétés rhéologiques. En effet, l'équivalent à deux dimensions de la contrainte est la différence de tension de surface entre l'instant t et lorsque le système est à l'équilibre $\Delta\gamma = \gamma(t) - \gamma_{\text{eq}}$. Ceci se traduit par la relation :

$$\dot{\varepsilon}_{\text{tot}} = \frac{1}{E_{\text{Surf}}} \frac{d\gamma}{dt} + \frac{1}{\eta_{\text{Surf}}} \Delta\gamma \quad (5.9)$$

avec E_{Surf} l'élasticité de surface (en mN.m^{-1}) et η_{Surf} la viscosité de surface (en mN.s.m^{-1}). Cette équation permet de décrire le liquide viscoélastique en chaque instant et c'est à l'aide de cette relation que nous allons modéliser les interfaces liquides générées et sollicitées lors de nos expériences de bulle oscillante. En effet, de l'analyse d'image nous allons pouvoir extraire la surface et la tension de surface de la bulle en chaque instant. Nous permettant finalement d'en déduire le taux de déformation de l'interface comme étant :

$$\dot{\varepsilon}_{\text{tot}} = \frac{1}{S_{\text{ini}}} \frac{dS}{dt} \quad (5.10)$$

avec S la surface de la bulle et S_{ini} sa valeur initiale. Cette façon de procéder nous permet de travailler à amplitude de déformation et fréquence variables contrairement au protocole traditionnel.

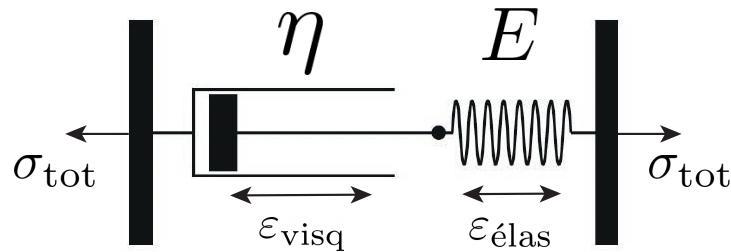


FIGURE 5.4 – Schéma mécanique d'un liquide viscoélastique décrit par le modèle de Maxwell. L'amortisseur est caractérisé par une viscosité η et le ressort par une élasticité E .

5.4 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons vu qu'il existe une grande diversité d'appareils de mesure permettant d'accéder aux propriétés de surface des interfaces liquides. Chacune des méthodes présente des avantages et des inconvénients, certaines étant intrusives tandis que d'autres sont très sensibles aux conditions de positionnement de la sonde de mesure. Il ne s'agit en aucun cas ici d'une liste exhaustive et détaillée des rhéomètres de surface existants, cependant ces exemples illustrent bien les différents aléas expérimentaux que l'on peut rencontrer lors de ce type de mesure. Le choix de la méthode de goutte pendante permet au moins de s'affranchir de l'intrusivité de la sonde sur l'interface ou de la précision avec laquelle est positionnée. Elle permet aussi de mesurer les propriétés de l'interface en compression/dilatation. De plus, cette méthode à l'avantage de ne nécessiter que peu de matériel spécifique, lorsqu'elle est non commerciale, ce qui en fait un dispositif de choix dans le cas où des contraintes financières existent. En effet, pour l'acquisition d'un appareil commercial il faudra débourser plusieurs dizaines de milliers d'euros tandis qu'un dispositif fait maison avec du matériel haut de gamme peut revenir à moins de 10 k€. Une partie de cette différence s'explique par le fait qu'il n'existe pas de logiciel associé à l'expérience.

Enfin, nous avons présenté le modèle de liquide viscoélastique de Maxwell avec lequel nous souhaitons modéliser les interfaces liquides complexes peuplées de tensioactifs étudiées dans nos expériences. Ce modèle relie le taux de déformation $\dot{\varepsilon}$ à la dérivée temporelle de la tension de surface $d\gamma/dt$ et à la variation de tension interfaciale $\Delta\gamma$. Les coefficients présents devant ces deux derniers sont uniquement proportionnels, respectivement, à l'élasticité de surface E_{Surf} et la viscosité de surface η_{Surf} de l'interface liquide. En résumé, dans le cas où il est possible de faire un ajustement planaire raisonnable des données expérimentales sur ce modèle, alors nous serons en mesure d'extraire les valeurs de modules de rhéologie de surface associés à ces interfaces liquides.

Chapitre 6

Développement instrumental d'une expérience de bulle oscillante

L'objectif de ce chapitre est de décrire le développement d'une expérience permettant de mesurer la réponse rhéologique d'une interface viscoélastique en utilisant la méthode de la bulle oscillante. Cette expérience consiste en la déformation au cours du temps d'une bulle montante à des taux de déformation variables. Lors de cette expérience, il est question de mesurer la tension de surface à chaque instant et de relier ces variations à la rhéologie interfaciale. Avant de pouvoir faire des mesures sur des bulles en cours d'oscillations, nous devons construire une expérience de mesure de tension de surface en bulle montante permettant d'extraire la tension de surface d'un liquide à l'aide d'une photographie de cette bulle. Ce dispositif expérimental est similaire aux appareils commerciaux basés sur cette méthode. Nous possédons au laboratoire un de ces appareils, le Tracker de chez Teclis, qui est une entreprise spécialisée dans l'instrumentation pour la science des interfaces (voir chapitre 5). Enfin, nos mesures seront comparées à celles obtenues sur le tensiomètre commercial.

Une partie des résultats de caractérisation présentés ici ont été obtenus durant les stages respectifs, de M1 et de 2^e année d'IUT, de Elane Kouadou et Maeva Makuata.

6.1 Description du dispositif expérimental

Le montage (figure 6.1.a) est constitué du minimum nécessaire pour faire une mesure de goutte pendante par analyse d'image. Il s'agit d'une seringue recourbée vers le haut immergée dans une solution, dans laquelle on peut injecter de l'air pour former une bulle. La forme de la bulle doit être imagée avec une bonne résolution afin de pouvoir détecter proprement la position de l'interface (figure 6.1.b). La tension de surface sera ensuite obtenue par analyse d'image à partir de la forme de la bulle. En plus de cela, un pousse-seringue rapide fait-maison permet de faire osciller la bulle. Nous avons choisi de travailler en configuration bulle montante plutôt que goutte pendante, car cela permet de minimiser les effets des perturbations extérieures et plus particulièrement les vibrations dans les salles expérimentales communes.

6.1.1 Éléments constitutifs

Cuve optique :

Afin d'avoir la meilleure photographie possible de notre objet, nous avons utilisé une cuve transparente fabriquée en verre optique achetée à l'entreprise Teclis. C'est dans cette cuve que sera immergée l'aiguille recourbée permettant de générer la bulle dont l'analyse de forme permettra de mesurer la tension interfaciale.

Source lumineuse :

Tous les dispositifs expérimentaux présentés dans ce manuscrit ont été équipés de sources lumineuses de la gamme "LedW-BL" de la marque Phlox. Ce sont des rétroéclairages à LED créés pour être utilisés avec des caméras rapides, ils permettent donc de fournir une grande quantité de photons par seconde. Cette caractéristique va nous permettre d'utiliser une caméra dont la fréquence d'acquisition est assez élevée pour imager pas à pas la déformation de la bulle.

Caméra et objectif :

Toutes les expériences présentées dans cette thèse ont été pourvues de caméra (Gamme : classic) de la marque Basler et d'objectif télécentrique (Gamme : CompactTL) de chez Edmund Optics. La caméra (Référence : acA2000-165um) est équipée d'un capteur CMOS Global Shutter (en opposition au Rolling Shutter). Cette technologie est particulièrement adaptée à la prise d'image d'objets mobiles ou lorsque les conditions d'éclairement sont susceptibles de changer rapidement, c'est-à-dire lorsque le temps d'acquisition des images est inférieur au temps caractéristique des fluctuations d'éclairement. Cela arrive souvent à cause de la fréquence fondamentale de 50 Hz du réseau électrique européen si l'éclairage n'est pas bien stabilisé. Pour ce qui est de l'objectif, la télécentricité permet d'imager de façon très nette l'interface de la bulle. Ce qui permet de diminuer grandement les incertitudes liées à la comparaison entre le contour réel de la bulle et le profil théorique issu de la solution des équations de Laplace.

Pousse-seringue :

Notre expérience finale a pour but de mesurer la tension de surface d'une bulle en cours de déformation. Ces déformations peuvent avoir lieu à diverses vitesses ce qui va nous permettre de mesurer les comportements, possiblement, non linéaires de la rhéologie de surface lorsque les déformations et les taux de déformations sont importants. Pour cela, nous avons fabriqué un pousse-seringue contrôlable à l'aide d'un interfaçage en langage Python. Le vérin de ce pousse-seringue est en fait un actionneur linéaire de la marque Zaber (Référence : X-NA08A50) pouvant atteindre la vitesse maximale de déplacement de 30 mm.s^{-1} . Cette vitesse importante va nous permettre d'atteindre des taux de déformations très importants (comparable à ceux atteignables avec l'appareil commercial en configuration piézoélectrique) lors de la création de l'interface des bulles. La seringue associée (de la marque SGE) est en verre et d'une contenance de $250 \mu\text{L}$.

