

# *Rhéologie*

*Co-éditrices*

**Sylvie Dagréou**

IPREM, Université de Pau et des Pays de  
l'Adour

2 avenue Pierre Angot, 64053 Pau Cedex 9  
sylvie.dagreou@univ-pau.fr

**Françoise Berzin**

FARE, Université de Reims Champagne  
Ardenne, INRAE

Esplanade Roland Garros, 51100 Reims  
francoise.berzin@univ-reims.fr

N° ISSN : 1763-5152

Compte tenu du rôle grandissant de la rhéologie dans de nombreux domaines, le Groupe Français de Rhéologie a souhaité renouveler sa revue pour en assurer une diffusion plus large et en faire un véritable lieu d'échanges entre industriels, chercheurs, mécaniciens, physiciens, chimistes, biologistes ou mathématiciens, qu'ils envisagent la rhéologie comme une science à part entière ou l'utilisent pour la caractérisation ou la production des matériaux.

Des articles touchant à des aspects théoriques, expérimentaux ou encore technologiques, de la rhéologie peuvent être soumis pour éventuelle publication dans *Rhéologie*. Les éditeurs décident de l'opportunité de publication d'un article, après l'avoir soumis à au moins deux experts indépendants.

Les auteurs potentiels sont invités à transmettre leurs travaux sous forme électronique à Sylvie Dagréou ou Françoise Berzin. La langue principale est le français, mais les articles en anglais peuvent être acceptés s'ils comportent une version française abrégée en fin de texte. La longueur maximum souhaitée pour les articles est d'environ sept pages mais des articles plus longs peuvent être acceptés. Outre la version papier, diffusée aux abonnés et aux membres du GFR, une version électronique de la revue est disponible sur le site internet du GFR : [www.legfr.fr](http://www.legfr.fr). Il est demandé aux auteurs de suivre les consignes présentées en fin de volume.

La revue comprend également une partie d'informations générales concernant les activités touchant à la rhéologie (formations, soutenances de thèse, séminaires, congrès, nouveautés...). Les informations susceptibles d'être publiées sont à transmettre aux éditrices.



## ***Sommaire***

### ***Les informations du GFR***

#### ***Editorial***

#### ***Compte-rendu de la conférence « Fluids and Complexity »***

#### ***Articles réguliers***

Ecoulements de suspensions non-browniennes : rôle du frottement solide <i>E. Lemaire</i>	1
Origine duale de la viscoélasticité dans les hydrogels polymère-noir de carbone : une étude mécanique et diélectrique <i>G. Legrand, S. Manneville, G.H. McKinley et T. Divoux</i>	8
Proposition d'extension des modèles mettant en relation rhéologie et structure microscopique avec une double structure fractale <i>L.-V. Bouthier, E. Hachem, R. Valette et R. Castellani</i>	19
Influence des propriétés viscoélastiques interfaciales sur la stabilité de la mousse <i>L. M. Torres Almeida, E. Chatzigiannakis, J. Vermant, C. Dalmazzone et I. Hénaut</i>	27
Etude théorique et numérique sur l'étalement d'objets viscoplastiques bidimensionnels impactant une surface solide <i>K. Isukwem, E. Hachem et A. Pereira</i>	35
Dynamique de rupture et d'entraînement de ponts capillaires <i>L. Cailly-Brandstätter, Y. Bouret, C. Cohen et R. Valette</i>	44
Significance of void fraction in bubble clouds generated by single and multi-plunging jets <i>N. Dev, J. John Soundar Jerome, H. Socolan et J.-P. Matas</i>	52

### ***Informations sur le Prix de Thèse et les Bourses du GFR***

#### ***Consignes aux auteurs***

## Contents

Flows of Non-Brownian suspensions: the role of solid friction <i>E. Lemaire</i>	1
Dual origin of viscoelasticity in polymer-carbon black hydrogels: a rheometry and electrical spectroscopy study <i>G. Legrand, S. Manneville, G.H. McKinley and T. Divoux</i>	8
Proposition of extension of models relating rheological quantities and microscopic structure through the use of a double fractal structure <i>L.-V. Bouthier, E. Hachem, R. Valette and R. Castellani</i>	19
Influence of interfacial viscoelastic properties on foam stability <i>L. M. Torres Almeida, E. Chatzigiannakis, J. Vermant, C. Dalmazzone and I. Hénaut</i>	27
Numerical and theoretical study on the spreading of viscoplastic bidimensional objects impacting a solid surface <i>K. Isukwem, E. Hachem and A. Pereira</i>	35
Dynamics of capillary bridge rupture and dragging <i>L. Cailly-Brandstätter, Y. Bouret, C. Cohen and R. Valette</i>	44
Significance of void fraction in bubble clouds generated by single and multi-plunging jets <i>N. Dev, J. John Soundar Jerome, H. Socolan and J.-P. Matas</i>	52

# Les informations du GFR

## Réunion du Conseil du GFR du 5 février 2024

Un tour de table est effectué pour que les nouveaux membres du Conseil d'Administration puissent se présenter.

Le Conseil confirme le choix de faire une réunion en présentiel par an (celle de juillet); les autres, sur un rythme bimensuel, se feront en visioconférence.

Un point est fait sur les missions à se partager :

Anselmo Pereira : liens avec l'international, collecte et suivi des informations/actualités à mettre sur le site web.

Clément de Loubens : lien avec l'AFM.

Isabelle Hénaut : adjointe au secrétariat général.

Romain Castellani : site web, en biseau avec Julien Ville pour les finances.

Alain Ponton : Prix de thèse.

Émeline Talansier : lien avec Guy Della Valle sur l'« en 6 clics ».

Françoise Berzin et Sylvie Dagréou : revue *Rhéologie*.

Julien Ville : trésorerie, avant transfert à Romain Castellani.

Philippe Marchal, René Fulchiron, Elisabeth Lemaire, Arnaud Saint Jalmes : coordination du prix Maurice Couette.

Le Conseil confirme que les récipiendaires de prix ne payent pas les frais d'inscription au Congrès Annuel du GFR et qu'il est demandé à tous les postulants au prix de thèse de transmettre un résumé étendu de leur thèse dès

la soumission (trois pages au maximum). Ces résumés sont ensuite tous publiés dans la revue. Il pourra être proposé au récipiendaire du prix d'enrichir son résumé avant publication finale.

Le GFR propose une aide financière pour aider aux frais de transport du récipiendaire : cette aide supplémentaire de 500 € au maximum est exclusivement réservée au récipiendaire, à condition que celui-ci soit sous contrat au sein d'un laboratoire à l'étranger et sur présentation de pièces justificatives (facture des titres de transport).

Il est proposé de lancer un appel ouvert aux membres du GFR pour proposer des noms de récipiendaires potentiels pour le Prix Maurice Couette.

Le numéro de Juin de la revue *Rhéologie* comportera un nombre important d'articles. Il est prévu d'envoyer un message auprès des membres du GFR pour les motiver à envoyer des textes.

Émeline Talansier assurera le lien avec Guy Della Valle pour assurer la continuité du travail sur l'« en 6 clics ». Clément de Loubens évoque la possibilité d'inclure de l'IA – de type chat GPT – pour fabriquer un outil conversationnel. A ce stade, il faut identifier les contenus manquants et identifier des contributeurs.

Il n'y a pas assez d'inscrits à ce jour à la Journée des jeunes rhéologues (JJR). Pour attirer plus d'inscriptions, il est recommandé de passer l'organisation, le site web et le contenu en anglais.

Une organisation des JJR tous les deux ans paraît aussi mieux adaptée qu'une édition annuelle.

L'AERC 2025 (Annual European Rheology Confence) aura lieu à Lyon. En tant que chairman, Khalid Lamnawar présente l'état d'avancement du congrès. Il est rappelé que le GFR prend en charge les frais d'inscription de doctorants membres du GFR à l'AERC.

Le prix Maurice Couette 2025 sera remis lors de l'AERC. Il faut donc identifier un récipiendaire dès l'automne 2024.

L'IPR, l'ISCR et l'INRAe (Arnaud Saint Jalmes) organisent le prochain congrès « Edible Soft Matter » à Rennes en juillet 2025. Une demande de participation aux frais sera demandée au GFR.

Il est rappelé qu'en cas de problèmes avec les tutelles pour l'adhésion au GFR, il est possible de faire passer l'inscription comme celle d'un abonnement à la revue *Rhéologie*.

---

## Réunion du Conseil du GFR du 18 mars 2024

Le nombre d'inscrits aux JJR à ce jour est de 15. Ce nombre est acceptable mais un peu plus faible que celui que nous avions prévu. Il permet toutefois de présenter un budget équilibré. Les membres du conseil s'engagent à essayer de motiver de nouvelles inscriptions. Pour le budget, il est rappelé que le GFR peut participer à hauteur de 150 euros/inscrit.

Lors de ce conseil, Clément de Loubens nous a présenté ses

travaux intitulés « Gradient hydrogel based on self filtration ».

Une présentation de l'avancement du congrès GFR 58 à Marseille est faite par Bloen Metzger et Laurine Tiran (tous les deux au IUSTI).

Des échanges ont lieu autour du découpage en sessions thématiques (choix des organisateurs de mettre en avant des thématiques moins « classiques ») et sur la recommandation de faire les présentations orales en anglais. Un point sera fait avant l'été en fonction des résumés reçus par les organisateurs. En parallèle, les supports visuels devront être en anglais.

A noter aussi qu'il s'agira du 60<sup>ème</sup> anniversaire du GFR : le choix d'actions spécifiques en lien avec cet anniversaire sera discuté lors du prochain conseil.

Khalid Lamnawar présente des informations sur l'état d'avancement du congrès AERC à Lyon en avril 2025. La vidéo de présentation du congrès est diffusée au conseil. Il est rappelé que le GFR prend en charge les frais d'inscription de doctorants membres du GFR à l'AERC.

Le congrès du GFR se tiendra en 2026 à Nancy. En 2025 sont prévues des manifestations soutenues par le GFR : sur les sprays et l'aérosolisation à Montpellier, organisé par Christian Ligoure, et « Edible Soft Matter » à Rennes, organisé par Arnaud Saint-Jalmes.

Clément de Loubens informe que l'AFM propose de faire remonter des informations du GFR avant le 15 de chaque mois pour intégration dans sa newsletter. Le plus simple est donc de faire un point à chaque réunion du conseil sur d'éventuelles informations à faire passer à l'AFM.

Romain Castellani présente le

concours photo lié à la mécanique : Plus Belle la Mécanique ([plusbellelamecanique.fr](http://plusbellelamecanique.fr)).

Il faut envoyer un message auprès des membres du GFR pour les motiver à envoyer des textes pour la revue *Rhéologie*. Sont déjà prévus pour le numéro de décembre un compte-rendu des JJR et les résumés des prix de thèses.

Le nouvel outil de gestion des membres, conçu par Romain Castellani, permet de demander si l'on souhaite, ou non, recevoir la version papier. La version pdf reste en ligne sur le site. (<https://gestion.legfr.fr>).

Il faudrait relancer les séminaires thématiques sur une journée (idéal pour les industriels). Une aide du GFR est possible pour le financement. Dans le passé, ont été financés typiquement 3 workshops par an pour un budget total de 2500 – 3000 euros.

### Nouveaux membres du GFR

Abrar Gasmi  
Doctorante  
Laboratoire des Technologies Innovantes, UPJV, St Quentin

Romain Domingo,  
Technicien  
CIRAD, Montpellier

Santiago Arufe Vilas,  
Chercheur  
CIRAD, Montpellier

Matteo Cicotti  
Professeur  
SIMM, ESPCI

Léo Bon  
Doctorant  
IFPEN, Rueil Malmaison

Alberto Varela Feijoo  
Enseignant chercheur  
Agro-ParisTech

Bao Anh Huynh  
Doctorante  
FARE, Reims

Ricardo El Khoury  
Doctorant  
CEMEF, Sophia Antipolis

Tristan Xabada  
Doctorant  
L2C, Montpellier

Christelle Combeaud  
Enseignant chercheur  
CEMEF, Sophia Antipolis

Suije Yu  
Doctorant  
CEMEF, Sophia Antipolis

Sylvia Imbart  
Responsable des laboratoires  
Ecole de biologie industrielle,  
Cergy

### 58<sup>ème</sup> Colloque Annuel du GFR

22-25 octobre 2024, Marseille



Le GFR célèbre son 60<sup>ème</sup> anniversaire avec une conférence organisée du 22 au 25 octobre 2024 à Marseille. Couvrant la rhéologie dans son sens le plus large, cette conférence se veut très ouverte et pluridisciplinaire : des mousses, gels, suspensions et milieux granulaires à la rhéologie aux interfaces, celle des matériaux alimentaire, jusqu'aux fluides vivants et aux systèmes géophysiques.

Nous espérons rassembler plusieurs communautés actuellement très actives en France : celles qui travaillent sur les fluides et tissus biologiques, où la rhéologie et les contraintes mécaniques deviennent de plus en plus importantes, comme par exemple dans la morphogenèse des tissus pour mieux comprendre le développement embryonnaire et la différenciation cellulaire. Ensuite, la communauté consacrée aux fluides géophysiques, où les milieux étudiés sont souvent très complexes et

nécessitent des descriptions appropriées. Enfin, la communauté des milieux granulaires et des suspensions denses, où des progrès significatifs ont été réalisés au cours des dix dernières années, notamment par l'étude de l'effet des micro-interactions (friction, adhésion, enchevêtrement) sur le comportement rhéologique de ces milieux.

Ce congrès sera une excellente occasion de rassembler et de partager nos dernières avancées, à la fois fondamentales et techniques, dans ces domaines de recherche très variés.

#### *Lieu du Congrès*

Amphi Gastaut, Jardin du Palais du Pharo, 58, boulevard Charles Livon, 13007 Marseille.

#### *Conférenciers invités*

Oryaëlle Chevrel (LMV, IRD), Olivier Pouliquen (IUSTI), Sham Tlili (IBDM).

#### *Programme et comité scientifique :*

S1 Rhéologie des fluides biologiques et tissus.

S. Gsell (IRPHE Marseille), S. Tlili (IBDM, Marseille)

S2 Milieux granulaires et suspensions denses : du micro (frottement/adhésion/enchevêtrement) à la rhéologie.

F. M. Rocha, L. Bergougnoux, Y. Forterre (IUSTI Marseille)

S3 Rhéologie des fluides géophysiques (Terre, neige, glace, boue, magma, calotte glaciaire).  
A. Bougouin (IUSTI Marseille), J.A. Olive (ENS Paris), G. Chambon (INRAE Grenoble)

S4 Gels, polymères, mousses et rhéologie aux interfaces.

L. Domino, H. Lhuissier (IUSTI Marseille)

S5 Rhéologie des matériaux alimentaires.

M. Ramaioli (INRAE Paris), L.

Ramos (L2C Montpellier)

#### *Short courses : 22 octobre 2024*

Cette journée de cours précédant le congrès consistera en trois présentations, résumant les progrès effectués depuis dix ans dans la description des suspensions granulaires denses. Un point particulier sera fait sur le rôle des interactions microscopiques entre particules (frottement, adhésion, forces répulsives), soulignant leur première importance dans la détermination du comportement rhéologique macroscopique de ces systèmes.