6.1.2 Caractérisation et comparaison au dispositif commercial

L'objectif principal de ce projet est de pouvoir mesurer, en une fois, la réponse rhéologique (linéaire et non linéaire) d'une interface viscoélastique car cela n'est pas possible à l'aide de l'appareil commercial disponible dans notre laboratoire. Nous allons donc appliquer un signal aléatoire de déformation à notre bulle afin d'explorer plus efficacement l'espace $(\varepsilon, \dot{\varepsilon})$ au cours d'une seule expérience. Sur la figure 6.2 sont représentés les deux chemins d'expériences dans l'espace $(\varepsilon, \dot{\varepsilon})$ effectuées avec l'appareil commercial (a) et avec notre dispositif expérimental (b). Les trajectoires décrites par l'expérience au Tracker sont des ellipses dont les orientations varient avec le choix de la fréquence utilisée et la taille initiale de la bulle. L'ellipse bleu foncé caractérise les performances maximales de l'appareil de mesure. Elle décrit la trajectoire empruntée au plus haut taux de déformation atteignable avec ce dispositif. Pour explorer

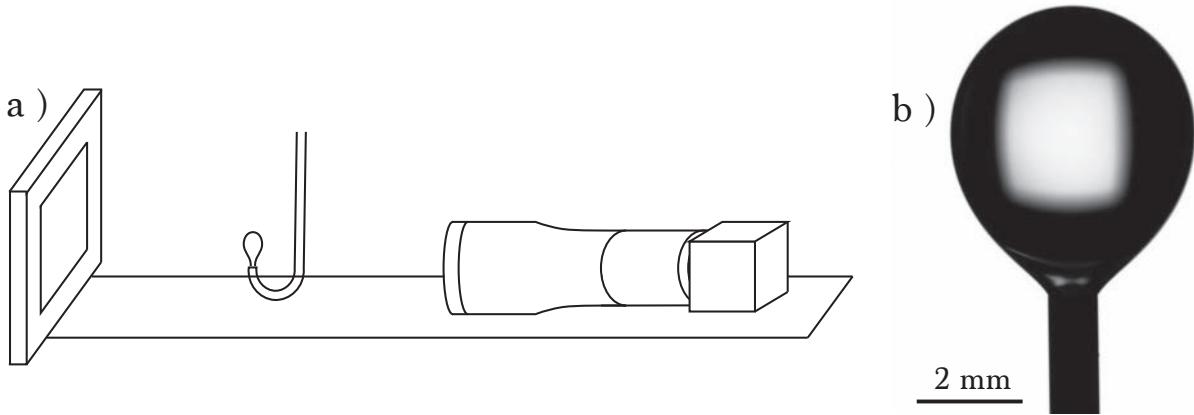


FIGURE 6.1 – a) Représentation schématique du dispositif expérimental de la bulle montante oscilante. b) Photographie d'une bulle montante prise à l'aide du dispositif expérimental.

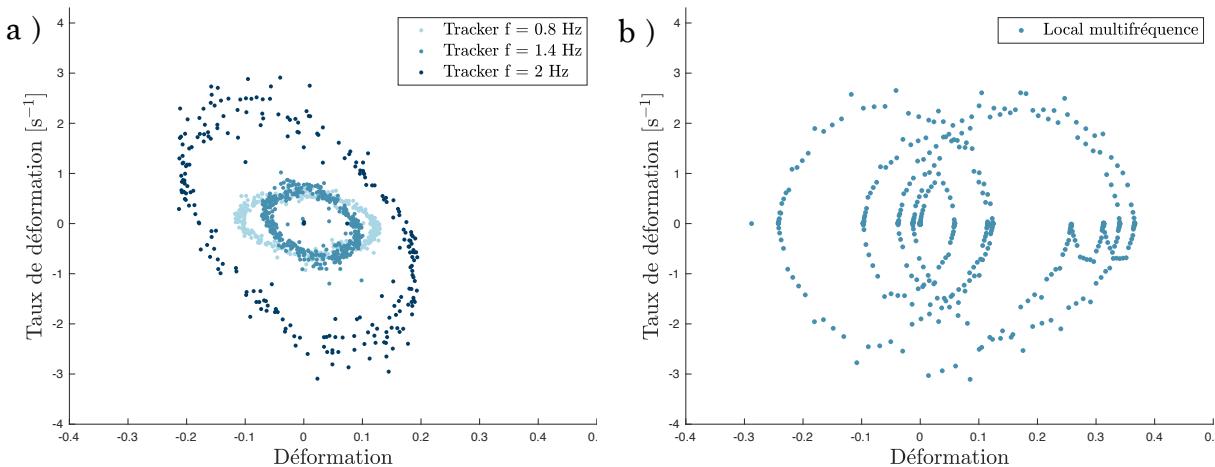


FIGURE 6.2 – Chemins parcourus dans l'espace ($\varepsilon, \dot{\varepsilon}$) pour deux expériences avec (a) l'appareil commercial (Tracker) et notre dispositif expérimental (b) (Local). Les deux mesures ont été effectuées le même jour avec de l'eau pure.

l'espace des phases, il est nécessaire d'effectuer de nombreuses expériences à fréquence et amplitude fixées.

Dans le cas de notre dispositif expérimental, l'espace est entièrement exploré au cours d'une unique expérience. Le fait de choisir un signal aléatoire permet d'explorer l'espace des phases au cours d'une expérience d'environ 30 secondes. Ceci rend la modification des conditions initiales de l'expérience inutiles et permet de gagner un temps considérable. Toutefois, bien que les expériences soient comparables nous n'en tirons pas exactement les mêmes informations. En effet, le Tracker permet d'effectuer une mesure directe de la viscosité et de l'élasticité de surface en mesurant le déphasage entre le signal imposé et la réponse de l'interface. Dans notre cas, nous récupérons l'intégralité du comportement rhéologique accessible de l'interface. Il s'agit donc de cartographier la réponse viscoélastique de l'interface dans l'espace de Maxwell (voir chapitre 7).

En conclusion, on voit que nous atteignons les mêmes performances mécaniques que celles du Tracker. De plus, nous arrivons à sonder tout l'espace des déformations en une seule expérience.

6.2 Mesure de la tension de surface d'une bulle montante

Maintenant que le montage expérimental est explicité, nous allons pouvoir détailler le protocole expérimental permettant d'effectuer la mesure de tension de surface à partir d'une image de bulle.

6.2.1 Protocole expérimental

Il est important de rappeler que la mesure de tension de surface repose sur la détection du contour de la bulle, il est donc nécessaire de définir l'interface de la bulle avec précision. Les données sont recueillies sous forme d'images en noir et blanc (8-Bit), c'est-à-dire contenant 256 nuances de gris différentes lorsque les conditions d'éclairage sont optimales. Une bonne mesure implique qu'il existe une valeur de niveau de gris associée à l'interface de la bulle. La mesure de tension de surface par goutte pendante est donc influencée par certaines conditions expérimentales et notamment par le niveau de gris, choisi, associé à l'interface. La détection du contour et son ajustement par l'équation de Laplace se fait à l'aide du plugin imageJ "Pendant Drop" développé par Adrien Daerr. Une des contraintes que nous devons prendre en compte est que le niveau de gris définissant l'interface est fixé à 127. Ceci est un choix de l'auteur du code se basant sur le fait qu'en conditions optimales d'éclairage, les pixels de la photographie auront des valeurs comprises entre les valeurs 0 et 255. En fait, l'hypothèse qui est faite ici est que la bulle va apparaître en noir (valeur 0) et le fond en blanc (valeur 255). On attend un gradient important dans la direction normale à l'interface et celle-ci sera matérialisée par les pixels à 127. En pratique, nous souhaitons avoir le moins possible de pixels ayant atteint la valeur 255 car ils sont impossibles à différencier des pixels saturés, autrement dit recevant trop de photons. Nous préférons donc nous mettre dans la configuration où la valeur maximale détectée sur nos images est 254. Le nombre 127 est donc la moyenne des deux valeurs 0 et 254.

Conditions d'éclairage :

Notre source lumineuse est placée derrière la cuve dans laquelle est générée la bulle. Les photons parviennent directement à la caméra en passant par l'objectif télécentrique. Comme énoncé dans le paragraphe précédent, il existe un niveau de gris associé à l'interface est bien de 127 comme prévu par le code utilisé. Nous allons vérifier ici cette valeur.

Dans un premier temps, nous devons nous assurer que le fond de l'image soit bien homogène. Pour cela, nous faisons une photographie sans objet et regardons la nuance de gris détectée en fonction de la position sur l'image. Cette mesure permet de se rendre compte de l'homogénéité du fond des images que nous allons faire par la suite. Sur la figure 6.3.a sont représentés ces niveaux de gris en fonction de la position sur notre image. On voit que le fond de l'image est très homogène car les valeurs varient entre 254.1, au centre, et 254.5, sur les bords de l'image. De plus, la bulle ne prenant qu'une fraction de l'espace sur cette image, la variation de ces valeurs sera encore plus faible. Cette vérification nous permet de nous assurer que la forme de la goutte ne sera pas déformée par rapport à la réalité.

Maintenant que nous avons caractérisé le fond, il nous est possible de nous intéresser à la valeur du niveau de gris attribuée l'interface de la bulle. Pour cela, nous pouvons représenter les nuances de gris disponibles de part et d'autre d'une photographie de bulle montante. Sur

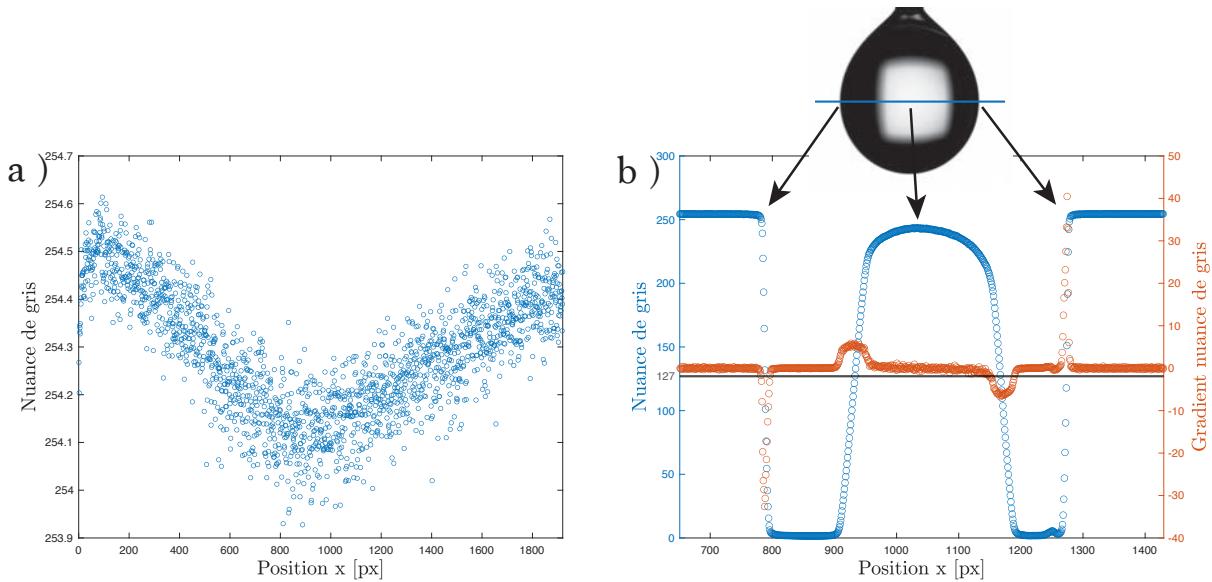


FIGURE 6.3 – a) Mesure du niveau de gris en fonction de la position sur l'image pour une photographie du fond lumineux. b) Mesure du niveau de gris et de son gradient en fonction de la position de part et d'autre d'une bulle montante.

la figure 6.3.b sont représentés ces valeurs. Ce graphique montre qu'il existe un fort gradient entre l'extérieur et l'intérieur de la goutte (mis à part la région centrale). On peut donc faire l'hypothèse que cette valeur permet bien de définir l'interface avec une précision d'environ 2%. Sur cette même figure, nous avons tracé la position détectée pour l'interface si l'on prend la valeur 127. Dans ce cas, on obtient les positions $x_{\text{gauche}} = 788.16$ et $x_{\text{droite}} = 1273.28$ pixels. Si on avait choisi de placer l'interface à l'endroit où le gradient est maximal, on aurait trouvé $x_{\text{gauche}} = 787.5$ et $x_{\text{droite}} = 1274$ pixels, soit moins de 1 pixel de différence de chaque côté de la goutte.

Mesure de l'échelle :

La mesure de tension de surface nécessite une bonne mesure des distances sur l'image. Pour définir l'échelle de nos images, nous choisissons de travailler avec une mire de microscopie précise à $10 \mu\text{m}$ près. L'incertitude maximale de mesure sur l'échelle entraîne une erreur sur la mesure de tension de surface de l'ordre de 2%.

Résolution des équations de Laplace :

La dernière étape de cette expérience consiste en l'extraction de la valeur de tension de surface. Avec le plugin ImageJ "Pendant Drop" développé par Adrian Daerr [34]. Cette mesure repose sur la résolution numérique des équations de Laplace, projetées en coordonnées cylindriques (voir section 5.2.1). La seule donnée restante et nécessaire pour mesurer la tension de surface est la valeur de la différence de masse volumique $\Delta\rho$ entre la phase interne et la phase externe. Dans notre cas, nous négligeons la masse volumique de l'air, ce qui revient à faire l'hypothèse que cette différence est égale à la masse volumique de l'eau, c'est-à-dire $\Delta\rho = 10^3 \text{ kg.m}^{-3}$. Ceci est une hypothèse raisonnable dans ce cas de figure où le contraste de densité est grand, contrairement à la situation rencontrée dans le chapitre 4 où le faible contraste nous obligeait à une grande précision sur la différence de densité. Par un processus itératif, le plugin va chercher l'ajustement le plus proche du contour expérimental. Une fois

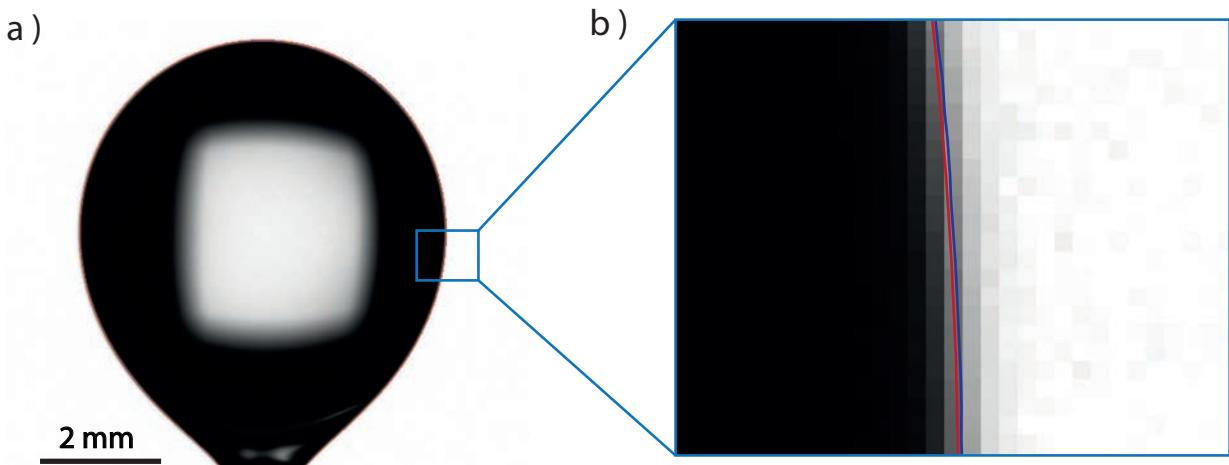


FIGURE 6.4 – a) Photographie de la bulle montante représentée avec les contours expérimental (bleu) et numérique (rouge). b) agrandissement de la photographie au niveau de l'interface de la bulle. Les contours ont été exagérés, mais exactement positionnés, sur l'agrandissement car ils étaient trop fins pour être distingués.

que celui-ci est trouvé, il est possible d'extraire la tension de surface. Sur la figure 6.4, sont représentés le contour expérimental et celui issu de la résolution numérique. On voit que les deux contours se superposent lorsqu'on a du recul sur l'image, bien que sur l'agrandissement on se rende compte qu'ils ne sont pas tout à fait superposés. Sur cet exemple, on obtient, pour de l'eau pure, une tension de surface de 71.6 mN.m^{-1} .

Mise en garde

Lors des mesures de tension de surface par goutte pendante ou bulle montante, il est important de faire attention à ce que la goutte ait un volume suffisant pour que les effets gravitaires aient un impact sur la forme de la goutte. En effet, si ce n'est pas le cas, les forces capillaires vont maintenir une configuration sphérique par souci de minimisation de la surface disponible, ce qui va induire une mauvaise mesure de la tension interfaciale. En fait, ce phénomène est bien connu des expérimentateurs et est bien traduit par le nombre de Worthington (voir section 5.2.2) :

$$Wo = \frac{\Delta\rho g V_d}{\pi\gamma D_n} \quad (6.1)$$

Afin de nous assurer que nos mesures ne souffrent pas de ce phénomène, nous imposons à très basse vitesse une déformation sous forme de rampe à l'interface de nos bulles. Nous mesurons ensuite la tension de surface au cours du temps pour ces différentes tailles de bulles et en déduisons le volume minimal nécessaire afin d'effectuer une mesure de tension de surface exacte. En effet, le moment à partir duquel la tension de surface ne subit pas de grosses variations est celui à partir duquel le volume minimal nécessaire est atteint. Sur la figure 6.5, on peut lire que ce régime est atteint pour un nombre de Worthington supérieur à 0.25 environ. Dans nos expériences, nous faisons donc bien attention à ce que le nombre de Worthington de nos expériences soit toujours supérieur à cette valeur.

6.2.2 Validation expérimentale

Nous pouvons enfin nous intéresser à la validation de l'expérience. Pour cela, nous choisissons de mesurer la tension de surface de l'eau et celle d'une solution de C₁₄TAB à 1.2

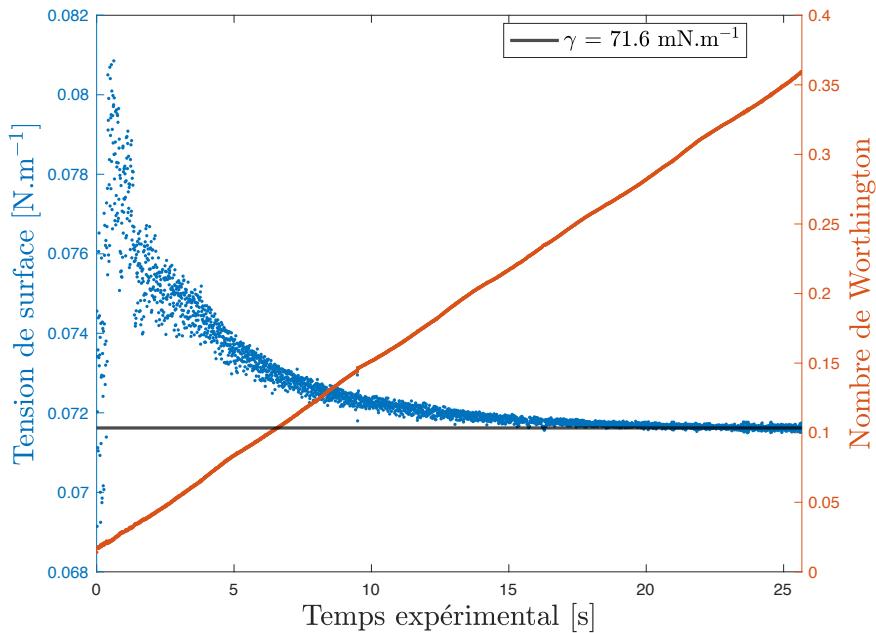


FIGURE 6.5 – Mesure de la tension de surface et du nombre de Worthington au cours du temps d'une bulle montante dans de l'eau. La bulle est gonflée au cours du temps à l'aide du pousse-seringue.

CMC avec notre dispositif d'une part et avec le Tracker d'autre part. Ces mesures ont été faites durant la même journée afin de s'affranchir de possibles différences de température. Les résultats sont présentés dans le tableau 6.1. Les incertitudes associées à ces mesures sont égales à la déviation standard des mesures faites dans chaque cas. Chaque mesure a été faite sur 10 gouttes. Les résultats étant égaux aux incertitudes près, nous pouvons valider le protocole et la mesure faite à l'aide de notre dispositif expérimental.

Système	$\gamma_{\text{tracker}} (\text{mN.m}^{-1})$	$\gamma_{\text{exp}} (\text{mN.m}^{-1})$
Eau pure	71.3 ± 0.2	71.6 ± 0.3
Solution C ₁₄ TAB	38.2 ± 0.1	38.4 ± 0.1

TABLE 6.1 – Valeurs de tensions de surface mesurées pour de l'eau pure et une solution de C₁₄TAB à 1.2 CMC à l'aide des deux dispositifs.