Jean Comtet (CNRS, ESPCI Paris)

*Microscopic characterization and formulation of solid interfaces.*

Francisco Melo da Rocha (IUSTI, Marseille)

*Macroscopic rheological behavior of dense granular suspensions from microscopic considerations.*

François Peters (InphyNi, Nice)

*Numerical simulations of dense granular suspensions.*

Lieu : Laboratoire IUSTI, Technopole de Château Gombert, 5 rue Enrico Fermi, Marseille

#### *Comité d'organisation*

B. Metzger, L. Bergougnoux, O. Pouliquen, F.M. da Rocha, L. Tiran (IUSTI Marseille), S. Tlili (IBDM Marseille), S. Gsell (IRPHE Marseille).

#### *Contact*

[gfr2024-contact@univ-amu](mailto:gfr2024-contact@univ-amu)



## **Annual European Rheology Conference - AERC 2025**

**14-17 avril 2025, Lyon**



#### *Comité d'organisation :*

K. Lamnawar, N. El Kissi, T. Divoux, J.C. Majesté, R. Fulchiron, R. Valette, M. Le Merrer, C. Barentin, C. Picart, E. Lorenceau, A. Maazouz

#### *Comité local d'organisation :*

F. Dutertre, G. Baeza, M. Desse, M. Yousfi, M. Personne, C. De Loubens

#### *Comité scientifique France :*

P. Coussot, M. Cloitre, A. Colin, A. Lindner, F. Chinesta, C. Creton, L. Ramos, A. Ponton, G. Della Valle, A. Dufresne, L. Bocquet, P. Connes, S. Manneville, O. Pouliquen

#### *Comité scientifique international :*

J. Vermant (Suisse), D. Vlassopoulos (Grèce), M. Minale (Italie), I. Souza Mendes (Portugal), U. Handge (Allemagne), C. Clasen (Belgique), M. Stading (Suède), M.C. Heuzey (Canada), S. Fielding (Royaume Uni), R. Cerbino (Autriche), J. de Vicente (Espagne), R. Ewoldt (USA), S.U. Egelhaaf (Allemagne), A. Sarkar (Royaume Uni), J.A. Kornfield (USA), M. Zatloukal (République Tchèque), J.F. Morris (USA), C. Balan (Roumanie), M. Dziubinsky (Pologne).

Des sessions classiques et/ou spéciales, animées par un grand nombre de présidentes féminines et également par de jeunes chercheurs, rassembleront les scientifiques et ingénieurs travaillant dans tous les domaines de la rhéologie, qu'ils proviennent des universités, des centres de recherche

ou des industries.

*Emulsions, Foams, and Interfacial Rheology* : P. Anderson, I. Cantat, A. Guerrero, F. Restagno

*Granular, Suspensions and Jammed Systems* : R. Haldenwang, E. Lemaire, T. Aubry, Y. Forterre

*New Advances in Rheometry: Experimental and Modelling Methods* : O. Hassager, G. Ianniruberto, P. Marchal, P. Molde-naers

*Food Rheology* : P. Fischer, B. Murray, M. Ramaioli, B. Wolff, A. Banc

*Industrial Rheology and Processing* : R. Kádár, J. Maia, N. Grizzuti, S. Hatzikiriakos

*Bio-rheology and Medicine* : H. Ayari, A. Ardekani, C.R. Leal, D. Weihs, A. Asnacios

*Micro-, Nanofluidics and Micro-rheology* : R. Poole, L. Pozzo, A. Shen, H. Bodiguel

*Non-Newtonian Fluid Mechanics, Computational Rheology and AI* : F. Chinesta, S. Jamali, T. Phillips, H.J. Wilson

*Self Assembling Structures and Gels* : Q. Chen, M. Davidovich-Pinhas, D. Gabriele, N. Baccile

*Polymer Solutions and Melts* : M. Gahleitner, P. van Puyvelde, E. van Ruymbeke, Y. Masubuchi

*Solids, Glasses, and Composites* : J. Ville, N. Demarquette, G. Ovarlez, M. Gottlieb

*Tribology versus Rheometry* : B. Bousaid, A. Sarkar, N. Willenbacher

*Rheology and Sustainability for Energy and Production* : A. Poulesquen, C. Ligoure, D. Read, M. Haist

*Special session celebrating the (60-1th) anniversary of the GFR + Honoring session* : E. Lemaire, A. Ponton, L. Benyahia, N. El Kissi, K. Lamnawar.



## ***Editorial***

Livraison exceptionnelle pour ce numéro 45, avec pas moins de 7 articles réguliers ! Les différentes contributions montrent une grande diversité de systèmes étudiés et une grande richesse des approches, théoriques, numériques et expérimentales. Voilà qui promet au lecteur un vrai bon moment de lecture scientifique, à même d'aiguiser toutes les curiosités. Merci aux auteurs pour leurs contributions.

Soulignons que la plupart des articles ont pour premier auteur un ou une jeune rhéologue, doctorant-e ou post-doctorant-e. Cela nous permet de souligner, à nouveau, la qualité de la formation doctorale dispensée en France dans le domaine de la rhéologie.

Les mois à venir seront riches en événements pour la communauté des rhéologues. Le 58<sup>ème</sup> congrès du GFR, qui se tiendra à Marseille du 22 au 25 octobre 2024, sera l'occasion de célébrer le 60<sup>ème</sup> anniversaire de notre société savante. Quant à l'AERC 2025, elle se prépare activement à Lyon, pour avril 2025. Autant d'occasions de se réjouir ensemble du dynamisme de la rhéologie en France !

Françoise Berzin

Sylvie Dagréou

*Editrices*

## Conférence “Fluids and Complexity III” 6-8 décembre 2023 à Nice

La troisième édition de la conférence "Fluids and Complexity" s'est tenue du 6 au 8 décembre 2023 à l'hôtel Le Saint-Paul, à Nice. La conférence s'est tenue en langue anglaise et a réuni une centaine de participants issus de laboratoires français et étrangers (Italie, Belgique, Pays-Bas, Suisse, Inde, Japon ...) autour des thématiques suivantes :

- Non-Newtonian Fluid Mechanics, Granular Matter, Suspensions;
- Microfluidics, Biophysics, Active Matter;
- Multiphase Flows, Capillarity, Wetting Phenomena;
- Nonlinear physics, Hydrodynamic instabilities, Fluid-structure interactions.

Le programme comportait huit keynotes d'invités de prestige :

- Isabelle Cantat (Univ. Rennes, France) - *Flows in soap films*;
- Cécile Cottin-Bizonne (Univ. Lyon, France) - *Active interfaces*;
- Philippe Coussot (Univ. Gustave Eiffel, France) - *How “bound” water controls water transport in plant fibers*;
- Anne De Wit (Univ. Libre Bruxelles, Belgium) - *Chemo-hydrodynamic self-organization around reaction fronts*;
- Philippe Gondret (Univ. Paris-Saclay, France) - *Generation of tsunami waves by landslides*;
- Detlef Lohse (Univ. Twente, Netherlands) - *Freezing of emulsions*;
- Dimos Poulikakos (ETH Zürich, Switzerland) - *Roaming condensation and explosive freezing of droplets*;
- Olivier Pouliquen (Univ. Aix-Marseille, France) - *Flow of sticky particles*.

En parallèle, 40 communications orales et 25 communications par affiche ont été présentées. La conférence était sponsorisée par la Fédération de Recherche Wolfgang Doeblin, l'Université Côte d'Azur, le CNRS, la société Kléaria, ainsi que le GFR. Le GFR a récompensé par deux prix les communications par affiche de Kindness Isukwem (CEMEF, Mines Paris PSL), intitulée « Plastocapillary Impacting Drops » et Narendra Dev (LMFA, Université Claude Bernard Lyon 1), intitulée « Significance of Void Fraction in Bubble Clouds formed by Single and Multi-Plunging Jets ».



# Ecoulements de suspensions non-browniennes : rôle du frottement solide

E. Lemaire

*Institut de Physique de Nice - UMR 7010 – 17, rue Julien Lauprêtre – 06200 Nice*

Reçu le 5 novembre 2023 - Version finale acceptée le 16 janvier 2024

-----

**Résumé** : Nous discutons brièvement de l'importance des contacts frottants entre particules dans la rhéologie des suspensions non-browniennes concentrées. Nous rappelons quelques résultats obtenus au cours de ces dix dernières années qui montrent que la prise en compte du frottement solide entre particules permet de comprendre pourquoi il n'existe pas de valeur universelle de la fraction volumique de blocage. Nous montrons également qu'un frottement variable qui dépend de la contrainte de cisaillement appliquée à la suspension permet d'expliquer les comportements non newtoniens souvent observés dans les suspensions concentrées, qu'il s'agisse du rhéoépaississement ou de la rhéofluidification.

**Mots-clé** : Suspensions non-browniennes concentrées, Frottement, Rhéofluidification, Rhéologie à volume imposé, Rhéologie à pression imposée.

[Abridged English version on last page]

## 1. Introduction

Un congrès international s'est tenu à Nice du 26 au 30 juin 2023 autour de la physique des écoulements de suspensions. Le Groupe Français de Rhéologie a soutenu cet événement et je tiens à l'en remercier chaleureusement.

Les écoulements de fluides chargés en particules couvrent des échelles allant des interactions fluide/structure observées en biologie cellulaire ou dans des microsystèmes, jusqu'à des très grandes échelles, comme le transport de sédiments par des écoulements environnementaux turbulents ou les procédés industriels. La dynamique couplée de la phase fluide continue et des particules est un sujet de recherche actif depuis de nombreuses années en physique et en ingénierie. Des avancées récentes ont vu le jour en comparant les résultats d'expériences qui ont mobilisé ces dernières années de nombreuses techniques originales à des simulations numériques qui sont devenues de plus en plus réalistes grâce à de nouveaux algorithmes et au développement du calcul haute performance.

Bien que les écoulements de particules soient présents dans des applications à grande échelle, la nature complexe de leur comportement trouve son origine à l'échelle de la particule, ce qui fait que le nombre de

Reynolds caractéristique peut souvent être considéré comme faible ou modéré. À l'échelle des particules, de nombreux effets physiques déterminent la réponse de la suspension, en particulier les interactions hydrodynamiques multi-corps, la lubrification ou des effets non hydrodynamiques, tels que le frottement ou les forces DLVO (répulsion ou attraction). Pour comprendre ces processus, il est essentiel de disposer de méthodes de simulation et de techniques numériques qui permettent de simuler à grande échelle des scénarios qui couvrent différents régimes d'écoulement. Ces techniques doivent tenir compte des données expérimentales qui ont montré les liens forts existant entre les interactions entre les particules et la rhéologie des suspensions. En particulier, de petites variations des propriétés physicochimiques (par exemple, la rugosité de la surface des particules, les forces de van der Waals) peuvent entraîner des changements radicaux dans la dynamique des suspensions et influencer la migration des particules induite par l'écoulement, la rhéofluidification ou encore le rhéoépaississement. Au cours des trente dernières années, des progrès considérables ont été réalisés dans le développement de méthodes de calcul diversifiées (LBM, IBM, FCM, DPD, SPH, SD...), ainsi que dans le développement de nouvelles méthodes expérimentales, notamment la rhéométrie locale (échographie, rayons X, IRM, imagerie de

suspension...), les mesures de rhéologie effectuées à pression particulaire imposée ou encore la détermination des lois de contact microscopique.

Le congrès que nous avons organisé à Nice avait pour principal objectif de réunir une partie - la plus grande possible - des acteurs de ces progrès afin de faire le point sur ce qui a émergé des études récentes et de pouvoir dresser un tableau cohérent des écoulements de suspensions et de la physique sous-jacente. Nous avons été 75 à participer à ce congrès, venus du monde entier. Nous avons écouté 63 communications autour de plusieurs sessions :

- Particules souples ;
- Rhéoépaississement discontinu ;
- Migration de particules induite par un écoulement ;
- Particules anisotropes ;
- Du comportement d'une particule à celui d'une suspension ;
- Rôle des contacts solides sur la rhéologie ;
- Ecoulement à petit nombre de Reynolds ;
- Effets non-newtoniens.

Les discussions ont été très riches, trop riches pour que je puisse toutes les résumer ici. Je me contenterai de rapporter quelques résultats autour des liens qui existent entre forces de contact direct entre particules et rhéologie.

## 2. Rhéologie des suspensions à volume imposé

### 2.1 Fraction volumique de blocage.

La première grandeur qui vient à l'esprit quand on veut caractériser la rhéologie d'une suspension est la viscosité, donnée par le rapport de la contrainte sur le taux de cisaillement :  $\eta = \sigma/\dot{\gamma}$ . La viscosité est bien sûr une fonction croissante de la fraction volumique de particules. Dans les régimes dilué ( $\phi < 0,01$ ) et semi-dilués ( $\phi < 0,1$ ), les relations théoriques d'Einstein et de Batchelor permettent de décrire l'augmentation de la viscosité avec la fraction volumique solide. Cependant, dès que la fraction volumique de particules est supérieure à une dizaine de pour cent, il n'existe plus de relation théorique pour lier la viscosité à la fraction volumique et l'on est obligé d'avoir recours à des relations phénoménologiques issues des résultats de simulations numériques ou d'expériences. Parmi les nombreuses relations qui ont été proposées, on trouve la relation de Maron-Pierce, pour laquelle la variation de la viscosité avec la fraction volumique solide s'exprime par :

$$\eta(\phi) = \frac{\eta_0}{\left(1 - \frac{\phi}{\phi_m}\right)^2} \quad (1)$$

où  $\eta_0$  est la viscosité du fluide suspendant et  $\phi_m$ , la fraction volumique de blocage, pour laquelle la viscosité diverge.

Les résultats expérimentaux obtenus par de très nombreuses équipes montrent que cette loi peut être appliquée de façon générale à condition que l'on adapte la valeur de  $\phi_m$  qui ne semble pas, comme on l'avait espéré jusque dans les années 2000, être universelle. L'intervalle typique dans lequel se situe  $\phi_m$  s'étend de 0,50 à 0,65 pour des suspensions non-browniennes de particules sphériques.

On peut avoir recours à plusieurs hypothèses pour expliquer ce large intervalle de valeurs. Parmi celles-ci, les plus couramment invoquées sont la présence de forces adhésives entre particules ou la variabilité des propriétés de frottement solide des particules quand on passe d'un système à un autre. La présence de forces adhésives contribue à augmenter la viscosité ou, autrement dit, à diminuer la fraction volumique de blocage  $\phi_m$ . Concernant le frottement, un nombre important d'études numériques menées depuis les années 2010 [1-5] ont montré que l'augmentation du coefficient de frottement  $\mu$  entre particules avait pour effet d'augmenter la viscosité à fraction volumique de particules fixée - ou encore de diminuer  $\phi_m$ .