6.3 Mesure de la tension de surface dynamique

L'expérience de mesure de tension de surface statique est validée. Nous pouvons donc nous intéresser à cette mesure lorsque l'on impose à la bulle des variations de volume au cours du temps. Pour que la mesure puisse s'effectuer aussi en dynamique, il est nécessaire que le temps de stabilisation de l'interface dû aux effets visqueux soit plus court que le temps d'acquisition de l'image. Dans un premier temps, nous allons tester cette hypothèse dans le cas d'un liquide pur. Ensuite, nous pourrons nous intéresser à ce qu'il se passe lorsque l'interface est devenue complexe, plus particulièrement, en présence de tensioactifs.

6.3.1 Interface d'un liquide pur

Nous allons effectuer la mesure de tension de surface sur une bulle dans de l'eau pure. Cette bulle est déformée de façon aléatoire au cours du temps, à des taux de déformations importants (jusqu'à + 75 % en une seconde). Sur la figure 6.6.a sont représentés l'évolution de la surface de la bulle (en bleu) et la mesure de tension de surface (en rouge) au cours du temps, pour de l'eau pure (a). On voit clairement que peu importe la façon et l'intensité avec laquelle l'interface oscille, la mesure de tension de surface reste constante au cours du temps. Ce résultat est attendu pour une interface liquide pure lorsque les effets de viscosité de volume sont négligeables et valide donc le principe de l'expérience.

6.3.2 Interface liquide complexe

Après validation, nous choisissons de faire une expérience basée sur le même principe, qui est d'imposer une variation aléatoire de la surface, mais cette fois-ci à une bulle générée dans une solution de tensioactifs. L'interface est devenue complexe et les tensioactifs peuvent avoir des comportements dynamiques à l'origine de la rhéologie interfaciale. Ces différents mécanismes ont été présentés dans la section 2.2. Bien que dans cette section, les mécanismes et leurs impacts soient décrits sur des expériences de déformation de gouttes sous écoulement extensionnel, ils s'appliquent aussi ici. Sur la figure 6.6.b, on voit que désormais la tension de surface n'est plus constante et sa valeur est impactée par les variations de la surface de la bulle. En regardant en détail, on se rend compte que lorsque la surface diminue la tension de surface baisse avant de relaxer vers la valeur d'équilibre. On observe un comportement complémentaire lorsque la surface augmente car la tension de surface augmente aussi avant de relaxer. Ceci s'explique bien qualitativement par l'augmentation ou la diminution de la concentration de surface en tensioactifs. En effet, en faisant l'hypothèse que le nombre de tensioactifs reste constant à l'interface, c'est-à-dire en excluant les effets d'adsorption/désorption ou avec un parfait équilibre entre les deux, alors la diminution de surface entraîne une augmentation de la concentration de surface et réciproquement ; la tension de surface de façon opposée à la concentration de surface (équation 1.13), cela explique les résultats obtenus. Par la suite, l'équilibre surface/volume va s'établir avec un temps caractéristique dépendant des phénomènes de diffusion/convection/adsorption et la tension de surface va relaxer vers sa valeur d'équilibre.

En conclusion, il est clair que l'ajout de tensioactifs impacte le comportement de l'interface de façon non triviale. Il s'agit du comportement que nous souhaitions observer avec cette expérience. Dans le chapitre suivant, nous allons voir si le comportement des différentes interfaces liquides que nous avons généré peut être décrit par un modèle d'interface viscoélastique de Maxwell.

6.4 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons explicité les différentes étapes permettant de fabriquer un dispositif de mesure de tension de surface par méthode de bulle montante (et goutte pendante). Nous avons montré sa faisabilité en comparant les mesures de tension de surface statique obtenues avec notre dispositif et leur comparaison à celles obtenues à l'aide d'un appareil commercial. Notre but étant de pouvoir effectuer une cartographie de la réponse rhéologique d'une interface liquide, nous avons eu besoin d'améliorer le dispositif afin de pouvoir faire varier le volume de la bulle au cours du temps. De plus, nous souhaitions pouvoir effectuer la caractérisation en une seule expérience, car cela est impossible avec l'appareil commercial

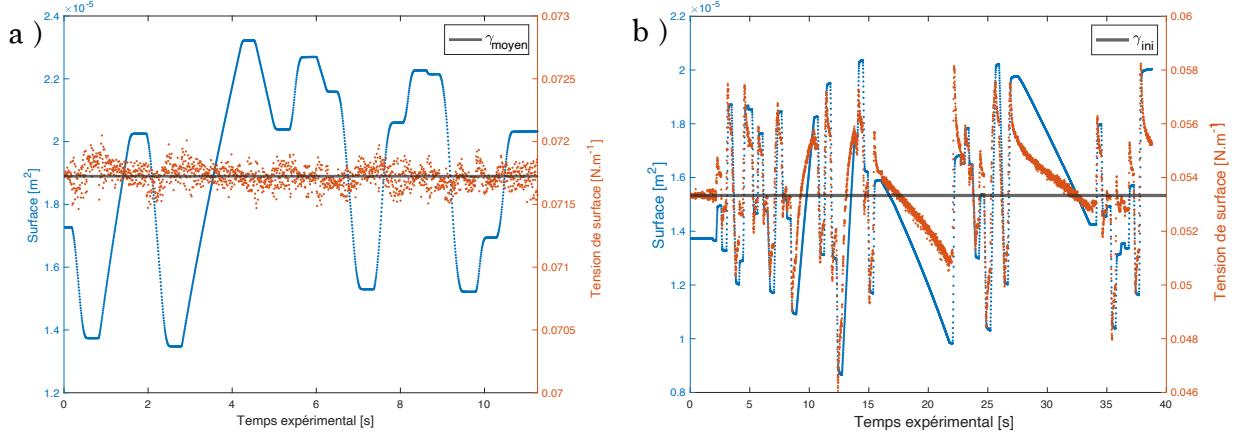


FIGURE 6.6 – Mesures de la tension de surface au cours du temps pour a) de l'eau pure, b) une solution de C₁₆TAB à 0.34 mM (0.34 CMC). Sur chaque figure est représenté en bleu la mesure de la surface de la bulle et en rouge la valeur de la tension de surface.

disponible dans notre laboratoire. Pour cela, nous avons construit un pousse-seringue à l'aide d'un actionneur linéaire grande vitesse, nous permettant d'imposer d'importants taux de déformation aux bulles de nos expériences. De plus, cet actionneur étant contrôlable par une interface python, il nous est possible de lui imposer un signal complexe, chose qui n'est pas possible sur le Tracker (amplitude et fréquence d'oscillation fixes). Cette méthode nous permet d'explorer plus efficacement l'espace des déformations et taux de déformations appliqués, ce qui rend la mesure beaucoup plus efficace. La caractérisation complète de la réponse d'un tensioactif, à une concentration fixée, nécessite désormais environ 1h (traitement d'images compris) lorsque cela peut prendre presque une journée avec l'appareil commercial.

CHAPITRE 6. DÉVELOPPEMENT INSTRUMENTAL D'UNE
EXPÉRIENCE DE BULLE OSCILLANTE

Chapitre 7

Mesures de rhéologie de surface moyennée - Modèle de Maxwell

Dans ce chapitre, nous allons présenter les différents résultats que nous avons obtenus avec les expériences d'oscillations de bulle à l'aide de notre dispositif expérimental. Nos expériences ont été faites avec des solutions savonneuses à différentes concentrations contenant du C₁₆TAB. Nous allons comparer nos résultats au modèle de Maxwell et vérifier dans quelles conditions cette hypothèse est réaliste. Lorsque cette hypothèse est vérifiée, nous allons pouvoir extraire des valeurs de modules de viscosité de surface et d'élasticité de surface caractérisant l'interface liquide viscoélastique.

Cette étude a été l'occasion d'encadrer le stage de L3 de Kheira Boy au cours de l'été 2021. Les premiers résultats qu'elle a obtenus nous ont permis de montrer la faisabilité de l'expérience.

7.1 Représentation de la rhéologie de surface

Comme énoncé précédemment, nous souhaitons estimer dans quelle mesure il est possible de modéliser les comportements des interfaces liquides avec un modèle viscoélastique de Maxwell. Pour cela, nous avons mis en place toute une routine de traitement de données qui va permettre d'extraire les valeurs des viscosité de surface η_{surf} et élasticité de surface E_{surf} de nos systèmes. Nous allons montrer que l'approximation par un modèle de Maxwell est assez réaliste et permet d'avoir une idée des viscosité et élasticité moyenne d'un système sur toute une gamme d'amplitudes et de taux de déformation.

7.1.1 Traitement du signal

À l'aide du traitement d'images présenté dans le chapitre précédent, nous récupérons à la fois les mesures de tension de surface et d'aire de la bulle au cours du temps. Sur la figure 7.1 sont représentées ces deux mesures en fonction du temps. On peut observer que la tension de surface et l'aire sont constantes au début, car l'expérience n'a pas encore commencé et que le système est à l'équilibre. Ensuite, dès l'instant où l'aire varie, la tension de surface aussi. Plus précisément, lorsque l'aire de la bulle diminue (resp. augmente), la concentration de surface augmente (resp. diminue), ce qui induit la diminution (resp. augmentation) de la tension de surface du système. Lorsque la surface arrête d'évoluer, la tension de surface relaxe vers sa valeur d'équilibre statique. Ce phénomène est dû aux effets d'adsorption / désorption des

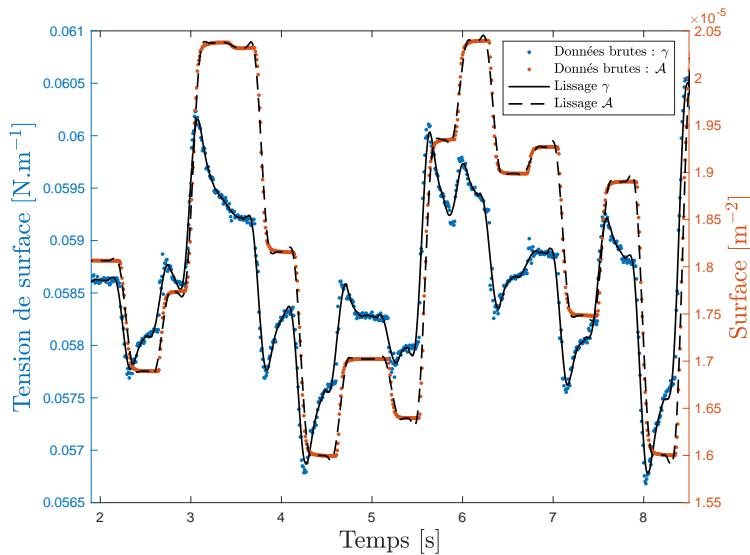


FIGURE 7.1 – Mesures de tension de surface (bleue) et de l’aire de la bulle (rouge) en fonction du temps sur un extrait d’une mesure. Les traits plein et pointillé représentent, respectivement, les filtrages des données brutes, de la tension de surface et de l’aire, à l’aide d’un filtre de Savitzky-Golay [48].

tensioactifs à l’interface.

Les mesures issues de ce traitement d’images sont bruitées à cause de la sensibilité de l’expérience aux différents bruits extérieurs. En effet, la variation des conditions d’éclairages ou des vibrations dues à la vie du laboratoire peut légèrement impacter la forme de la goutte et donc son aire et la tension de surface mesurée. Afin de minimiser l’impact de ces différents facteurs, les expériences présentées ici ont été faites à des horaires de moindre fréquentation. Toutefois, nous avons aussi choisi d’appliquer un filtre à ces mesures afin de limiter le bruit lors de la dérivation du signal (permettant d’obtenir les valeurs de $\dot{\gamma}$ et $\dot{\varepsilon}$). Il s’agit de l’algorithme de Savitzky-Golay [48] qui est méthode utilisée en traitement du signal afin de lisser un signal et d’en extraire ses dérivées successives. Les paramètres de cet algorithme sont l’ordre du polynôme d’approximation et la largeur de la fonction porte lissant le signal. Ces deux paramètres ont été, respectivement, fixés à 3 et 31 de façon empirique, c’est-à-dire lorsque nous avions l’impression que le signal était bien décrit par l’approximation. On peut observer la superposition des signaux bruts et lissés sur la figure 7.1.

7.1.2 Représentation 3D de Maxwell

Nous pouvons désormais représenter la réponse de l’interface à une sollicitation complexe aléatoire dans l’espace de Maxwell. Cette représentation permet de savoir s’il est possible d’approximer une interface liquide en présence de tensioactifs par un liquide viscoélastique de Maxwell. En effet, dans ce cas, on s’attend à ce que les données se regroupent sur un plan unique dans l’espace de Maxwell. Sur la figure 7.2 sont représentées les mesures dans l’espace de Maxwell $(\varepsilon, \dot{\varepsilon}, \dot{\gamma})$ pour un système physicochimique donné sous différents angles de vue. Cette figure illustre la possibilité d’approximer le nuage de points par un plan incliné dont les pentes sont liées à la viscosité et l’élasticité de surface.

Au cours de nos expériences, un nombre important de points de mesures ont été obtenus à taux de déformation nuls. Cela veut dire que de par leur nombre et leurs incertitudes associées, ils ont un impact important sur l’ajustement du plan sur les données. On a donc mesuré les

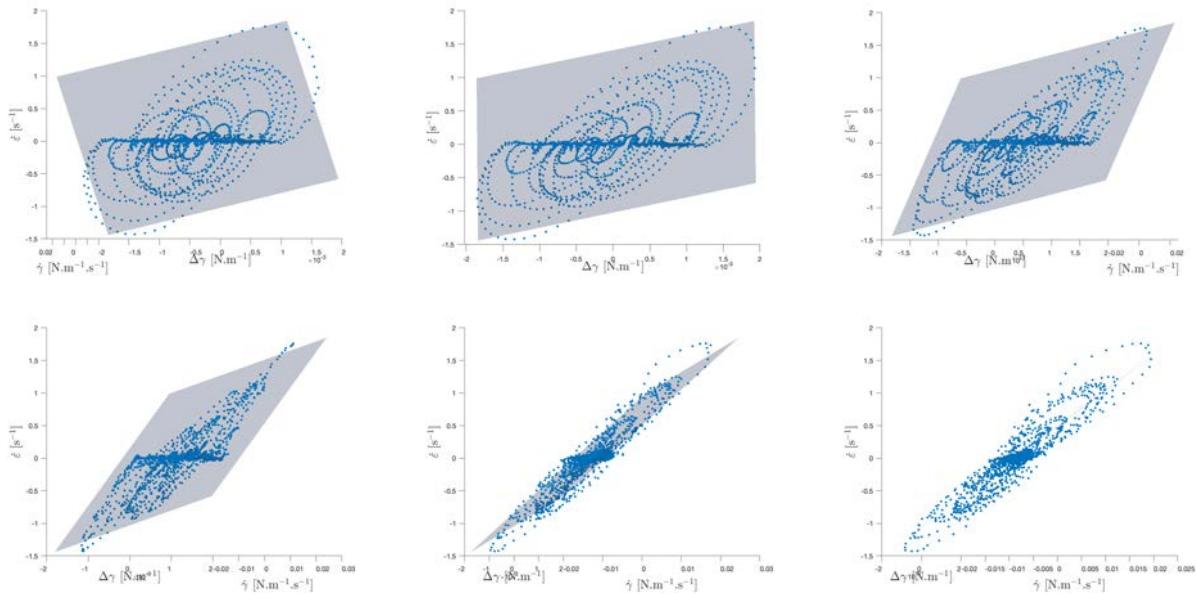


FIGURE 7.2 – Représentation des données dans l'espace de Maxwell pour différents angles d'observation, avec le taux de déformation $\dot{\varepsilon}$, la variation de tension de surface $\dot{\gamma}$ et la différence de tension de surface γ . L'ajustement des données est réalisé à l'aide d'un plan dont les inclinaisons représentent l'inverse des viscosité et élasticité de surface.

valeurs de la viscosité et de l'élasticité de surface obtenues en ajustant les données par un plan dans l'espace de Maxwell, mais en ne prenant en compte que les mesures obtenues pour un taux de déformation minimal. Le résultat est tracé sur la figure 7.3, où les valeurs obtenues pour l'élasticité et la viscosité de surface sont tracées en fonction de la valeur minimale de $\dot{\varepsilon}$. On se rend compte que la valeur mesurée lorsque tous les points sont pris en compte, c'est-à-dire $\dot{\varepsilon}_{\min} = 0$, est très différente des suivantes. Par ailleurs, la valeur varie d'environ 30% avec $\dot{\varepsilon}$. Cela quantifie le fait que nos données ne peuvent pas parfaitement être décrites par un modèle de Maxwell. Pour autant, nous avons choisi de prendre comme valeurs de viscosité et d'élasticité de surface pour l'ajustement du plan, les valeurs moyennes mesurées sur tout cet intervalle de taux de déformation minimal. L'incertitude associée à cette mesure est l'écart-type de cet échantillon de points.

7.1.3 Représentation de Maxwell projetée

Une autre façon de représenter ces résultats est d'effectuer la projection de ces mesures dans un espace à deux dimensions donné par la relation de Maxwell (eq : 5.9). Ceci revient à faire la projection orthogonale des mesures dans la direction transverse du plan d'ajustement des données. De cette même équation, nous dénommons le terme de gauche comme étant le terme d'amplitude et le terme de droite comme le terme de tension. Sur la figure 7.4, sont représentés ces deux paramètres l'un en fonction de l'autre. Nous pouvons voir que ces données ont une tendance à s'aligner le long d'une droite de pente 1. C'est de cette façon que nous allons représenter les résultats finaux de cette partie.

À l'issue de ce traitement de données et dans le cas où il est possible d'ajuster les mesures avec un plan dans l'espace de Maxwell, nous sommes capables d'en extraire des valeurs moyennes de viscosité et d'élasticité de surface pour un système physicochimique donné. Il s'agit là d'une approche légèrement différente mais complémentaire de l'utilisation d'un tensiomètre à bulle oscillante. Cette méthode permet de sonder d'une seule expérience tout

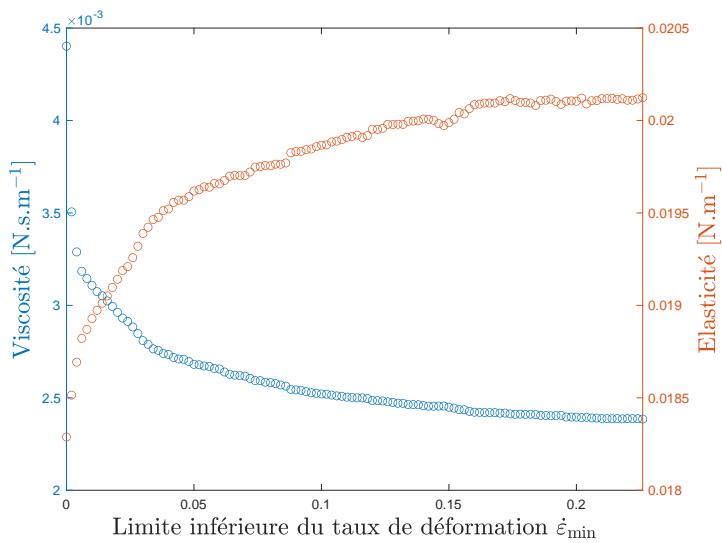


FIGURE 7.3 – Représentation des mesures de viscosité et d'élasticité de surface en fonction du choix de la valeur du taux de déformation minimale choisie pour un système physicochimique donné.