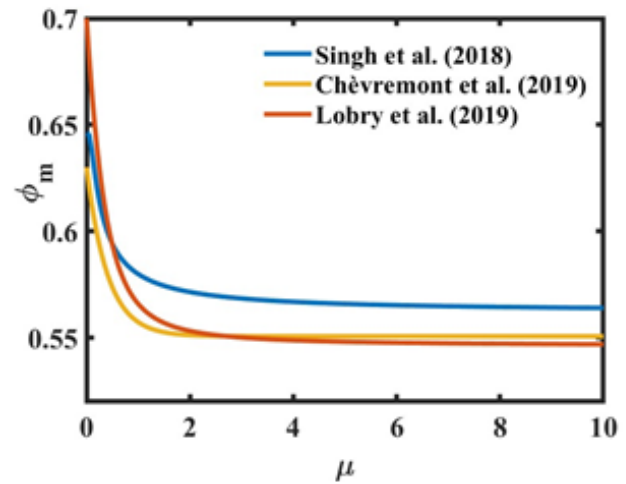


Figure 1. Variation de la fraction volumique de blocage avec le coefficient de frottement inter-particulaire. Résultats des simulations numériques de Singh et al. [3], Chèvremont et al. [4] et Lobry et al. [1].

Plusieurs relations ont été proposées pour relier  $\phi_m$  à  $\mu$ , parmi lesquelles on trouve celle de Lobry et al. [1] (Fig. 1) :

$$\phi_m = \phi_m^\infty + (\phi_m^0 - \phi_m^\infty) \frac{\exp(-X^p \tan \mu) - \exp\left(-\frac{\pi X^p}{2}\right)}{1 - \exp\left(-\frac{\pi X^p}{2}\right)} \quad (2)$$

où  $\phi_m^\infty = 0,546$  et  $\phi_m^0 = 0,70$  sont les fractions volumiques de blocage quand le coefficient de frottement entre particules tend respectivement vers l'infini et vers 0. Notons que des relations différentes mais conduisant à des résultats assez similaires ont également été proposées par Singh et al. [3] et Chèvremont et al. [4].

## 2.2 Liens entre contact interparticulaire et comportements non-newtoniens

Cette dépendance de la viscosité avec le coefficient de frottement a en outre permis de proposer un scénario crédible pour expliquer le rhéoépaississement observé dans certaines suspensions non-browniennes. Ce scénario est applicable au cas où les particules d'une suspension subissent des interactions répulsives qui leur interdisent d'entrer en contact. On a donc une suspension de particules non-frottantes. Cependant quand cette suspension est cisailée, les forces hydrodynamiques « poussent » les particules les unes contre les autres, jusqu'à vaincre les forces répulsives si la contrainte de cisaillement est assez grande. Les particules frottent alors les unes sur les autres et, par conséquent, la viscosité augmente. Ce scénario a d'abord été testé par des simulations numériques qui ont donné des résultats en très bon accord avec les observations expérimentales [5]. Ensuite, la mesure directe des forces de frottement entre particules de PVC dispersées dans un plastifiant a permis de montrer la transition entre un frottement visqueux et un régime de frottement solide quand la force normale entre une paire de particules était augmentée [6]. De plus, la force normale pour laquelle la transition avait été observée a pu être reliée (quantitativement) à la contrainte de transition de rhéoépaississement.

Un peu plus récemment, plusieurs auteurs ont proposé d'expliquer la rhéofluidification observée pour la plupart des suspensions non-browniennes par un coefficient de frottement qui dépend de la contrainte appliquée. D'abord, Chatté et al. [7] ont mesuré le coefficient de frottement de particules de PVC dans un plastifiant et ont montré qu'au-delà de la transition de rhéoépaississement (*i.e.* dans le régime d'écoulement où il existe des forces de frottement solide entre particules), le coefficient de frottement entre deux particules décroissait quand la

force normale augmentait. Ils ont ensuite corrélé cette décroissance du coefficient de frottement à la baisse de la viscosité enregistrée quand la contrainte de cisaillement augmente.

Lobry et al. [1] ont ensuite proposé un modèle numérique qui, au niveau microscopique, s'appuie sur la description du contact entre une rugosité présente à la surface d'une particule et une deuxième particule. Le contact est décrit par un modèle de tribologie qui considère un contact élastoplastique entre une sphère (représentant la rugosité d'une particule) et un plan (modélisant la deuxième particule) (Fig. 2).

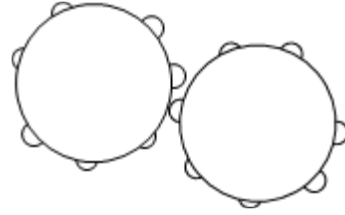


Figure 2. Dans une suspension, les rugosités de surface des particules autorisent le contact tout en maintenant des forces de lubrification finies.

Ce modèle de contact, proposé par Brizmer [8], est issu de calculs numériques qui montrent que le coefficient de frottement entre une sphère lisse et un plan lisse varie avec la force normale  $F_n$  selon la relation :

$$\mu = 0,27 \coth \left[ 0,27 \left( \frac{F_n}{L_C} \right)^{0,35} \right] \quad (3)$$

$L_C$  est la force caractéristique pour laquelle le contact passe du régime élastique au régime plastique.

Dans le régime élastique, le contact normal peut être décrit par le contact de Hertz, où l'aire de contact entre la sphère et le plan varie comme la force normale à la puissance  $2/3$ , ce qui conduit à une variation de  $\mu$  proportionnelle à  $F_n^{-1/3}$  :

$$\mu = \frac{F_t}{F_n} \propto \frac{F_n^{2/3}}{F_n} \quad (4)$$

En augmentant la force normale au-delà d'une valeur critique, on entre dans le régime plastique où l'aire de contact devient proportionnelle à la force normale, ce qui conduit à un coefficient de friction qui tend vers une constante (Fig. 3).

L'introduction de cette loi de contact dans les simulations de Lobry et al. [1] a permis de bien rendre compte de la rhéofluidification observée dans une suspension composée de particules de polystyrène de 40  $\mu\text{m}$  de diamètre dispersées dans de l'huile silicone (M 500, Roth) (Fig. 4).

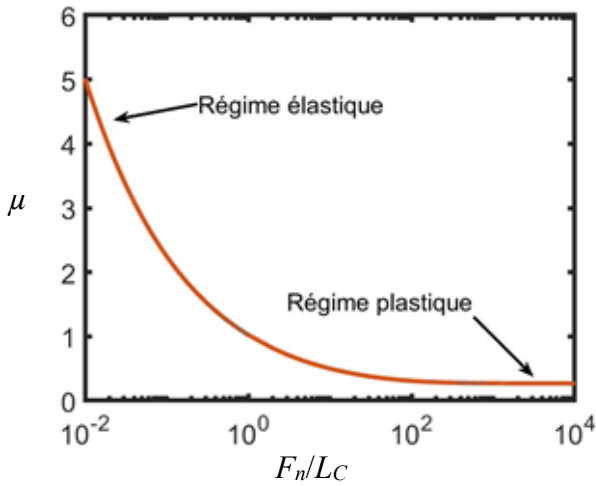


Figure 3. Variation du coefficient de frottement avec la force normale adimensionnée par la force caractéristique d'entrée dans le régime plastique.

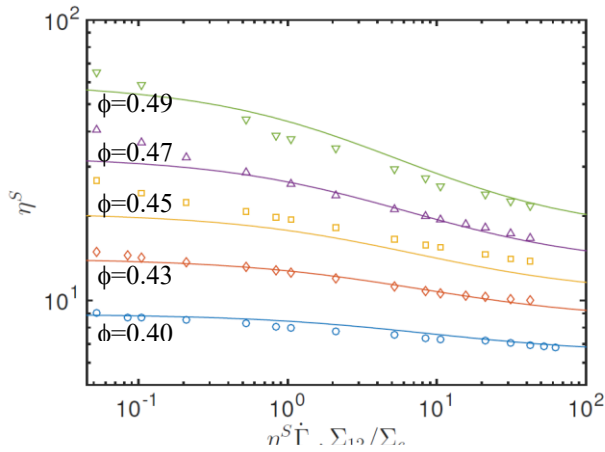


Figure 4. Viscosité relative en fonction de la contrainte de cisaillement normalisée par la contrainte caractéristique de plastification des contacts. Traits : simulations. Symboles : expériences réalisées avec des particules de polystyrène de 40 μm de diamètre, suspendues dans de l'huile silicone de viscosité 1 Pa.s.

Par ailleurs, ce traitement de la rhéofluidification permet d'introduire une échelle de contrainte associée à la force normale pour laquelle le contact devient plastique. Cette dernière observation contraste avec les tentatives encore présentes de trouver un temps caractéristique dans les suspensions pour rendre compte de la rhéofluidification. D'un point de vue pratique, l'existence d'une contrainte caractéristique (et non d'un temps) signifie que le comportement de suspensions constituées de particules identiques mais de fluides suspendants de viscosité différente auront le même comportement si la viscosité est tracée en fonction de la contrainte de cisaillement et non en fonction du taux de cisaillement. Cette dernière assertion est cependant à nuancer car il est connu que le coefficient de frottement solide dépend, en présen-

ce d'un liquide, des propriétés de mouillage solide/liquide. En effet, un accroissement de la mouillabilité s'accompagne d'une diminution du coefficient de frottement [9].

Les liens entre coefficient de frottement microscopique et rhéologie ont ensuite été vérifiés expérimentalement par Arshad et al. [10] qui ont mesuré en Microscopie à Force Atomique le coefficient de frottement entre deux particules de polystyrène de 40 μm de diamètre, immergées dans un mélange eau/polyalkylène glycol en fonction de la force normale de contact expérimentée par les deux particules (Fig. 5).

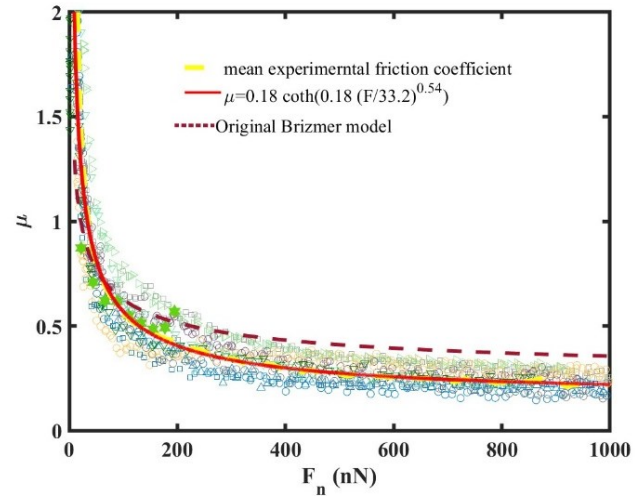


Figure 5. Variation du coefficient de frottement entre deux particules de polystyrène de 40 μm de diamètre immergées dans un mélange eau/Ucon oil.

Par ailleurs, ils ont caractérisé la variation de la viscosité avec la contrainte de cisaillement pour des suspensions composées des mêmes particules et du même fluide suspendant et ont pu relier la réponse rhéologique à la loi de contact déterminée en AFM, en utilisant l'équation (2), proposée par Lobry et al. [1]. Pour cela, il est nécessaire de connaître une relation entre la contrainte de cisaillement et la force normale de contact. Cette relation est décrite dans le modèle de Lobry et s'exprime par :

$$\sigma = \frac{1,69 F_n}{6\pi a^2} \quad (5)$$

La courbe de la Figure 6 montre la comparaison entre les résultats expérimentaux et les prédictions du modèle de Lobry et al. [1].

Les liens entre frottement et rhéologie ont été confirmés par Le et al. [11] qui ont mesuré les coefficients de frottement interparticulaire et étudié le comportement rhéologique de suspensions constituées des mêmes particules que celles d'Arshad et al.



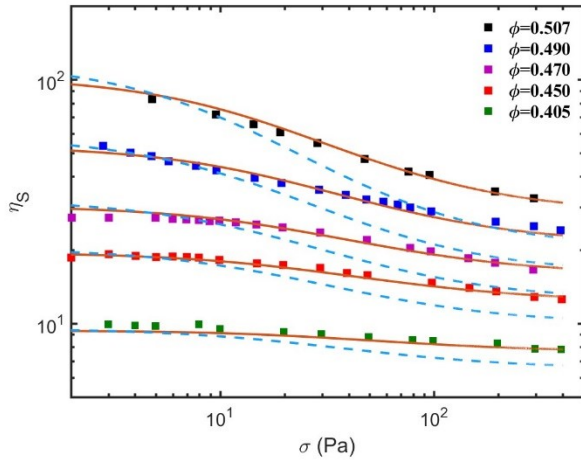


Figure 6. Variation de la viscosité relative d'une suspension de particules de polystyrène de 40 µm de diamètre (TS40 Microbeads), immergées dans un mélange eau/polyalkylène glycol. Les symboles représentent les mesures expérimentales. Les traits pointillés sont les prédictions obtenues à partir du modèle original de Lobry et al. [1] dans lequel la loi de frottement mesurée expérimentalement a été introduite dans l'équation (2). Les traits pleins correspondent au meilleur ajustement des résultats expérimentaux avec le modèle de Lobry et al. [1] dans lequel les valeurs de  $\phi_m^\infty$  et  $\phi_m^0$  sont des paramètres libres. On trouve ici  $\phi_m^\infty = 0,55$  (au lieu de 0,546) et  $\phi_m^0 = 0,65$  (au lieu de 0,70).

[10] dispersées dans différents solvants : une solution aqueuse d'iodure de sodium, de l'huile silicone et du PEG.

La conclusion de toutes ces études est que la fraction volumique de blocage d'une suspension est une fonction du coefficient de frottement solide entre particules. Cette observation permet de comprendre pourquoi, d'une suspension à l'autre,  $\phi_m$  emprunte des valeurs qui peuvent varier dans un grand intervalle, même en absence de forces adhésives entre particules. L'établissement de liens entre frottement solide et viscosité permet également de rendre compte de comportements non-newtoniens (rhéoépaississement et rhéofluidification), souvent observés dans les suspensions non-browniennes.

### 3. Rhéologie à pression particulaire imposée

L'importance du frottement interparticulaire dans les écoulements de suspensions a également été mis en exergue par les expériences développées à l'IUSTI (Marseille) et qui consistent à contrôler la pression particulaire en laissant la possibilité à la fraction volumique solide de varier. La rhéologie d'une suspension est alors caractérisée par la variation d'un coefficient de friction macroscopique  $\mu_m$  avec le nombre visqueux  $J$ , donné par l'inverse de la pression particulaire  $P^p$  normalisée par  $\eta_0 \dot{\gamma}$  :

$$J = \frac{\eta_0 \dot{\gamma}}{P^p} \quad (6)$$

$$\mu_m = \frac{\sigma}{P^p} \quad (7)$$

Pour terminer de caractériser la rhéologie, il convient également de connaître la loi  $\phi(J)$ .

Les expériences à pression imposée ont été proposées par l'équipe de l'IUSTI qui a développé une cellule de cisaillement montée sur un rhéomètre permettant de contrôler la pression granulaire tout en laissant la fraction volumique s'adapter. La suspension est cisailée dans une géométrie de Couette plan annulaire, où l'anneau supérieur rotatif est constitué d'une grille à travers laquelle le liquide suspendant peut passer, mais dont la maille est assez fine pour retenir les particules dans l'entrefer. La force normale exercée par le rhéomètre est contrôlée et cette force est transmise à la phase particulaire, permettant ainsi de contrôler la pression particulaire  $P^p$ . En revanche, la hauteur de l'entrefer  $h$  entre le plan inférieur et la grille n'est pas fixée mais varie en fonction de la vitesse angulaire du rotor et donc du taux de cisaillement. Connaissant la quantité de particules initialement introduite dans l'entrefer, on peut déduire la fraction volumique de la hauteur  $h$ . Ainsi, les lois constitutives (Eqs. (6) et (7)) peuvent être déterminées en imposant le couple et la force normale exercés sur le rotor et en mesurant sa position verticale. Les mesures effectuées par Boyer et al. [12] ont conduit les auteurs à proposer les lois constitutives suivantes :

$$\mu_m(J) = \mu_c + \frac{\mu_0 - \mu_c}{1 + J_0 / J} + J + 2,5 \phi_m J^{1/2} \quad (8)$$

$$\phi(J) = \frac{\phi_m}{1 + J^{1/2}} \quad (9)$$

où  $\mu_c$  est le coefficient de frottement quasi-statique de la suspension (quand  $J \rightarrow 0$ ) et où  $\mu_0 = 0,7$  et  $J_0 = 5 \times 10^{-3}$ . La première de ces lois est souvent utilisée dans sa forme simplifiée, valable pour les petites valeurs de  $J$  :

$$\mu_m(J) = \mu_c + A J^{1/2} \quad (10)$$

où  $\mu_c$  et  $A$  dépendent du coefficient de frottement interparticulaire  $\mu$ .

Plus tard, Etcheverry et al. [13] ont conçu une autre expérience, le capillarytron, où la suspension est cisailée entre un disque rotatif « ordinaire » et une paroi poreuse au liquide suspendant, et connectée à un réservoir de liquide. Le capillarytron peut fonctionner sous deux modes différents : soit en fixant le volume du réservoir de liquide, placé sous le plan po-

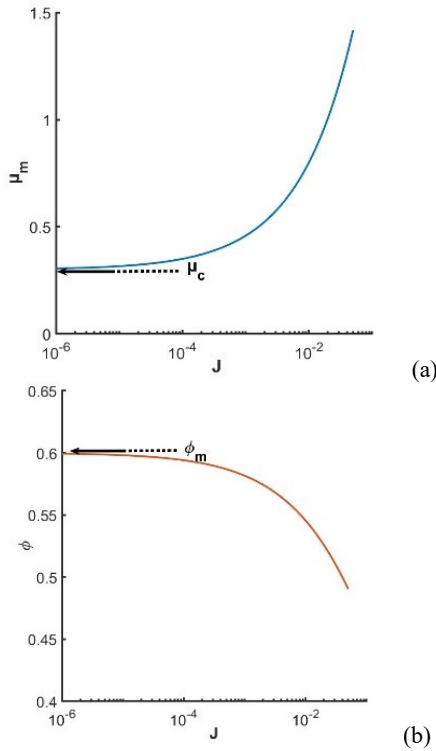


Figure 7. Variations (a) du coefficient de frottement effectif macroscopique et (b) de la fraction volumique de particules en fonction du nombre visqueux [12].

reux, soit en fixant sa pression (Fig. 8). Dans le premier cas, la fraction volumique de la suspension est fixée et, dans le second, c'est la pression du fluide suspendant qui est fixée. Travailler dans ce second mode revient à fixer la pression granulaire, donnée par la différence entre la pression atmosphérique (à la pression capillaire macroscopique près) et la pression dans le fluide suspendant qui, en régime stationnaire, est égale à la pression du liquide dans le réservoir. Ce dispositif original permet de vérifier l'équivalence des lois constitutives obtenues à pression granulaire ou à fraction volumique imposée et offre de grands intérêts pratiques. En mode « volume imposé », il permet de faire varier simplement la fraction volumique de particules dans la suspension, sans avoir à recharger le rhéomètre, ce qui constitue toujours une source d'erreur. En mode « pression imposée », la suspension peut se dilater quand elle est soumise à un cisaillement, ce qui lui évite tout blocage soudain et permet d'atteindre des valeurs de fraction volumique très proches de  $\phi_m$ . Etcheverry et al. [13] montrent, en étudiant une suspension rhéoépaississante, que  $\mu_c$  passe de typiquement 0,1 à 0,3 quand la transition d'un écoulement non frottant vers un écoulement frottant est franchie en augmentant la pression particulaire.

Des simulations numériques menées par Chévremont dans le cadre de sa thèse au Laboratoire Rhéologie et

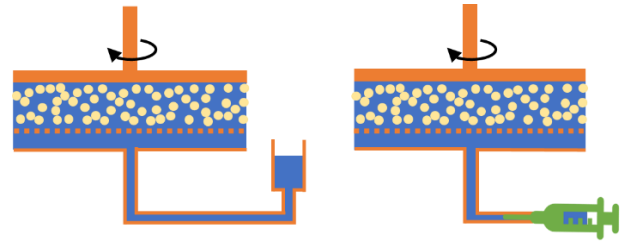


Figure 8. Principe du capillarytron développé par Etcheverry et al. [13].

Procédés de Grenoble ont montré de façon exhaustive l'influence du coefficient de frottement interparticulaire  $\mu$  sur les lois constitutives  $\mu_m(J)$  et  $\phi(J)$ . Les auteurs montrent que, globalement,  $\phi(J)/\phi_m$  est une fonction indépendante de  $\mu$  et que  $\mu_m(J)$  ne dépend de  $\mu$  que pour les plus petites valeurs de  $\mu$  (typiquement comprises entre 0 et 0,1 et pour des petits nombres visqueux ( $J < 10^{-1}$ ) [4].

#### 4. Conclusion

L'importance du frottement solide interparticulaire dans les écoulements de suspensions a été mise en évidence au cours des dix dernières années, changeant ainsi la vision que l'on avait de la rhéologie des suspensions. L'idée selon laquelle la rhéologie des suspensions était dominée par les forces hydrodynamiques entre particules a été remplacée par une vision où les particules interagissent à travers des forces de contacts directs, promues par les aspérités présentes à leur surface. La sensibilité de la fraction volumique de blocage au coefficient de frottement interparticulaire permet d'expliquer:

- la variabilité des valeurs de la fraction volumique de blocage rapportée dans la littérature ( $\phi_m \in [0,54 - 0,64]$ ) ;
- le rhéoépaississement observé dans les suspensions quand les particules interagissent via des forces répulsives ;
- la rhéofluidification souvent observée dans les suspensions non-browniennes, y compris en absence de forces adhésives entre particules.

La rhéologie à pression granulaire imposée, inspirée des lois de comportement des granulaires secs, met en exergue le rôle des forces de frottement solide, bien que la loi de comportement de  $\mu_m(J)$  soit peu sensible à la valeur du coefficient de frottement interparticulaire. Ce type de rhéométrie et la détermination de la valeur du coefficient de frottement effectif  $\mu_c = \mu_m(J \rightarrow 0)$  permettent néanmoins de discriminer sans ambiguïté une suspension non frottante ( $\mu_c \approx 0,1$ ) d'une suspension frottante ( $\mu_c \approx 0,3$ ).



## Références

- [1] Lobry, L., Lemaire, E., Blanc, F., Gallier, S., Peters, F. Shear thinning in non-Brownian suspensions explained by variable friction between particles. *J. Fluid Mech.*, 860, 682-710 (2019).
- [2] Gallier, S., Lemaire, E., Peters, F., Lobry, L. Rheology of sheared suspensions of rough frictional particles. *J. Fluid Mech.*, 757, 514-549 (2014).
- [3] Singh, A., Mari, R., Denn, M.M., Morris, J.F. A constitutive model for simple shear of dense frictional suspensions. *J. Rheol.*, 62, 457-468 (2018).
- [4] Chèvremont, W., Chareyre, B., Bodiguel, H. Quantitative study of the rheology of frictional suspensions: Influence of friction coefficient in a large range of viscous numbers. *Phys. Rev. Fluids*, 4, 064302 (2019).
- [5] Mari, R., Seto, R., Morris, J.F., Denn, M.M. Shear thickening, frictionless and frictional rheologies in non-Brownian suspensions. *J. Rheol.*, 58, 1693-1724 (2014).
- [6] Comtet, J., Chatté, G., Niguès, A., Bocquet, L., Siria, A., Colin, A. Pairwise frictional profile between particles determines discontinuous shear thickening transition in non-colloidal suspensions. *Nature Comm.*, 8, 15633 (2017).
- [7] Chatté, G., Comtet, J., Niguès, A., Bocquet, L., Siria, A., Ducouret, G., Colin, A. Shear thinning in non-Brownian suspensions. *Soft Mat.*, 14, 879-893 (2018).
- [8] Brizmer, V., Kligerman, Y., Etsion, I. Elastic-plastic spherical contact under combined normal and tangential loading in full stick. *Tribol. Lett.*, 25, 61-70 (2007).
- [9] Bongaerts, J.H.H., Fourtouni, K., Stokes, J. R. Soft-tribology: Lubrication in a compliant PDMS-PDMS contact. *Trib. Intern.*, 40, 1531-1542 (2007).
- [10] Arshad, M., Maali, A., Claudet, C., Lobry, L., Peters, F., Lemaire, E. An experimental study on the role of inter-particle friction in the shear-thinning behavior of non-Brownian suspensions. *Soft Mat.*, 17, 6088-6097 (2021).
- [11] Le, A.V.N., Izzet, A., Ovarlez, G., Colin, A. Solvents govern rheology and jamming of polymeric bead suspensions. *J. Colloid Interf. Sci.*, 629, 438-450 (2023).
- [12] Boyer, F., Guazzelli, É., Pouliquen, O. Unifying suspension and granular rheology. *Phys. Rev. Lett.*, 107, 188301 (2011).
- [13] Etcheverry, B., Forterre, Y., Metzger, B. Capillary-stress controlled rheometer reveals the dual rheology of shear-thickening suspensions. *Phys. Rev. X*, 13, 011024 (2023).

## [Abridged English version]

### Flows of Non-Brownian suspensions: the role of solid friction

We briefly discuss the importance of frictional contacts between particles in the rheology of concentrated non-Brownian suspensions. We recall some results obtained over the last ten years which show that taking into account the solid friction between particles allows us to understand why there is no universal value for the jamming fraction. We also show that variable friction, which depends on the shear stress experienced by the suspension, provides an explanation for the non-Newtonian behaviours often observed in concentrated suspensions, such as shear-thickening or shear-thinning.

# Origine duale de la viscoélasticité dans les hydrogels polymère-noir de carbone : une étude mécanique et diélectrique

G. Legrand<sup>1</sup>, S. Manneville<sup>1,2</sup>, G.H. McKinley<sup>3</sup> et T. Divoux<sup>1</sup>

<sup>1</sup> ENSL, CNRS, Laboratoire de Physique, F-69342 Lyon

<sup>2</sup> Institut Universitaire de France (IUF)

<sup>3</sup> Hatsopoulos Microfluids Laboratory, Department of Mechanical Engineering, MIT, Cambridge, Massachusetts, USA

Reçu le 4 novembre 2023 - Version finale acceptée le 8 janvier 2024

-----

**Résumé :** Les gels nanocomposites constitués de nanoparticules et de polymères permettent la conception de matériaux performants avec un large éventail d'applications dans les sciences des matériaux et les sciences biologiques. Nous nous concentrons ici sur les dispersions aqueuses de particules de suie, à savoir le noir de carbone (CB) qui est un colloïde hydrophobe, dispersé avec un sel de sodium de carboxyméthylcellulose (CMC), un additif alimentaire connu sous le nom de gomme de cellulose, qui porte des groupes hydrophobes susceptibles de se lier physiquement aux particules de CB. Dans une large gamme de concentrations en CB et en CMC, il est possible de former un gel, que nous étudions à l'aide de rhéométrie et de spectroscopie d'impédance électrochimique. Les hydrogels CB-CMC présentent deux types de comportements radicalement différents de part et d'autre d'un rapport critique  $r_c$  entre la masse de CMC et celle de CB. Pour  $r < r_c$ , c'est-à-dire pour une faible concentration de CMC, les propriétés mécaniques et électriques indiquent la formation d'un gel dont la microstructure est composée d'un réseau percolé de particules de CB décorées par la CMC. En revanche, pour  $r > r_c$ , les gels ne sont pas conducteurs, ce qui indique que les particules de CB sont dispersées dans la matrice de gomme de cellulose sous forme d'amas isolés et agissent comme réticulant physique du réseau de CMC, ce qui confère au composite sa rigidité mécanique. Nos résultats offrent une caractérisation expérimentale fine mécanique et diélectrique des dispersions CB-CMC qui sera utile pour concevoir d'autres gels colloïdes-polymères mettant en jeu des interactions hydrophobes.

**Mots-clés :** Nanocomposite, Noir de carbone, Carboxyméthylcellulose, Spectroscopie mécanique, Spectroscopie diélectrique

[Abridged English version on last page]

## 1. Introduction

Les particules de noir de carbone (CB) sont des particules de suie colloïdales, produites par la combustion incomplète de combustibles fossiles. Ces particules texturées, d'une taille typique de 500 nm, sont constituées de nanoparticules « primaires » fusionnées de façon irréversible, d'un diamètre de 20-40 nm [1]. Bon marché et produites industriellement à grande échelle, elles sont largement utilisées pour leur résistance mécanique, leur surface spécifique élevée et leurs propriétés conductrices d'électricité, même à de faibles fractions volumiques. Le CB a des applications pour les pigments pour l'encre, le renforcement mécanique dans les pneumatiques et autres produits en caoutchouc, les adjuvants conducteurs d'électricité dans le ciment, les matériaux conducteurs pour les supercondensateurs, les biocapteurs

et les électrodes pour les batteries à flux semi-solide. Beaucoup moins chères que les nanotubes de carbone ou le graphène, les particules de CB semblent prometteuses pour des applications dans le stockage de l'énergie, y compris les électrodes de flux pour lesquelles l'objectif ultime est de maximiser la conductivité, tout en minimisant la viscosité de cisaillement du matériau. Dans ce cadre, les batteries à flux basées sur une dispersion aqueuse de nanoparticules de noir de carbone ont récemment fait l'objet d'études exhaustives [2-4].

En raison de leurs propriétés hydrophobes, les particules de noir de carbone sont facilement dispersées dans des solvants aprotiques, tels que les hydrocarbures, où les particules interagissent uniquement via les forces de van der Waals [5] qui correspondent à un potentiel attractif à courte portée,

dont l'énergie d'interaction est typiquement d'environ  $30 k_B T$  dans l'huile minérale légère [6]. Les dispersions de CB s'organisent alors en un réseau percolé, même à de faibles fractions volumiques et se comportent comme des gels dont l'élasticité au repos et la réponse mécanique sont très dépendante du temps.

En revanche, les particules de CB non traitées sont difficiles à disperser dans l'eau où elles ont tendance à flocculer rapidement, avant de crêmer ou de sédimenter. Pour stabiliser les dispersions aqueuses de particules de CB, il faut maintenir les particules séparées, par répulsion électrostatique ou gêne stérique. En pratique, cet objectif est atteint de trois manières différentes : (i) l'oxydation de la surface produisant des groupes fonctionnels acides [7], (ii) la fonctionnalisation des particules de CB avec des polymères, c'est-à-dire, le greffage chimique de polymères sur leur surface ou l'encapsulation de CB par polymérisation en émulsion [8], et (iii) l'adsorption physique d'un dispersant de type polymère.