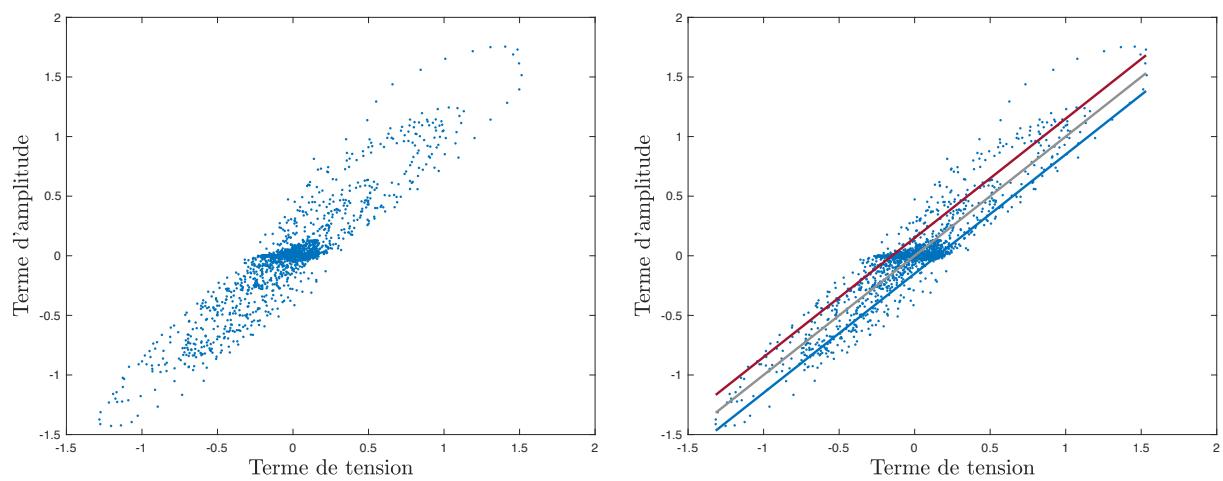


FIGURE 7.4 – Représentation des données dans l'espace de Maxwell projeté (a) et de l'intervalle de confiance permettant d'estimer les incertitudes sur les mesures (b). L'abscisse représente le terme de tension et l'ordonnée le terme d'amplitude. Il s'agit de la projection des données dans la direction transverse du plan (similaire au (f) de la figure 7.2).

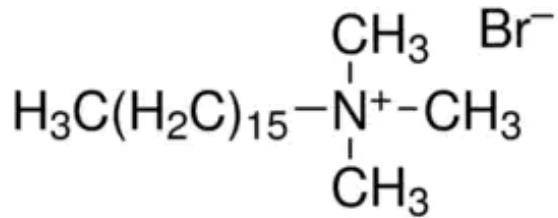


FIGURE 7.5 – Structure moléculaire du C₁₆TAB.

l'espace de déformation et taux de déformation accessible avec le dispositif expérimental, évitant ainsi les nombreuses expériences où l'on fait varier la fréquence et l'amplitude des oscillations de la bulle. En d'autres termes, notre dispositif expérimental, en l'état actuel permet d'avoir une idée globale de la rhéologie de surface tandis que le Tracker va sonder plus localement la réponse d'une interface.

Maintenant que nous avons décrit le traitement des données, nous allons pouvoir nous intéresser à l'impact de la physicochimie sur la réponse d'une interface.

7.2 Impact de la concentration en tensioactifs sur la réponse mécanique

Afin de modifier la physicochimie de l'interface et de voir son impact sur les propriétés mécaniques de l'interface complexe, nous avons choisi de travailler avec un seul tensioactif et de modifier sa concentration volumique, en nous plaçant sous la concentration micellaire, et donc sa concentration de surface aussi. Il nous est important de caractériser la réponse viscoélastique d'une interface afin de pouvoir prédire son comportement lors de sollicitation pouvant intervenir dans d'autres expériences. Pour cela, nous allons répéter la même expérience et le même protocole que présentés dans la section précédente pour différents systèmes, ce qui va nous permettre de mesurer les modules mécaniques caractéristiques de la rhéologie interfaciale.

7.2.1 Tensioactif d'intérêt

Dans cette étude, nous avons choisi de travailler avec le tensioactif C₁₆TAB car il possède une concentration micellaire critique faible, ce qui se traduit par des temps caractéristiques de remise à l'équilibre de l'interface assez longs lorsque celle-ci est sollicitée mécaniquement. Le choix de la famille des C_nTAB n'est pas anodin, comme dans les autres parties, cela nous permettrait de changer le moins de paramètres possible lors d'un changement de tensioactif, ce qui rend l'interprétation des résultats moins difficile.

7.2.2 Résultats préliminaires

Nous avons choisi de faire les mesures sur plusieurs solutions savonneuses dont la concentration est inférieure à la concentration micellaire critique, car c'est dans cette région que des écarts au comportement d'une interface purement régie par la tension de surface existent (voir le chapitre 4). Sur la figure 7.6 sont représentés les résultats des mesures pour plusieurs concentrations en C₁₆TAB. En ordonnée sont tracés les termes d'amplitudes et en abscisses

Concentration (CMC)	Viscosité 2D ($\text{mN} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{s}$)			Elasticité 2D ($\text{mN} \cdot \text{m}^{-1}$)				
	Local	Tracker (0.1, 1 & 3 Hz)		Local	Tracker (0.1, 1 & 3 Hz)			
0.25	2.62 ± 0.29	4.36	1.18	0.60	19.7 ± 0.4	2.10	7.48	11.19
0.5	1.59 ± 0.12	3.85	1.13	0.69	22.1 ± 0.9	2.09	6.99	10.36
0.75	1.47 ± 0.09	2.97	0.95	0.60	16.1 ± 0.4	1.17	4.83	7.39

TABLE 7.1 – Tableau récapitulatif des mesures de viscosité et d'élasticité de surface obtenues à l'aide de notre dispositif expérimental (signal aléatoire) et le Tracker (signal sinusoïdal). Les fréquences 0.1, 1 et 3 Hz ont été utilisées pour faire ces mesures dans le cas du Tracker

les termes de tensions. Les différents résultats obtenus permettent de dire qu'il existe raisonnablement une relation de proportionnalité entre le terme d'amplitude et le terme de tension dans chacun des cas étudiés. De plus, pour les trois concentrations, il semble exister une réponse non linéaire à grand taux de déformation. Enfin, sur la figure c) il semble que la zone centrale soit plus complexe que dans le cas des deux autres systèmes. En effet, il y a un certain nombre de points qui s'écartent de la droite de pente 1. Il semblerait donc que pour ce système la représentation de Maxwell soit moins adaptée. Cependant, il est toujours possible d'en extraire des valeurs moyennes de rhéologie de surface.

Dans le tableau 7.1 sont présentés les différents résultats de mesure de viscosité et d'élasticité de surface obtenus grâce à l'ajustement planaire des données expérimentales. Les incertitudes associées sont calculées à partir des ajustements extrémaux possibles à l'intérieur d'un intervalle de confiance (représenté par des lignes rouge et bleu sur la figure 7.4). Nous comparons les mesures obtenues avec notre dispositif expérimental et celles obtenues avec le Tracker. Ce dernier fonctionnant à fréquence fixée, nous avons choisi de faire les expériences à 0.1, 1 et 3 Hz afin de faire varier les taux de déformations sur une gamme similaire à celle explorée avec notre appareil de mesure. On voit que les valeurs mesurées avec les deux dispositifs sont similaires pour la viscosité, et du même ordre de grandeur pour l'élasticité. De plus, ces mesures sont en bon accord avec celles présentes dans la littérature [49, 50] où les valeurs de viscosité de surface sont comprises entre 4 et 8 $\text{mN} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{s}$ et les valeurs d'élasticité de surface entre 8 et 30 $\text{mN} \cdot \text{m}^1$.

7.3 Conclusion et perspectives

Dans ce chapitre, nous avons premièrement présenté le protocole de traitement du signal et de données obtenues lors des expériences de bulles oscillantes. Dans un deuxième temps, nous avons montré que la concentration en tensioactif modifie la réponse de l'interface à des sollicitations complexes. L'approximation du comportement de l'interface par un modèle de Maxwell nous permet d'extraire des valeurs moyennes de viscosité et d'élasticité de surface qui semblent permettre de relativement bien caractériser la réponse de l'interface sur une large gamme de taux de déformation. Cette méthodologie permet d'avoir une idée globale de la réponse rhéologique d'une interface liquide complexe. Elle est complémentaire à la méthode de bulle oscillante standard qui mesure la réponse à une sollicitation donnée, donnant une information locale sur le comportement de l'interface.

Cette étude préliminaire sur la faisabilité de l'optimisation du protocole de mesure de rhéologie de surface à l'aide d'un dispositif de bulle oscillante est encourageante. Il semble que le choix du modèle de Maxwell soit un bon moyen d'avoir une idée globale du comportement d'une interface liquide. Par la suite, il serait intéressant d'imaginer un autre es-