Cette dernière méthode permet d'atteindre des fractions massiques de CB dans l'eau aussi importantes que 20 % et les dispersants étudiés comprennent des polyélectrolytes [9], des tensioactifs ioniques [10] et non ioniques [11], des tensioactifs copolymères à blocs [12], ainsi que des biopolymères [2]. La grande variété de dispersants utilisés jusqu'à présent dans les dispersions de CB contraste fortement avec les connaissances limitées concernant le lien entre la microstructure et les propriétés rhéologiques des matériaux composites résultants. Parmi les questions ouvertes, il reste à comprendre les contributions respectives du CB et du dispersant aux propriétés mécaniques macroscopiques du mélange et à déterminer si les particules de CB forment un réseau percolé par elles-mêmes, ou si elles sont pontées par les chaînes polymères.

Nous réalisons ici une étude approfondie sur un dispersant polysaccharidique anionique et semi-flexible, à savoir la carboxyméthylcellulose (CMC). La CMC est un éther de cellulose soluble dans l'eau, couramment utilisé comme liant et épaississant dans les produits pharmaceutiques, cosmétiques et alimentaires, et comme agent dispersant dans les piles à flux semi-solides. La solubilité et les propriétés rhéologiques de la CMC dépendent principalement de son poids moléculaire et, dans une moindre mesure, de son degré de substitution (DS) [11]. Ce dernier est défini comme le nombre d'atomes d'hydrogène dans les groupes hydroxyles des unités de glucose remplacés par le carboxyméthyl et varie généralement entre 0,4 et 1,2 jusqu'à une valeur maximale de 3. Dans une

large gamme de concentrations, les solutions aqueuses de CMC sont des liquides viscoélastiques qui se rhéofluidifient sous l'effet du cisaillement. Au contraire, les CMC faiblement substituées, c'est-à-dire avec des valeurs de DS inférieures à environ 0,9, présentent des interactions hydrophobes qui favorisent l'association inter-chaînes en solution aqueuse, donnant lieu à des viscosités plus importantes et conduisant même à une transition sol-gel pour des concentrations de polymère suffisamment élevées [13].

Dans cette étude, nous tirons parti de ces régions hydrophobes sur les molécules de CMC pour utiliser ce polymère comme dispersant des particules de CB. En faisant varier les concentrations en CB et en CMC, nous obtenons un riche diagramme de phase, comprenant une phase « gel » que nous caractérisons par rhéométrie et spectroscopie d'impédance électrochimique. Le plan de l'article est le suivant : après avoir présenté les matériels et méthodes, nous introduisons le diagramme de phase et nous nous concentrons spécifiquement sur la phase gel. Nous discutons ensuite de l'impact de la concentration en CMC sur les propriétés élastiques de l'hydrogel, avant d'aborder le rôle de la concentration en CB. Nos résultats nous permettent d'identifier deux types d'hydrogels différents, dont les microstructures sont esquissées et discutées en détail avant de conclure.

## 2. Matériels et méthodes

Les échantillons sont préparés en dispersant d'abord la carboxyméthylcellulose sodique (Sigma Aldrich,  $M_w = 250 \text{ kg.mol}^{-1}$  et  $DS = 0,9$ ) dans de l'eau désionisée. Des solutions mères jusqu'à 5 % en masse sont préparées et agitées à température ambiante pendant 48 h jusqu'à ce qu'elles soient homogènes, avant d'ajouter les particules de CB (VXC72R, Cabot). Les échantillons sont placés dans une cuve à ultrasons pour deux cycles de 90 min, séparés par une période de 24 h sous agitation mécanique. Les échantillons sont finalement laissés au repos pendant 24 h avant d'être testés. La solution de CMC est considérée comme le solvant, tandis que les particules de CB constituent la phase dispersée ; nous définissons donc la concentration de la CMC selon la relation  $c_{CMC} = m_{CMC} / (m_{CMC} + m_{eau})$  et la fraction massique de CB selon  $x_{CB} = m_{CB} / (m_{CB} + m_{CMC} + m_{eau})$ , où  $m_{CB}$ ,  $m_{CMC}$  et  $m_{eau}$  sont respectivement la masse de CB, de CMC et d'eau dans l'échantillon.

Les mesures rhéologiques sont effectuées à l'aide d'un rhéomètre à contrainte imposée (MCR 302, Anton Paar) équipé d'une géométrie cône-plan (angle  $2^\circ$ , rayon 20 mm). Pour les échantillons très mous,

avec des modules élastiques inférieurs à 10 Pa, nous utilisons une géométrie cône-plan de plus grand diamètre (angle 2°, rayon 25 mm) afin d'étendre la gamme de mesure, tandis que, pour les échantillons les plus rigides avec des modules élastiques supérieurs à 10 kPa, nous utilisons une géométrie plan-plan (entrefer 1 mm, rayon 20 mm) afin d'éviter l'expulsion de l'échantillon. Pour toutes les géométries utilisées, le stator est lisse et le rotor est sablé.

Enfin, pour garantir un état initial reproductible après l'étape de chargement dans la cellule de cisaillement du rhéomètre, chaque échantillon est soumis à un rajeunissement par cisaillement à  $\dot{\gamma} = 500 \text{ s}^{-1}$  (ou  $\dot{\gamma} = 50 \text{ s}^{-1}$  pour les échantillons dont le module d'élasticité est supérieur à 10 kPa), avant d'être laissé au repos pendant 1200 s, au cours desquelles nous mesurons les propriétés viscoélastiques linéaires par un cisaillement oscillant de faible amplitude ( $\gamma_0 = 0,03\text{-}0,3 \%$  et  $f = 1 \text{ Hz}$ ). Le spectre viscoélastique est ensuite mesuré. Une trappe à solvant a été utilisée pour limiter le séchage de l'échantillon pendant l'expérience.

Les mesures électriques sont effectuées en mode AC avec une tension d'amplitude de 10 mV, dans une cellule cylindrique en téflon (longueur d'environ 1 mm et section d'environ  $0,5 \text{ cm}^2$ ). Les faces internes sont en platine et servent d'électrodes connectées à un analyseur d'impédance multifréquence (Potentiostat SP-300, Biologic). Une rampe de fréquence décroissante permet de déterminer la dépendance en fréquence de l'impédance de l'échantillon  $Z^*(f) = Z' - i Z''$ , dont les parties réelle et imaginaire, respectivement  $Z'$  et  $Z''$ , sont représentées sur la Figure 1 pour un échantillon contenant  $c_{\text{CMC}} = 0,15 \%$  et  $x_{\text{CB}} = 8 \%$  en masse. La résistance  $Z'$  présente une forme en marche d'escalier décroissante, tandis que la réactance  $Z''$  présente une courbe en forme de cloche. Cette cloche présente deux jambes en loi puissance, caractérisées par un unique exposant (au signe près) non entier de part et d'autre de son maximum. Cet exposant non entier est bien décrit par un élément de phase constante (CPE) [14], caractérisé par un exposant sans dimension  $n$  et un paramètre  $Q$  (dimension  $\Omega^{-1} \cdot \text{s}^n$ ) dont l'impédance complexe s'écrit :

$$Z_{\text{CPE}}^*(f) = \frac{1}{Q(2i\pi f)^n} \quad (1)$$

et dont la représentation dans un diagramme de Nyquist ( $Z''$  vs.  $Z'$ ) donne une droite de phase constante.

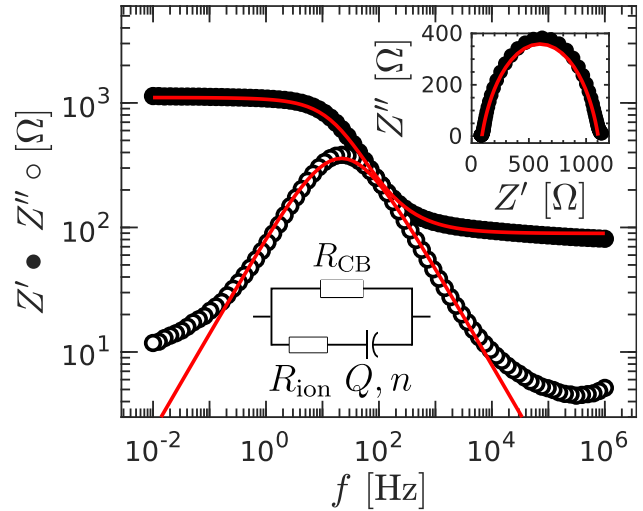


Figure 1. Dépendance en fréquence de la résistance  $Z'$  (ronds pleins) et de la réactance  $Z''$  (ronds vides) d'une dispersion CMC-CB. Insert : Diagramme de Nyquist  $Z''$  vs.  $Z'$  pour les mêmes données. La mesure est réalisée en mode AC en diminuant la fréquence de  $f = 1 \text{ MHz}$  à  $10 \text{ mHz}$  avec une tension d'amplitude 10mV. Chaque point est moyenné sur deux cycles. Les courbes continues dans le graphique principal et dans l'encadré montrent le meilleur ajustement des données pour  $Z'$  et  $Z''$  simultanément par l'équation (2), ce qui correspond au circuit électrique représenté dans le graphique principal avec  $R_{\text{ion}} = 97 \Omega$ ,  $R_{\text{CB}} = 1,1 \text{ k}\Omega$ ,  $n = 0,78$  et  $Q = 1,8 \times 10^{-5} \Omega^{-1} \cdot \text{s}^n$ . Données obtenues sur un échantillon de composition  $c_{\text{CMC}} = 0,15 \%$  et  $x_{\text{CB}} = 8 \%$ .

L'élément CPE est une généralisation du condensateur classique ; en effet, pour  $n = 1$ , on retrouve le cas d'un condensateur ( $Q$  est alors la capacité) et, pour  $n = 0$ , on retrouve le cas d'une résistance ( $Q$  est alors la conductance). Pour  $n$  compris entre 0 et 1, le CPE correspond à un élément dont le comportement est intermédiaire entre celui d'une résistance et celui d'un condensateur. Les CPE ont été introduits pour la première fois dans le contexte des suspensions de particules pour modéliser l'interface électrode-électrolyte comme un condensateur imparfait. En effet, pour  $n < 1$ , la partie réelle de  $Z_{\text{CPE}}^*$  est non nulle, ce qui induit des pertes énergétiques et témoigne du caractère imparfait du condensateur.

La cellule électrique dans laquelle le gel est introduit ne se réduit pas à ce seul CPE. En effet, le courant a plusieurs manières de circuler dans cette cellule : soit via le réseau percolé de particules de CB, chemin purement résistif modélisé par la résistance  $R_{\text{CB}}$ , soit par accumulation de charges aux interfaces, modélisée par un condensateur imparfait (le CPE), en série avec une résistance  $R_{\text{ion}}$  qui tient compte du mouvement des ions en solution. Les deux chemins sont

associés en parallèle pour donner le schéma équivalent représenté dans la Figure 1. Dans ce contexte, l'impédance complexe totale de la cellule s'écrit de la manière suivante :

$$Z^*(f) = R_{CB} \frac{1 + R_{ion} Q (2i\pi f)^n}{1 + (R_{CB} + R_{ion}) Q (2i\pi f)^n} \quad (2)$$

Ce modèle est classiquement rapporté dans la littérature pour décrire la réponse électrique des dispersions de CB ou de nanotubes de carbone [15]. Bien qu'une telle modélisation ne parvienne pas à décrire la dépendance de  $Z''(f)$  aux très basses et très hautes fréquences, potentiellement en raison d'une éventuelle inductance parasite, elle rend très bien compte de  $Z'(f)$  sur huit ordres de grandeur en fréquence. La représentation de Nyquist en insert montre elle aussi un très bon accord entre le modèle et l'expérience sur la plage de fréquence sondée. Cette modélisation permet d'extraire des spectres quatre paramètres :  $R_{CB}$ ,  $R_{ion}$ ,  $Q$  et  $n$ . Les deux résistances peuvent être converties en conductivités électriques, respectivement  $\sigma_{CB} = k/R_{CB}$  et  $\sigma_{ion} = k/R_{ion}$ , avec  $k$  la constante de cellule déterminée par des mesures indépendantes sur des solutions de KCl de différentes concentrations (ici  $k = 0,37 \pm 0,01 \text{ cm}^{-1}$ ). Les paramètres  $Q$  et  $n$  sont faiblement sensibles à la concentration en CB et CMC, et leurs valeurs typiques sont  $Q \approx 17 \times 10^{-6} \Omega^{-1} \cdot s^n$  et  $n \approx 0,75$ . Dans le reste du texte, nous nous concentrons sur  $\sigma_{CB}$ , qui renseigne sur l'existence éventuelle d'un réseau percolé de particules de CB dans l'échantillon et qui donne donc un aperçu de la microstructure des dispersions CB-CMC.

### 3. Résultats et discussions

#### 3.1 Diagramme de phase

Nous discutons d'abord qualitativement du résultat de la dispersion de nanoparticules de noir de carbone (CB) dans une solution de carboxyméthylcellulose (CMC). En pratique, nous observons quatre phases différentes qui sont résumées dans le diagramme de phase présenté dans la Figure 2. Nous soulignons qu'un tel diagramme de phase du mélange polymère/carbone est un diagramme d'état *hors-équilibre*, dont les limites dépendent des détails de la préparation de l'échantillon. Pour une faible concentration de CB et de CMC, la dispersion aqueuse est instable et les particules de CB sédimentent en l'espace d'environ 20 min (Fig. 2b). L'augmentation de la concentration en CMC au-delà d'environ 0,01 % permet de stabili-

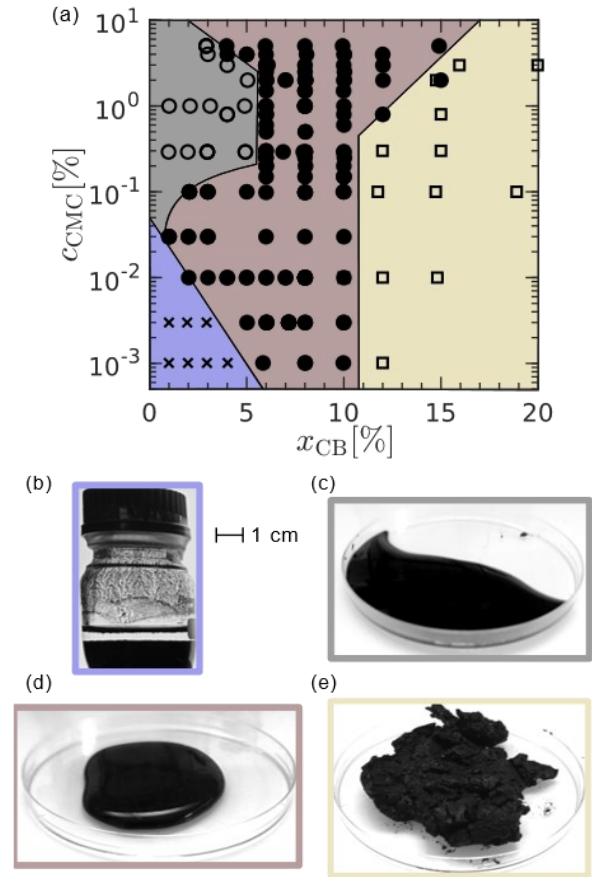


Figure 2. (a) Diagramme de phase des dispersions aqueuses CMC-CB en fonction des concentrations massiques de CB  $x_{CB}$  et de CMC  $c_{CMC}$ . Images de (b) la phase démixée [région bleue et symboles  $\times$  dans (a)], (c) la phase liquide viscoélastique [région grise et symboles  $\circ$  dans (a)], (d) la phase solide viscoélastique [région marron et symboles  $\bullet$  dans (a)], (e) la phase pâteuse fragile [région jaune et symboles  $\square$  dans (a)].

ser les particules de CB, produisant un liquide viscoélastique stable pendant des semaines (Fig. 2c). D'autre part, l'augmentation de la fraction en particules de CB confère aux échantillons un comportement de type solide viscoélastique (Fig. 2d). Nous montrerons par la suite qu'il s'agit d'un gel (présence d'un réseau percolé). Enfin, pour une concentration en CB supérieure à environ 10 %, l'échantillon se comporte comme une pâte élastique, avec un comportement fragile au toucher (Fig. 2e).

Dans ce travail, nous nous concentrons sur la phase gel, qui est observée dans toute la gamme des concentrations de CMC étudiées et pour des fractions en CB comprises entre quelques % et environ 15 %. Afin de quantifier les propriétés rhéologiques du gel, nous mesurons ses propriétés viscoélastiques linéaires par un cisaillement oscillatoire de faible amplitude, comme détaillé ci-dessus. Le rapport entre le module visqueux et le module élastique, c'est-à-dire  $G''/G' = \tan \delta$ , mesuré à  $\omega = 2\pi \text{ rad.s}^{-1}$ , également

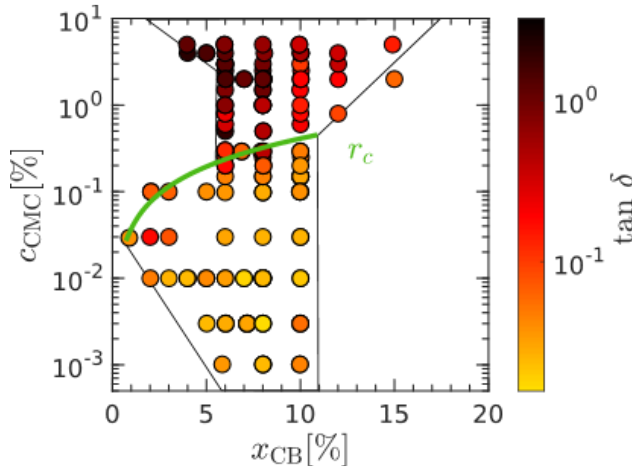


Figure 3. Région hydrogel du diagramme de phase des dispersions aqueuses CMC-CB en fonction de la fraction massique en CB  $x_{CB}$  et de la fraction massique en CMC  $c_{CMC}$ . La couleur code le facteur de perte  $\tan \delta = G''/G'$  de la phase gel mesuré par un cisaillement oscillant de faible amplitude à  $\omega = 2\pi \text{ rad.s}^{-1}$ . La courbe verte correspond à  $r = r_c$  et sépare deux régions dans la phase gel avec des microstructures différentes.

connu sous le nom de facteur de perte, est présenté dans la Figure 3. Un tel diagramme de phase, construit à partir du facteur de perte, met en évidence deux régions différentes qui correspondent à des échantillons qui diffèrent principalement par leur concentration en CMC. Les échantillons ayant une concentration de CMC plus faible présentent une dissipation visqueuse relativement moins importante ( $\tan \delta < 0,1$ ) que les échantillons ayant la concentration de CMC la plus élevée ( $\tan \delta > 0,1$ ). Cette observation suggère que les hydrogels de CB-CMC se présentent sous deux formes différentes, en fonction de la concentration en polymère. Nous allons quantifier ces résultats en étudiant les propriétés viscoélastiques et électriques des échantillons en fonction des concentrations en CMC et en CB.

### 3.2 Impact de la concentration en CMC sur les propriétés élastiques du gel

Dans cette section, nous discutons d'abord l'impact de la concentration de CMC à concentration fixée en CB, ce qui correspond à une coupe verticale dans le diagramme de phase présenté sur la Figure 2a. La dépendance de  $G'$  avec la concentration de CMC est illustrée dans la Figure 4a, en fonction du rapport de masse  $r = m_{CMC} / m_{CB}$ , qui représente le nombre effectif de molécules de CMC par particule de CB. Aux faibles concentrations de CMC, nous observons que le module élastique  $G'$  est constant,  $G' = G'_p$ , où  $G'_p$  est estimé comme la valeur moyenne de  $G'$  pour  $r < 0,01$ , indépendamment de  $r$  sur environ deux décades de concentration de CMC jusqu'à  $r \approx 0,01$ . Pour

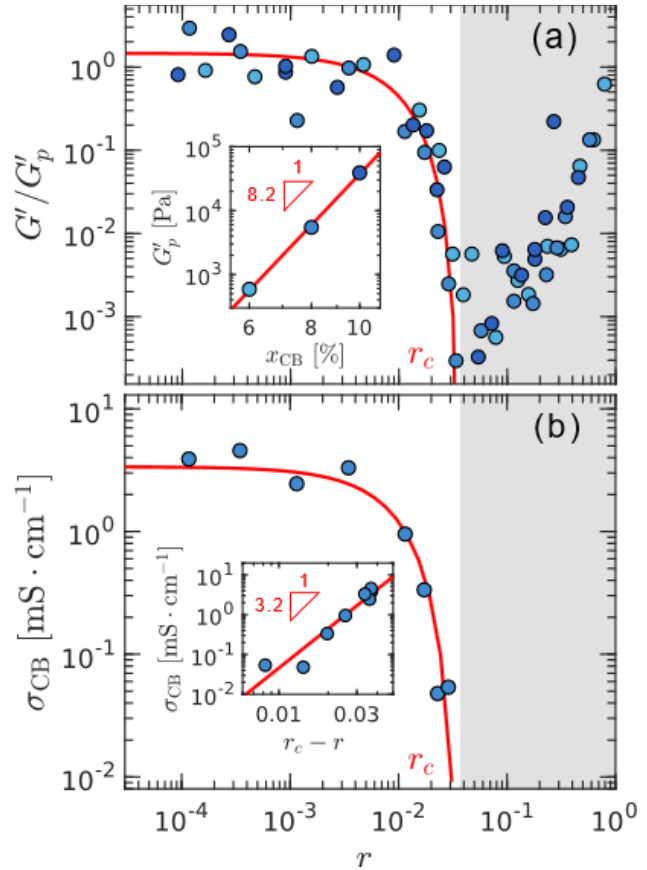


Figure 4. Preuve d'une transition entre deux régimes rhéologiques et électriques. (a) Module élastique normalisé  $G'/G'_p$  mesuré à  $\omega = 2\pi \text{ rad.s}^{-1}$  en fonction du rapport de masse  $r = m_{CMC} / m_{CB}$ . Chaque point a été mesuré 1200 s après une étape de rajeunissement par cisaillement. La couleur indique la concentration en CB,  $x_{CB}$  (6, 8 ou 10 %), les couleurs plus sombres correspondant aux concentrations plus élevées. Le module élastique plateau  $G'_p$  est défini comme la valeur moyenne de  $G'$  pour  $r < 0,01$ . La courbe est le meilleur ajustement en loi puissance de  $G'/G'_p$  en fonction de  $r_c - r$  avec  $r_c = 0,037$ , ce qui donne un exposant de  $3,8 \pm 0,5$ . Insert :  $G'_p$  vs.  $x_{CB}$ . La ligne est le meilleur ajustement en loi puissance des données, donnant un exposant de  $8,2 \pm 0,6$ . (b) Conductivité électrique  $\sigma_{CB}$  des dispersions de CB-CMC en fonction du rapport de masse  $r$ , avec  $x_{CB} = 8 \%$  en masse. Insert : la courbe est le meilleur ajustement en loi puissance de  $\sigma_{CB}$  en fonction de  $r_c - r$  avec  $r_c = 0,037$ , ce qui donne un exposant de  $3,2 \pm 0,8$ . Dans les deux graphes, la zone grisée correspond au régime non conducteur où  $r > r_c$ .

$r > 0,01$  le module élastique chute brusquement d'environ trois ordres de grandeur quand la concentration de CMC augmente dans une gamme étroite de valeurs de  $r$ , atteignant une valeur minimale en  $r = r_c \approx 0,037$ . Enfin, pour  $r > r_c$ , l'augmentation de la concentration de la CMC se traduit par une augmentation de  $G'$ , qui croît approximativement comme une loi puissance de  $r$ . Cette évolution de  $G'$  sur toute la gamme de  $r$  est robuste, comme le montrent les



données rapportées dans la Figure 4 pour trois concentrations différentes en CB, à savoir  $x_{CB} = 6, 8$  et  $10\%$ .

Ces observations confirment sans ambiguïté les tendances déterminées grâce au facteur de perte et montrent que les propriétés élastiques linéaires des hydrogels CMC-CB ont deux origines distinctes en fonction de la fraction relative en CB et CMC. Pour  $r < r_c$ , les propriétés élastiques du gel sont fixées par la quantité de particules de CB (voir insert dans la Figure 4a) et indépendantes de la concentration en CMC, alors que, pour  $r > r_c$ , le module d'élasticité est une fonction croissante de la concentration en CMC, dépendant peu de la fraction en CB dans la gamme de concentrations explorée ici. De plus, ces résultats suggèrent que la microstructure du gel est radicalement différente de chaque côté de  $r_c$ . Pour mieux comprendre la microstructure de l'hydrogel, nous nous appuyons sur le fait que les particules de CB sont conductrices.

Nous avons effectué des mesures électriques en courant alternatif sur une série de gels à concentration fixée en CB ( $x_{CB} = 8\%$ ) et sur une large gamme de concentrations en CMC. Pour chaque gel, nous déterminons sa conductivité électrique  $\sigma_{CB}$ , associée à l'éventuel réseau percolé de particules de CB.

Les données sont reportées dans la Figure 4b. Nous observons que la conductivité électrique présente une dépendance en la concentration de CMC similaire à celle du module élastique. Pour  $r < r_c$ , la conductivité électrique est élevée, c'est-à-dire  $\sigma_{CB} \approx 10 \text{ mS.cm}^{-1}$ , indépendamment de la concentration de CMC, alors que, pour  $r$  approchant  $r_c$  et au-delà, la conductivité électrique chute de trois ordres de grandeur jusqu'à une valeur négligeable, suivant une loi puissance en  $r_c - r$ , avec un exposant de 4,6 (voir insert dans la Figure 4b).

En attribuant le plateau résistif à basse fréquence à la conduction électronique comme le suppose le modèle décrit par l'équation (2), ces résultats suggèrent que les particules de CB forment un réseau percolé pour  $r < r_c$ , transformant l'échantillon en un matériau électriquement conducteur. En revanche, la conductivité électrique négligeable ( $\sigma_{CB} < 10^{-3} \text{ mS.cm}^{-1}$ ) observée pour  $r > r_c$  indique une microstructure dans laquelle les particules CB sont isolées sous forme de particules individuelles (symbolisés par les cercles pointillés dans la Figure 5) ou d'agrégats de ces particules. Nous pouvons également conclure que ces particules ou agrégats isolés servent de réticulant physique, qui confère des propriétés de type solide mou à la matrice de CMC, car les dispersions CMC seules se comportent comme des liquides viscoélasti-

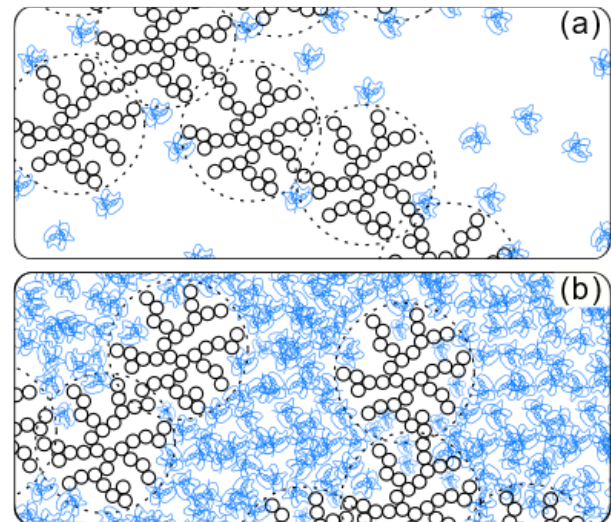


Figure 5. Schéma de la microstructure des hydrogels CMC-CB dans (a) le régime dominé par les colloïdes ( $r < r_c$ ) et (b) le régime dominé par les polymères ( $r > r_c$ ). Les cercles pleins noirs représentent les nodules de CB primaires, qui forment les particules de CB insécables identifiées individuellement par des cercles en pointillés, ces derniers pouvant s'adsorber pour former des agrégats, tandis que les pelotes bleues représentent les macromolécules de CMC.

ques, quelle que soit la concentration de la CMC. Ces deux microstructures différentes sont esquissées dans la Figure 5. Enfin, notons que la transition d'un réseau de gel dans lequel l'élasticité est déterminée par la particule de CB seule à un réseau de gel dans lequel l'élasticité résulte du réseau de polymère physiquement réticulé par les particules de CB se produit dans une gamme étroite de valeurs de  $r$ . La valeur  $r_c \approx 0,037$  correspond à la quantité critique de polymère nécessaire pour décorer toutes les particules de CB, de sorte que l'ajout supplémentaire de CMC ne fait que viscosifier le solvant. Dans ce cadre, l'évolution de la microstructure de l'échantillon de  $r < r_c$  à  $r > r_c$  s'apparente à une transition de dépercolation, comme déjà rapporté dans les nanocomposites silice-styrène-butadiène [16].

Après avoir identifié deux microstructures différentes de part et d'autre de  $r_c$ , nous déterminons maintenant en détail leurs propriétés viscoélastiques respectives, à savoir leur spectre viscoélastique linéaire et l'impact de la concentration en CB et leur différence de comportement dans le régime non-linéaire.

### 3.3 Régime dominé par les polymères ( $r > r_c$ )

Nous présentons tout d'abord les propriétés des gels obtenus pour  $r > r_c$ , dont la microstructure est une matrice viscoélastique de CMC, physiquement réticulée par des particules de CB dispersées individuellement ou présentes sous forme d'agrégats (Fig. 5b).