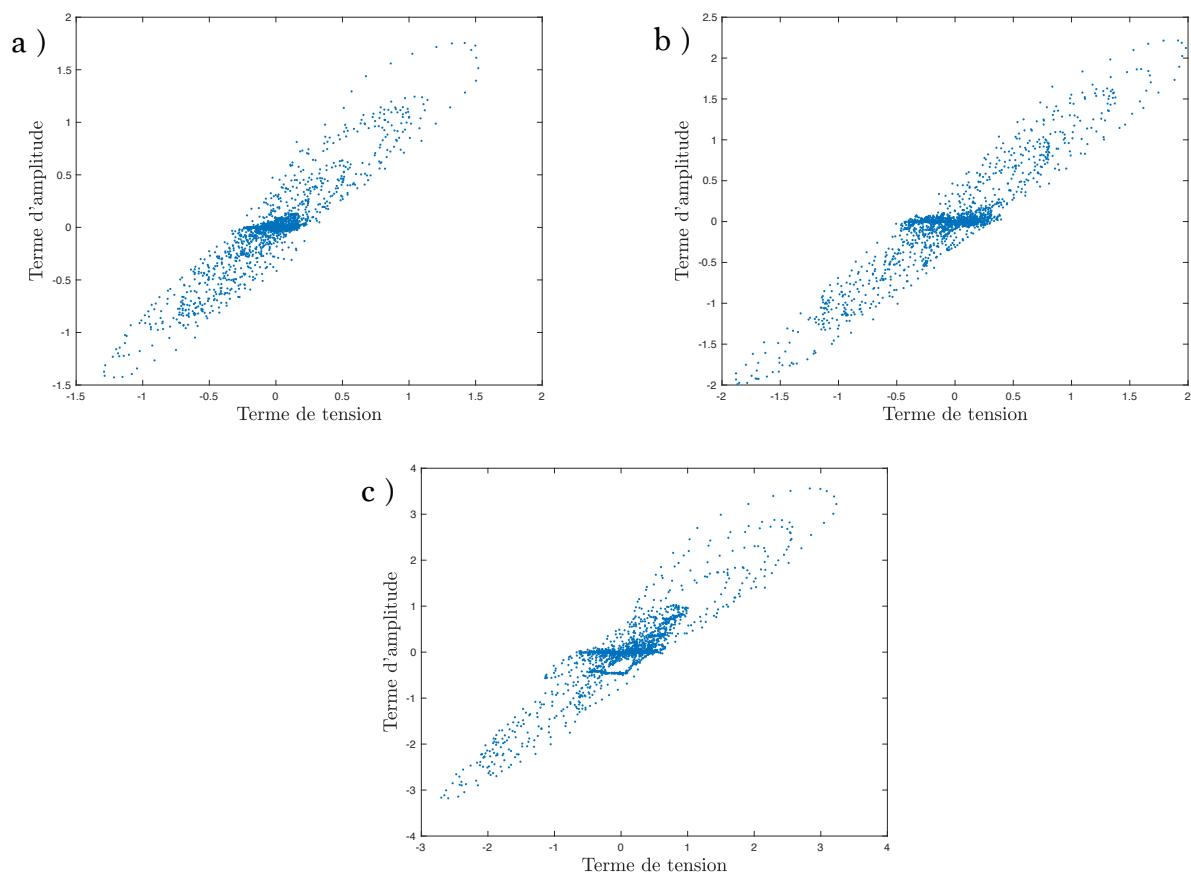


FIGURE 7.6 – Résultats de mesure des termes d'amplitude en fonction des termes de tension pour différentes concentrations en C_nTAB . a) 0.25 CMC, b) 0.5 CMC et c) 0.75 CMC.

pace d'analyse permettant de capturer plus finement la rhéologie interfaciale. Pour cela, la méthode de dérivées fractionnaires en rhéologie semble prometteuse, car elle permet de capturer très précisément la mécanique linéaire et non linéaire des systèmes complexes comme les élastomères par exemple [51]. Pour finir, l'utilisation d'un signal d'oscillation mieux construit devrait permettre d'explorer encore plus efficacement l'espace des déformations/taux de déformations. En effet, l'utilisation d'un signal aléatoire implique qu'il soit probable de sonder les harmoniques du signal, ce qui n'apporte pas d'informations supplémentaires en termes de réponse de l'interface. À cela s'ajoute la difficulté d'analyse engendrée, car il est difficile de résoudre des équations différentielles de façon analytique dans ce cas au contraire d'un signal harmonique.

Conclusion et perspectives

Dans cette deuxième partie, nous avons présenté une étude de mesure de rhéologie de surface moyennée appliquée aux interfaces liquides en utilisant la méthode de la bulle oscillante. Ce travail nous a permis de développer une expérience de bulle oscillante entièrement conçue au laboratoire. Dans un premier temps, nous avons présenté les différents éléments qui constituent notre dispositif expérimental. En particulier, nous souhaitons insister sur l'utilisation d'un objectif de haute qualité permettant de bien résoudre l'interface des objets à analyser. Pour cela, l'utilisation d'un objectif télécentrique est tout indiquée puisqu'ils sont beaucoup utilisés en métrologie optique. De plus, l'utilisation d'un pousse-seringue fait maison à l'aide d'un piston de la marque ZABER, nous a permis d'atteindre les mêmes taux de déformations que l'appareil commercial auxquels nous comparons nos résultats de mesure.

Dans un deuxième temps, nous avons mis en évidence la possibilité de modéliser une interface liquide complexe par un fluide viscoélastique de Maxwell. Au travers d'un nouveau protocole expérimental, nous avons pu réduire le temps nécessaire à la caractérisation d'un système physicochimique. En effet, notre méthode sonde l'espace des phases au cours d'une seule et même expérience tandis que la méthode traditionnelle n'y effectue que des trajectoires fermées, il faut donc, dans ce dernier cas, répéter l'expérience un certain nombre de fois avant d'avoir caractérisé le système. Enfin, la comparaison de nos résultats à ceux obtenus à l'aide de l'appareil commercial nous informe que les deux méthodes mènent plus ou moins aux mêmes résultats et sont, de plus, comparables à des valeurs trouvées dans la littérature pour le même système physicochimique.

Enfin, cette première étude n'étant que préliminaire, il existe de nombreux points d'amélioration de l'expérience, que ce soit sur le plan technique ou analytique. Par exemple, nous souhaiterions, par la suite, optimiser le signal de déformation imposé à la bulle. En effet, l'utilisation d'un signal aléatoire a le désavantage de, possiblement, sonder des harmoniques et d'imposer des taux de déformations importants dès le début de l'expérience. Ce travail est en cours et fait partie d'une collaboration avec Cyprien Gay.

Bibliographie

- [1] John Lennard-Jones. On the determination of molecular fields.—i. from the variation of the viscosity of a gas with temperature. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Containing Papers of a Mathematical and Physical Character*, 106(738) :441–462, oct 1924.
- [2] Y. Marcus. *The properties of solvents*. Wiley, 1998.
- [3] P.S. de Laplace. *Supplément à la théorie de l'action capillaire*. 1807.
- [4] Marina Pasquet. *Stabilité d'objets savonneux : mousses humides, bulles de surface et films géants*. Theses, Université Paris-Saclay, January 2022.
- [5] Vance Bergeron. Disjoining pressures and film stability of alkyltrimethylammonium bromide foam films. *Langmuir*, 13(13) :3474–3482, jun 1997.
- [6] J.W. Gibbs, H.A. Bumstead, and R.G. Van Name. *The Scientific Papers of J. Willard Gibbs, Ph. D. Ll. D., Formerly Professor of Mathematical Physics in Yale University : Thermodynamics*. Marilee E. Thomas and Robert C. Thomas Science and Related Subjects Collection. Longmans, Green and Company, 1906.
- [7] J. W. Gibbs. *Équilibre des systèmes chimiques*. 1899.
- [8] Leonard M. C. Sagis. Dynamic properties of interfaces in soft matter : Experiments and theory. *Reviews of Modern Physics*, 83(4) :1367–1403, nov 2011.
- [9] L Ting, D.T Wasan, K Miyano, and S-Q Xu. Longitudinal surface waves for the study of dynamic properties of surfactant systems. II. air-solution interface. *Journal of Colloid and Interface Science*, 102(1) :248–259, nov 1984.
- [10] David A. Edwards Howard Brenner Darsh T. Wasan. *Interfacial transport processes and rheology*. Butterworth-Heinemann, 1991.
- [11] Zachary A. Zell, Arash Nowbar, Vincent Mansard, L. Gary Leal, Suraj S. Deshmukh, Jodi M. Mecca, Christopher J. Tucker, and Todd M. Squires. Surface shear inviscidity of soluble surfactants. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 111(10) :3677–3682, feb 2014.
- [12] G. I. Taylor. The formation of emulsions in definable fields of flow. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Containing Papers of a Mathematical and Physical Character*, 146(858) :501–523, oct 1934.
- [13] Doojin Lee and Amy Q. Shen. Interfacial tension measurements in microfluidic quasi-static extensional flows. *Micromachines*, 12(3) :272, mar 2021.
- [14] Quentin Brosseau, Jérémie Vrignon, and Jean-Christophe Baret. Microfluidic dynamic interfacial tensiometry (μ DIT). *Soft Matter*, 10(17) :3066, 2014.
- [15] Yashodhara Pawar and Kathleen J. Stebe. Marangoni effects on drop deformation in an extensional flow : The role of surfactant physical chemistry. i. insoluble surfactants. *Physics of Fluids*, 8(7) :1738–1751, jul 1996.

- [16] H. A. Stone and L. G. Leal. The effects of surfactants on drop deformation and breakup. *Journal of Fluid Mechanics*, 220 :161–186, nov 1990.
- [17] Raymond W. Flumerfelt. Effects of dynamic interfacial properties on drop deformation and orientation in shear and extensional flow fields. *Journal of Colloid and Interface Science*, 76(2) :330–349, aug 1980.
- [18] Maximilien Degonville. *Etude numérique de la dynamique sous écoulement de gouttes et vésicules avec viscosités de surface*. PhD thesis, Université Aix-Marseille, 2018.
- [19] Shi Yow Lin, Kevin McKeigue, and Charles Maldarelli. Diffusion-limited interpretation of the induction period in the relaxation in surface tension due to the adsorption of straight chain, small polar group surfactants : theory and experiment. *Langmuir*, 7(6) :1055–1066, jun 1991.
- [20] C. A. Macleod and C. J. Radke. Surfactant exchange kinetics at the air/water interface from the dynamic tension of growing liquid drops. *Journal of Colloid and Interface Science*, 166(1) :73–88, aug 1994.
- [21] Shi-Yow Lin, Kevin McKeigue, and Charles Maldarelli. Diffusion-controlled surfactant adsorption studied by pendant drop digitization. *AICHE Journal*, 36(12) :1785–1795, dec 1990.
- [22] Charles D. Eggleton, Yasho P. Pawar, and Kathleen J. Stebe. Insoluble surfactants on a drop in an extensional flow : a generalization of the stagnated surface limit to deforming interfaces. *Journal of Fluid Mechanics*, 385 :79–99, apr 1999.
- [23] Charles D. Eggleton and Kathleen J. Stebe. An adsorption-desorption-controlled surfactant on a deforming droplet. *Journal of Colloid and Interface Science*, 208(1) :68–80, dec 1998.
- [24] Corentin Trégouët, Thomas Salez, Cécile Monteux, and Mathilde Reyssat. Transient deformation of a droplet near a microfluidic constriction : A quantitative analysis. *Physical Review Fluids*, 3(5) :053603, may 2018.
- [25] Corentin Trégouët, Thomas Salez, Cécile Monteux, and Mathilde Reyssat. Microfluidic probing of the complex interfacial rheology of multilayer capsules. *Soft Matter*, 15(13) :2782–2790, 2019.
- [26] W. J. Milliken and L. G. Leal. Deformation and breakup of viscoelastic drops in planar extensional flows. *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*, 40(3) :355–379, nov 1991.
- [27] Derek C. Tretheway and L. Gary Leal. Surfactant and viscoelastic effects on drop deformation in 2D extensional flow. *AICHE Journal* 10.1063/1.858790, 45(5) :929–937, may 1999.
- [28] Y. T. Hu and A. Lips. Estimating surfactant surface coverage and decomposing its effect on drop deformation. *Physical Review Letters*, 91(4) :044501, jul 2003.
- [29] Charles D. Eggleton, Tse-Min Tsai, and Kathleen J. Stebe. Tip streaming from a drop in the presence of surfactants. *Physical Review Letters*, 87(4) :048302, jul 2001.
- [30] W. J. Milliken, H. A. Stone, and L. G. Leal. The effect of surfactant on the transient motion of newtonian drops. *Physics of Fluids A : Fluid Dynamics*, 5(1) :69–79, jan 1993.
- [31] D. R. H. Jones and Michael Ashby. *Engineering materials volume 1*. Butterworth-Heinemann, 1996.
- [32] Elise Lorenceau, Yann Yip Cheung Sang, Reinhard Höhler, and Sylvie Cohen-Addad. A high rate flow-focusing foam generator. *Physics of Fluids*, 18(9) :097103, sep 2006.
- [33] Etienne Guyon, Jean-Pierre Hulin, and Luc Petit. *Hydrodynamique physique, nouvelle édition*. CNRS Editions, 2001.