Nous caractérisons les propriétés viscoélastiques du gel en déterminant son spectre viscoélastique sur trois décades de fréquences. Les Figures 6a, 6b et 6c montrent le spectre viscoélastique pour  $x_{CB} = 6, 8$  ou  $10\%$ , à une concentration fixe de CMC,  $c_{CMC} = 2\%$ . Ces trois spectres viscoélastiques présentent tous un module au plateau fini dans la limite à basse fréquence, ce qui confirme que ces mélanges se comportent comme des solides mous au repos. De plus, pour ces trois spectres,  $G''$  affiche une dépendance en loi puissance avec la fréquence, au moins sur deux décades. Ces deux comportements sont bien capturés par un modèle *fractionnaire* de Kelvin-Voigt, qui consiste en un ressort de raideur  $G_0$  en parallèle avec un élément fractionnaire (ou « spring-pot » en anglais) [17], caractérisé par une quasi-propriété  $\mathbb{V}$  (dimension  $\text{Pa.s}^\alpha$ ) et un exposant  $\alpha$  ( $0 < \alpha < 1$ ) (voir l'encart dans la Figure 6a pour un schéma du modèle mécanique). Un tel élément fractionnaire, qui a été introduit pour la première fois par Scott-Blair et Burnett [18] pour décrire le spectre de loi puissance des gels de protéines, joue le même rôle que l'élément CPE utilisé pour décrire les spectres d'impédance et donne lieu à une phase mécanique constante avec  $\tan \delta = \alpha \pi/2$ . Le modèle fractionnaire de Kelvin-Voigt conduit au module complexe suivant :

$$G^* = G' + iG'' = G_0 + \mathbb{V}(i\omega)^\alpha \quad (3)$$

dont les parties réelles et imaginaires correspondent aux ajustements rouges de la Figure 6, déterminés conjointement. Cette forme fonctionnelle ne repose que sur deux paramètres dimensionnels, à savoir le module d'élasticité  $G_0$  et la fréquence caractéristique définie comme  $\omega_0 = (G_0 / \mathbb{V})^{1/\alpha}$ . Il est remarquable que tous les spectres obtenus en faisant varier la concentration en carbone entre 6 et 15 % à  $c_{CMC} = 2\%$  fixe puissent être décrits en faisant varier  $G_0$  et  $\mathbb{V}$ , tout en fixant  $\alpha = 2/3$ . A noter que l'augmentation du module limite basse fréquence (Fig. 6c) est liée au vieillissement du gel.

Une telle description nous permet de proposer une courbe maîtresse universelle pour le spectre viscoélastique obtenu à différentes concentrations en CB, en utilisant l'ensemble suivant de coordonnées normalisées :  $\tilde{G}' = G'/G_0$ ,  $\tilde{G}'' = G''/G_0$ , et  $\tilde{\omega} = \omega/\omega_0$  (Fig. 6d). Cette courbe maîtresse est, à son tour, bien décrite sur huit ordres de grandeur de fréquence réduite par le modèle fractionnaire de Kelvin-Voigt, représenté par des courbes sur la Figure 6d. La dépendance en loi puissance  $\tilde{G}'$  et  $\tilde{G}''$  avec un exposant  $2/3$  dans la limite des hautes fré-

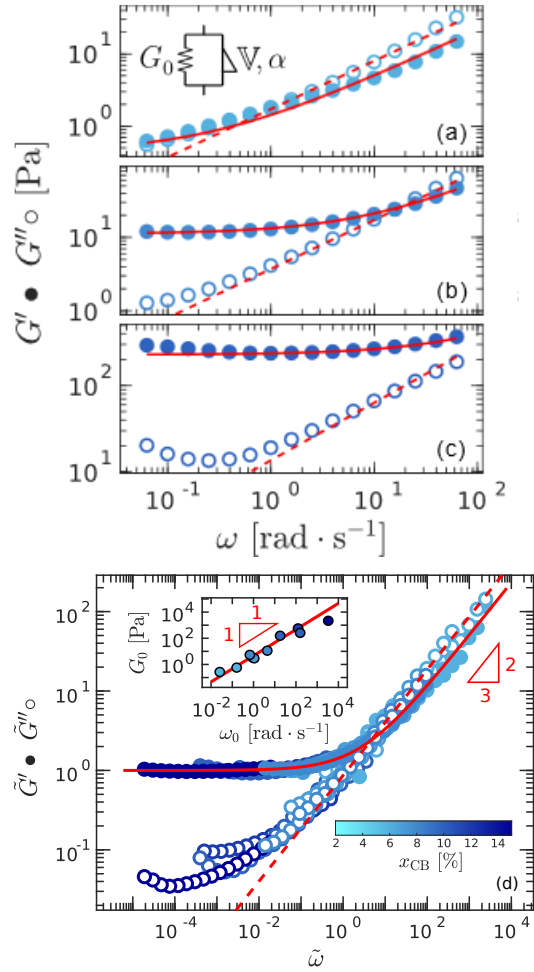


Figure 6. Spectres viscoélastiques dans le régime dominé par les polymères. Dépendance en fréquence des modules élastiques et visqueux,  $G'$  et  $G''$ , des dispersions CMC-CB avec trois concentrations différentes en CB :

(a)  $x_{CB} = 6$ , (b)  $x_{CB} = 8$  et (c)  $x_{CB} = 10\%$ , avec  $c_{CMC} = 2\%$ . Les courbes sont les meilleurs ajustements des données par un modèle de Kelvin-Voigt fractionnaire (KVF), qui est schématisé en (a). (d) Courbe maîtresse pour la dépendance en fréquence des modules viscoélastiques des dispersions CB-CMC, obtenue en normalisant à la fois les modules et la fréquence :  $\tilde{G}' = G'/G_0$ ,  $\tilde{G}'' = G''/G_0$ , et  $\tilde{\omega} = \omega/\omega_0$ , avec  $\omega_0 = (G_0/\mathbb{V})^{1/\alpha}$  pour différentes concentrations en CB allant de 6 % à 15 %, avec  $c_{CMC} = 2\%$ . Les courbes correspondent au modèle KVF normalisé  $\tilde{G}^* = 1 + (i\omega/\omega_0)^\alpha$  avec  $\alpha = 2/3$ . Insert :  $G_0$  en fonction de  $\omega_0$  ; la ligne continue est le meilleur ajustement des données.

quences est en accord remarquable avec la valeur calculée par Zimm [19] pour les suspensions de polymères denses et les solides polymères, en tenant compte du mouvement brownien et des interactions hydrodynamiques. Cette observation suggère fortement que les particules de CB contribuent principalement à la partie basse fréquence ( $\tilde{\omega} \ll 1$ ) du spectre viscoélastique, alors que le réseau enchevêtré de la CMC domine la réponse à haute fréquence ( $\tilde{\omega} \gg$



1). Ce résultat, ainsi que le fait que les hydrogels CB-CMC ne sont pas électriquement conducteurs pour  $r > r_c$ , fournissent une preuve forte que, dans le régime  $r > r_c$ , la microstructure du gel consiste en une matrice viscoélastique CMC dans laquelle les particules de CB sont dispersées sans former de réseau percolé, tout en servant de réticulant.

Le modèle ne prédit pas fidèlement la valeur de  $\tilde{G}''$  pour les basses fréquences réduites ( $\tilde{\omega} \lesssim 1$ ). Il pourrait s'agir d'un artefact de mesure dû au facteur de perte faible ( $\tan \delta > 0,1$ ) ou d'une signature du vieillissement des gels. Cela pourrait aussi être lié au temps de contact fini entre le CB et la CMC, induisant des réarrangements à temps long.

### 3.4 Régime dominé par les colloïdes ( $r < r_c$ )

Considérons maintenant le cas ( $r < r_c$ ) où la microstructure de l'hydrogel CMC-CB est formée par un réseau percolé de particules de CB décorées par des polymères CMC (Fig. 5a). Le spectre viscoélastique de deux gels représentatifs avec  $c_{\text{CMC}} = 0,01\%$  et  $x_{\text{CB}} = 6$  et  $8\%$ , respectivement, est illustré sur les Figures 7a et 7b. Pour les deux gels,  $G'$  est simplement indépendant de la fréquence, tandis que  $G''$  diminue pour des fréquences croissantes et montre un aplatissement ou même une légère augmentation dans la limite des hautes fréquences (Fig. 7a), ce qui est la signature de la viscosité du solvant et du mouvement brownien des particules de CB. Un tel spectre de fréquence montre que les hydrogels de CB-CMC présentent un comportement vitreux pour  $r < r_c$ , similaire à celui rapporté pour les verres de particules molles ou les gels colloïdaux. Par conséquent, nous avons ajusté le spectre viscoélastique rapporté dans les Figures 7a et 7b, en utilisant une version modifiée du modèle Soft Glassy Rheology (SGR) [20, 21], qui est connu pour capturer un tel comportement et présente l'expression suivante :

$$G' = \mathcal{G}_0 \left[ 1 - (\omega\tau)^{x-1} \right] + c\omega^{1/2} \quad (4)$$

$$G'' = \mathcal{G}_0 (\omega\tau)^{x-1} + c\omega^{1/2} + \eta_\infty \omega \quad (5)$$

où  $x$  correspond à une température effective,  $\tau$  désigne l'âge effectif de l'échantillon et les termes  $c\omega^{1/2}$  et  $\eta_\infty \omega$  rendent compte respectivement du mouvement brownien et de la contribution visqueuse du solvant [22]. Les données sont ajustées à l'aide des équations (4) et (5) avec  $\mathcal{G}_0$ ,  $x$  et  $c$  comme paramètres libres. Le paramètre  $\tau = 1200$  s est le temps écoulé depuis la fin de l'étape de rajeunissement et  $\eta_\infty = 2 \times 10^{-3}$  Pa.s est la viscosité de la solution CMC à  $c_{\text{CMC}} = 0,01\%$  mesurée indépendamment avec un viscosimètre de

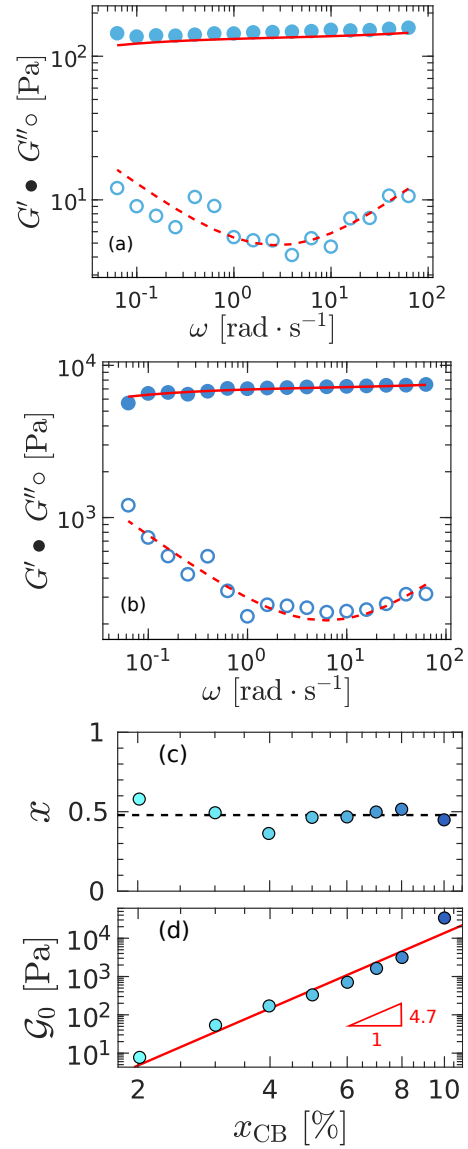


Figure 7. Spectre viscoélastique dans le régime dominé par les colloïdes. Dépendance en fréquence des modules élastiques et visqueux,  $G'$  et  $G''$ , des hydrogels de CB-CMC pour deux concentrations différentes en CB : (a)  $x_{\text{CB}} = 6\%$  et (b)  $x_{\text{CB}} = 8\%$ , avec  $c_{\text{CMC}} = 0,01\%$ . Les courbes sont les meilleurs ajustements des données à un modèle SGR modifié avec  $\tau = 1200$  s,  $x = 0,50$  et  $c = 1,4 \text{ Pa} \cdot \text{s}^{1/2}$  en (a),  $\tau = 1200$  s,  $x = 0,53$  et  $c = 41 \text{ Pa} \cdot \text{s}^{1/2}$  en (b). (c) Paramètre d'ajustement  $x$ , qui est constant ( $x = 0,5 \pm 0,1$ ) quelle que soit la concentration en CB, comme le montre la ligne en pointillés. (d) Paramètre d'ajustement  $\mathcal{G}_0$  qui augmente comme une loi puissance de  $x_{\text{CB}}$  avec un exposant de  $4,7 \pm 0,7$ .

Ubbelholde. L'ajustement de nos données expérimentales pour des échantillons préparés avec une fraction en CB comprise entre 2 et 12 % donne une température effective constante,  $x \approx 0,5 < 1$  (Fig. 7c), qui est compatible avec un fluide à seuil [20, 21], et un module de référence  $\mathcal{G}_0$  qui croît comme une loi puissance de la fraction pondérale de CB, avec un exposant de 4,7 (Fig. 7d). Premièrement, cette der-

nière valeur est beaucoup plus grande que 1,8, ce qui nous permet d'exclure une microstructure impliquant des nanoparticules liées à des polymères [23]. Deuxièmement, l'exposant 4,7 est cohérent avec celui rapporté pour les gels de CB dans les solvants aprotiques, par exemple les huiles minérales, dans lesquels l'élasticité provient également d'un réseau percolé de particules de CB [24], ainsi que dans les gels de déplétion [25]. Il est à noter que le paramètre brownien  $c$  varie comme une loi puissance avec  $x_{CB}$ .

### 3.5 Comparaison dans le régime non-linéaire

Nous discutons enfin de la manière dont les hydrogels de CB-CMC sont fluidifiés sous application d'une déformation oscillante d'amplitude variable, sortant du régime linéaire. La Figure 8 montre la dépendance du module complexe  $|G^*| = \sqrt{G'^2 + G''^2}$  (normalisé par sa valeur dans le domaine linéaire  $G_{lin}$ ) avec l'amplitude croissante  $\gamma$  des oscillations à  $\omega = 2\pi \text{ rad.s}^{-1}$  pour deux échantillons représentatifs des régimes  $r < r_c$  et  $r > r_c$ , qui témoignent de deux comportements très distincts.

Dans le régime colloïdal ( $r < r_c$ ), on observe que le gel sort du domaine linéaire autour d'une amplitude  $\gamma_{r < r_c}^{NL} \approx 0,1 \%$ , ce qui est l'ordre de grandeur typique obtenu pour des gels colloïdaux, notamment pour le noir de carbone en solvant organique [26]. Quand l'amplitude devient plus grande que 0,1 %, le cisaillement déforme la microstructure du gel, ce qui se traduit ici par une chute continue du module complexe.