- [34] Adrian Daerr and Adrien Mogne. Pendent drop : An imageJ plugin to measure the surface tension from an image of a pendent drop. *Journal of Open Research Software*, 4(1) :3, jan 2016.
- [35] David Grier. Methods of digital video microscopy for colloidal studies. *Journal of Colloid and Interface Science*, 1996.
- [36] Jonas Miguët. *Amincissement et stabilité de bulles de surface*. Theses, Université Paris Saclay (COMUE), 2019.
- [37] Sandeep R. Patil, Natalie Buchavzov, Enda Carey, and Cosima Stubenrauch. Binary mixtures of β -dodecylmaltoside (β -C12G2) with cationic and non-ionic surfactants : micelle and surface compositions. *Soft Matter*, 4(4) :840, 2008.
- [38] Paul Stevenson. Remarks on the shear viscosity of surfaces stabilised with soluble surfactants. *Journal of Colloid and Interface Science*, 290(2) :603–606, oct 2005.
- [39] O. Pitois, C. Fritz, and M. Vignes-Adler. Liquid drainage through aqueous foam : study of the flow on the bubble scale. *Journal of Colloid and Interface Science*, 282(2) :458–465, feb 2005.
- [40] M. S. Klamkin. Elementary approximations to the area of n-dimensional ellipsoids. *The American Mathematical Monthly*, 78(3) :280, mar 1971.
- [41] M. S. Klamkin. Corrections to "E10.1063/1.2353799lementary approximations to the area of n-dimensional ellipsoids". *The American Mathematical Monthly*, 83(6) :478–478, jun 1976.
- [42] Irving Langmuir. The Constitution And Fundamental Properties Of Solids And Liquids. II. Liquids10.1021/la991287k. *Journal of the American Chemical Society*, 39(9) :1848–1906, sep 1917.
- [43] Jordan T. Petkov, Theodor D. Gurkov, Bruce E. Campbell, and Rajendra P. Borwankar. Dilatational and Shear Elasticity of Gel-like Protein Layers on Air/Water Interface. *Langmuir*, 16(8) :3703–3711, mar 2000.
- [44] Gerald G. Fuller and Jan Vermant. Complex fluid-fluid interfaces : Rheology and structure. *Annual Review of Chemical and Biomolecular Engineering*, 3(1) :519–543, jul 2012.
- [45] Wikipedia. Langmuir–Blodgett trough, 2022. [Online ; accessed 22-November-2022].
- [46] M.E. Leser, S. Acquistapace, A. Cagna, A.V. Makievski, and R. Miller. Limits of oscillation frequencies in drop and bubble shape tensiometry. *Colloids and Surfaces A : Physicochemical and Engineering Aspects*, 261(1-3) :25–28, jul 2005.
- [47] Joseph D. Berry, Michael J. Neeson, Raymond R. Dagastine, Derek Y.C. Chan, and Rico F. Tabor. Measurement of surface and interfacial tension using pendant drop tensiometry. *Journal of Colloid and Interface Science*, 454 :226–237, sep 2015.
- [48] Abraham. Savitzky and M. J. E. Golay. Smoothing and differentiation of data by simplified least squares procedures. *Analytical Chemistry*, 36(8) :1627–1639, jul 1964.
- [49] H. Fruhner and K.-D. Wantke. A new oscillating bubble technique for measuring surface dilational properties. *Colloids and Surfaces A : Physicochemical and Engineering Aspects*, 114 :53–59, aug 1996.
- [50] Lu Lai, Ping Mei, Xiao-Mei Wu, Li Cheng, Zhao-Hua Ren, and Yi Liu. Interfacial dynamic properties and dilational rheology of sulfonate gemini surfactant and its mixtures with quaternary ammonium bromides at the air–water interface. *Journal of Surfactants and Detergents*, 20(3) :565–576, mar 2017.

- [51] Mohamed Soula and Yvon Chevalier. La dérivée fractionnaire en rhéologie des polymères - application aux comportements élastiques et viscoélastiques linéaires et non linéaires des élastomères. *ESAIM : Proceedings*, 5 :193–204, 1998.
- [52] I. Cantat, S. Cohen-Addad, F. Elias, F. Graner, R. Höhler, O. Pitois, F. Rouyer, and A. Saint-Jalmes. *Les mousses Structure et dynamique*. Belin Education, 2010.
- [53] Armando Maestro, Wiebke Drenckhan, Emmanuelle Rio, and Reinhard Höhler. Liquid dispersions under gravity : volume fraction profile and osmotic pressure. *Soft Matter*, 9(8) :2531, 2013.
- [54] Manon Marchand. *Frottement de mousses liquides sur des surfaces rugueuses*. Theses, Université Paris-Saclay, October 2020.
- [55] Annie Colin. Coalescence in foams, jan 2012.
- [56] Emmanuelle Rio and Anne-Laure Biance. Thermodynamic and mechanical timescales involved in foam film rupture and liquid foam coalescence. *ChemPhysChem*, 15(17) :3692–3707, sep 2014.
- [57] Dominique Langevin. Bubble coalescence in pure liquids and in surfactant solutions. *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, 20(2) :92–97, apr 2015.
- [58] I.M. Lifshitz and V.V. Slyozov. The kinetics of precipitation from supersaturated solid solutions. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 19(1-2) :35–50, apr 1961.
- [59] Sascha Hilgenfeldt, Stephan A. Koehler, and Howard A. Stone. Dynamics of coarsening foams : Accelerated and self-limiting drainage. *Physical Review Letters*, 86(20) :4704–4707, may 2001.
- [60] Jérôme Lambert, Isabelle Cantat, Renaud Delannay, Rajmund Mokso, Peter Cloetens, James A. Glazier, and François Graner. Experimental growth law for bubbles in a moderately “wet” 3d liquid foam. *Physical Review Letters*, 99(5) :058304, aug 2007.
- [61] Andrew Kraynik, Douglas Reinelt, and Frank van Swol. Structure of random foam. *Physical Review Letters*, 93(20) :208301, nov 2004.
- [62] 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*, 263(1-3) :219–225, aug 2005.
- [63] Arnaud Saint-Jalmes. Physical chemistry in foam drainage and coarsening. *Soft Matter*, 2(10) :836, 2006.
- [64] William Kloek, Ton van Vliet, and Marcel Meinders. Effect of bulk and interfacial rheological properties on bubble dissolution. *Journal of Colloid and Interface Science*, 237(2) :158–166, may 2001.
- [65] K. Golemanov, N. D. Denkov, S. Tcholakova, M. Vethamuthu, and A. Lips. Surfactant mixtures for control of bubble surface mobility in foam studies. *Langmuir*, 24(18) :9956–9961, aug 2008.
- [66] Houda Bey, Frédéric Wintzenrieth, Olivier Ronsin, Reinhard Höhler, and Sylvie Cohen-Addad. Stabilization of foams by the combined effects of an insoluble gas species and gelation. *Soft Matter*, 13(38) :6816–6830, 2017.
- [67] Chiara Guidolin. *Controlling foam ageing in viscoelastic media*. Theses, Université Paris-Saclay, May 2022.
- [68] Emmanuelle Rio, Wiebke Drenckhan, Anniina Salonen, and Dominique Langevin. Unusually stable liquid foams. *Advances in Colloid and Interface Science*, 205 :74–86, mar 2014.

- [69] A. Salonen, C. Gay, A. Maestro, W. Drenckhan, and E. Rio. Arresting bubble coarsening : A two-bubble experiment to investigate grain growth in the presence of surface elasticity. *EPL (Europhysics Letters)*, 116(4) :46005, nov 2016.
- [70] Maxime Schneider. *Stabilité et rhéologie des mousses d'émulsions attractives*. PhD thesis, 2018. Thèse de doctorat dirigée par Salonen, Anniina et Langevin, Dominique Physique Université Paris-Saclay (ComUE) 2018.
- [71] Koichi Takamura, Herbert Fischer, and Norman R. Morrow. Physical properties of aqueous glycerol solutions. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 98-99 :50–60, nov 2012.
- [72] Andreas Volk and Christian J. Kähler. Density model for aqueous glycerol solutions. *Experiments in Fluids*, 59(5), apr 2018.
- [73] A Salonen, Cyprien Gay, A Maestro, W Drenckhan, and Emmanuelle Rio. Gas pressure in bubble attached to tube circular outlet. working paper or preprint, December 2016.
- [74] A. Salonen, M. In, J. Emile, and A. Saint-Jalme. Solutions of surfactant oligomers : a model system for tuning foam stability by the surfactant structure. *Soft Matter*, 6(10) :2271, 2010.