Dans le régime polymère ( $r > r_c$ ), le domaine linéaire s'étend sur une plus grande gamme de déformations, jusqu'à une amplitude  $\gamma_{r > r_c}^{NL} \approx 5 \%$ . Le scénario de rupture dans ce régime est aussi différent de celui du régime colloïdal. En effet, on observe deux étapes dans la chute du module complexe quand l'amplitude augmente. Ces deux étapes pourraient être la signature de deux microstructures qui se cassent successivement en augmentant la déformation, faisant alors intervenir une deuxième amplitude caractéristique  $\gamma_{r > r_c}^{crit} \approx 200 \%$ . Ces deux amplitudes étant très différentes, elles témoignent d'une séparation des échelles dans la microstructure des gels dans le régime polymère. Ces résultats suggèrent que le gel est bien constitué d'agrégats de CB qui permettent la réticulation du réseau de polymères, comme présenté Figure 5. En effet, la première rupture de pente se finit par un plateau, signifiant que la structure qui porte la mécanique n'est pas complètement détruite pour des amplitudes plus petites que  $\gamma_{r > r_c}^{crit}$ . Pour de plus grandes

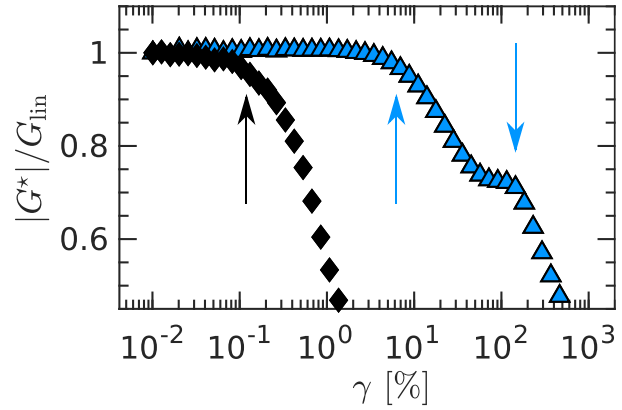


Figure 8. Domaine linéaire et non-linéaire sous oscillation mécanique dans les différents régimes de gel. Dépendance de  $|G^*| = \sqrt{G'^2 + G''^2}$  avec l'amplitude  $\gamma$  des oscillations à  $\omega = 2\pi \text{ rad.s}^{-1}$ . Les modules sont normalisés par leur valeur dans le domaine linéaire (plateau à petit  $\gamma$ ). Les losanges correspondent à un gel dans le régime colloïdal ( $r < r_c$ ) avec  $x_{CB} = 8 \%$  et  $c_{CMC} = 0,01 \%$ . Les triangles correspondent à un gel dans le régime polymère ( $r > r_c$ ) avec  $x_{CB} = 8 \%$  et  $c_{CMC} = 2 \%$ . Les flèches mettent en avant les différentes étapes dans la rupture des gels.

amplitudes, le réseau de polymères commence à être endommagé et le module décroît. Cette valeur de  $\gamma_{r > r_c}^{crit} \approx 200 \%$  est caractéristique d'un gel de polymère pour lequel il faut beaucoup étirer les polymères avant de déformer irréversiblement la structure. Nous pouvons alors imaginer que  $\gamma_{r > r_c}^{NL} \approx 5 \%$  correspond à la déformation nécessaire pour modifier la structure des agrégats de CB. Un tel scénario pourrait être confirmé avec des expériences de diffusion sous cisaillement (rhéo-SANS ou rhéo-SAXS) ou en suivant l'évolution du spectre diélectrique en fonction de la déformation.

## 4. Conclusion

En réalisant une étude fondamentale et approfondie des dispersions aqueuses de gomme de cellulose et de particules de noir de carbone, nous avons identifié la gamme des concentrations en polymères et en particules pour laquelle le mélange forme des hydrogels. Ces solides mous présentent deux microstructures et réponses mécaniques étonnamment différentes en fonction du rapport  $r$  qui quantifie la concentration relative en polymères et en particules de CB.

Pour  $r \ll r_c$ , c'est-à-dire pour des concentrations de CMC relativement faibles, l'élasticité du gel est régie par les particules de CB, qui forment un réseau percolé. Ce réseau de particules, qui est responsable des propriétés conductrices de l'hydrogel, est décoré et donc stabilisé par la CMC. Dans ce régime, les propriétés viscoélastiques de l'hydrogel CB-CMC

sont bien décrites par le modèle SGR et le comportement non-linéaire du système est comparable avec celui obtenu pour un gel physique de CB dans de l'huile.

En revanche, pour  $r \gg r_c$ , c'est-à-dire pour des concentrations de CMC relativement élevées, l'élasticité du gel provient de deux contributions indépendantes, à savoir la matrice CMC enchevêtrée d'une part, et les particules de CB d'autre part. Dans ce régime, les particules de CB sont dispersées à l'intérieur de la matrice CMC, où elles agissent comme des points de réticulation par des interactions hydrophobes. Par conséquent, l'échantillon n'est pas électroniquement conducteur. Cette description est validée par la réponse non-linéaire présentant deux étapes dans la rupture. Enfin, les spectres viscoélastiques linéaires de ces hydrogels CB-CMC dépendent de la fréquence et peuvent être renormalisés sur une courbe maîtresse, qui est très bien décrite par un modèle fractionnaire de Kelvin-Voigt avec un exposant  $\alpha = 2/3$  qui caractérise la réponse viscoélastique à haute fréquence.

Il est intéressant de noter qu'une courbe maîtresse similaire a été rapportée pour les hydrogels de silice dispersés dans la CMC. Le spectre viscoélastique des hydrogels CMC-silice [27] montre une loi puissance dans la limite des hautes fréquences, avec un exposant de 0,56 qui est compatible avec celui du modèle de Zimm ( $\alpha = 2/3$ ) rapporté dans le présent travail. Il convient de noter que cet exposant n'est pas universel et qu'il dépend de l'interaction polymère-solvant. Par exemple, les spectres viscoélastiques des hydrogels polyacrylamide-silice obtenus pour différentes fractions en particules de silice [28] peuvent également être renormalisés sur une courbe maîtresse qui montre une réponse à haute fréquence en loi puissance avec un exposant de 0,74.

Nos résultats ouvrent la voie à la conception rationnelle de solides mous à base de CMC dans lesquels la CMC est utilisée comme liant, par exemple pour les batteries lithium-ion, et plus généralement pour les hydrogels à base de CMC impliquant divers types de charges, telles que l'oxyde de graphène, les nanoparticules métalliques, etc. Les travaux futurs incluront des études rhéo-électriques de la mise en écoulement et des propriétés d'écoulement stationnaire des hydrogels CMC-CB, afin de dévoiler le scénario microscopique qui sous-tend leurs propriétés non linéaires.

## Remerciements

G. Legrand remercie chaleureusement le GFR pour la bourse de congrès qui lui a été attribuée dans le cadre de sa thèse pour participer à l'ICR 2023.

Ces résultats ont fait l'objet d'une publication dans le journal *Macromolecules* en 2023 [29].

## Références

- [1] Samson, R.J., Mulholland, G.W., Gentry, J.W. Structural analysis of soot agglomerates. *Langmuir*, 3, 272–281 (1987).
- [2] Parant, H., Muller, G., Le Mercier, T., Tarascon, J.M., Poulin, P., Colin, A. Flowing suspensions of carbon black with high electronic conductivity for flow applications: Comparison between carbons black and exhibition of specific aggregation of carbon particles. *Carbon*, 119, 10–20 (2017).
- [3] Narayanan, T.M., Zhu, Y.G., Gencer, E., McKinley, G. H., Shao-Horn, Y. Low-cost manganese dioxide semi-solid electrode for flow batteries. *Joule*, 5, 2934–2954 (2021).
- [4] Meslam, M., Elzatahry, A.A., Youssry, M. Promising aqueous dispersions of carbon black for semisolid flow battery application. *Colloids Surf. A*, 129376 (2022).
- [5] Hartley, P.A., Parfitt, G.D. Dispersion of powders in liquids. 1. The contribution of the van der Waals force to the cohesiveness of carbon black powders. *Langmuir*, 1, 651–657 (1985).
- [6] Trappe, V., Pitard, E., Ramos, L., Robert, A., Bissig, H., Cipelletti, L. Investigation of q-dependent dynamical heterogeneity in a colloidal gel by X-ray photon correlation spectroscopy. *Phys. Rev. E*, 76, 051404 (2007).
- [7] Paredes, J., Gracia, M., Martinez-Alonso, A., Tascon, J. Nanoscale investigation of the structural and chemical changes induced by oxidation on carbon black surfaces: A scanning probe microscopy approach. *J. Colloid Interf. Sci.*, 288, 190–199 (2005).
- [8] Lin, J.-H., Chen, H.-W., Wang, K.-T., Liaw, F.-H. A novel method for grafting polymers on carbon blacks. *J. Mater. Chem.*, 8, 2169–2173 (1998).
- [9] Iijima, M., Yamazaki, M., Nomura, Y., Kamiya, H. Effect of structure of cationic dispersants on stability of carbon black nanoparticles and further processability through layer-by-layer surface modification. *Chem. Eng. Sci.*, 85, 30–37 (2013).
- [10] Hanada, Y., Masuda, S., Iijima, M., Kamiya, H. Analysis of dispersion and aggregation behavior of carbon black particles in aqueous suspension by colloid probe AFM method. *Adv. Powder Technol.*, 24, 844–85 (2013).
- [11] Clasen, C., Kulicke, W.-M. Determination of viscoelastic and rheo-optical material functions of water-soluble cellulose derivatives. *Prog. Polym. Sci.*, 26, 1839–1919 (2001).
- [12] Yasin, S., Luckham, P.F. Investigating the effectiveness of PEO/PPO based copolymers as dispersing agents for graphitic carbon black aqueous dispersions. *Colloids Surf. A*, 404, 25–35 (2012).

- [13] Lopez, C. G., Richtering, W. Oscillatory rheology of carboxymethyl cellulose gels: Influence of concentration and pH. *Carbohydr. Polym.*, 267, 118117 (2021).
- [14] Macdonald, J.R., Barsoukov, E. *Impedance Spectroscopy: Theory, Experiment, and Applications*, John Wiley (2018).
- [15] Narayanan, A., Mugele, F., Duits, M.H.G. Mechanical history dependence in carbon black suspensions for flow batteries: A rheo-impedance study. *Langmuir*, 33, 1629–1638 (2017).
- [16] Baeza, G. P., Oberdisse, J., Alegria, A., Saalwächter, K., Couty, M., Genix, A.-C. Deperculation of aggregates upon polymer grafting in simplified industrial nanocomposites studied with dielectric spectroscopy. *Polymer*, 73, 131–138 (2015).
- [17] Jaishankar, A., McKinley, G. H. Power-law rheology in the bulk and at the interface: quasi-properties and fractional constitutive equations. *Proc. R. Soc. A*, 469, 20120284 (2013).
- [18] Scott-Blair, G.W., Burnett, J. On the creep, recovery, relaxation and elastic “memory” of some renneted milk gels. *Br. J. Appl. Phys.*, 10, 15 (1959).
- [19] Zimm, B. H. Dynamics of polymer molecules in dilute solution: viscoelasticity, flow birefringence and dielectric loss. *J. Chem. Phys.*, 24, 269–278 (1956).
- [20] Sollich, P., Lequeux, F., Hebraud, P., Cates, M.E. Rheology of soft glassy materials. *Phys. Rev. Lett.*, 78, 2020 (1997).
- [21] Purnomo, E., Van den Ende, D., Mellema, J., Mugele, F. Linear viscoelastic properties of aging suspensions. *Europhys. Lett.*, 76, 74 (2006).
- [22] Mason, T., Weitz, D. Linear viscoelasticity of colloidal hard sphere suspensions near the glass transition. *Phys. Rev. Lett.*, 75, 2770 (1995).
- [23] Surve, M., Pryamitsyn, V., Ganesan, V. Universality in structure and elasticity of polymer-nanoparticle gels. *Phys. Rev. Lett.*, 96, 177805 (2006).
- [24] Trappe, V., Weitz, D. A. Scaling of the viscoelasticity of weakly attractive particles. *Phys. Rev. Lett.*, 85, 449–452 (2000).
- [25] Prasad, V., Trappe, V., Dinsmore, A. D., Segre, P. N., Cipelletti, L., Weitz, D. A. Universal features of the fluid to solid transition for attractive colloidal particles. *Faraday Discuss.*, 123, 1–12 (2003).
- [26] Grenard, V., Divoux, T., Taberlet, N., Manneville, S. Timescales in creep and yielding of attractive gels. *Soft Matter*, 10, 1555–1571 (2014).
- [27] Pashkovski, E.E., Masters, J.G., Mehreteab, A. Viscoelastic scaling of colloidal gels in polymer solutions. *Langmuir*, 19, 3589–3595 (2003).
- [28] Adibnia, V.; Hill, R. J. Viscoelasticity of near-critical silica-polyacrylamide hydrogel nanocomposites. *Polymer*, 112, 457–465 (2017).
- [29] Legrand, G., Manneville, S., McKinley, G.H., Divoux, T. Dual origin of viscoelasticity in polymer-carbon black hydrogels: A rheometry and electrical spectroscopy study. *Macromol.*, 56, 6, 2298–2308 (2023).

### [Abridged English version]

#### Dual origin of viscoelasticity in polymer-carbon black hydrogels: a rheometry and electrical spectroscopy study

Nanocomposite gels formed by mixing nanoparticles and polymers offer a limitless creative space for the design of functional advanced materials with a broad range of applications in materials and biological sciences. Here we focus on aqueous dispersions of hydrophobic colloidal soot particles, namely carbon black (CB) dispersed with a sodium salt of carboxymethylcellulose (CMC), a food additive known as cellulose gum that bears hydrophobic groups, which are liable to bind physically to CB particles. Varying the relative content of CB particles and cellulose gum allows us to explore a rich phase diagram that includes a gel phase observed for large enough CB content. We investigate this hydrogel using rheometry and electrochemical impedance spectroscopy. CB-CMC hydrogels display two radically different types of mechanical behaviors that are separated by a critical CMC-to-CB mass ratio  $r_c$ . For  $r < r_c$ , i.e., for low CMC concentration, the gel is electrically conductive and shows a glassy-like viscoelastic spectrum, pointing to a microstructure composed of a percolated network of CB particles decorated by CMC. In contrast, gels with CMC concentration larger than  $r_c$  are non-conductive, indicating that the CB particles are dispersed in the cellulose gum matrix as isolated clusters, and act as physical crosslinkers of the CMC network, hence providing mechanical rigidity but limited conductivity enhancement to the composite. Moreover, in the concentration range  $r > r_c$ , CB-CMC gels display a power-law viscoelastic spectrum that depends strongly on the CMC concentration. These relaxation spectra can be rescaled onto a master curve, which exhibits a power-law scaling in the high-frequency limit, with an exponent that follows Zimm theory, showing that CMC plays a key role in the gel viscoelastic properties for  $r > r_c$ . Our results offer an extensive experimental mechanical and dielectrical characterization of CB-CMC dispersions that will be useful for designing soft nanocomposite gels based on hydrophobic interactions.

# Proposition d'extension des modèles mettant en relation rhéologie et structure microscopique avec une double structure fractale

L.-V. Bouthier, E. Hachem, R. Valette et R. Castellani

*Groupe CFL, CEMEF, Mines Paris, PSL Research University, CS 10207, 06904 Sophia Antipolis*

Reçu le 5 novembre 2023 - Version finale acceptée le 8 janvier 2024

**Résumé :** Les suspensions colloïdales et la relation entre leur rhéologie et leur microstructure sont étudiées dans cet article. La littérature regorge de modèles mettant en relation les quantités rhéologiques et la fraction volumique des particules, mais en ignorant l'influence de l'agrégat à une autre échelle. Nous proposons d'étendre ces modèles en utilisant une description mettant en jeu une nouvelle structure fractale double qui permet, premièrement, de retrouver les relations bien connues dans le cas d'un système percolant et, deuxièmement, de capturer l'influence de la taille des agrégats. Ce nouveau modèle met en évidence la nécessité d'une telle double structure pour rendre compte des résultats expérimentaux récents sur les suspensions. Le modèle est ensuite comparé aux données issues de la littérature, montrant un bon accord.

**Mots-clés :** Agrégats fractals, Rhéologie, Suspensions colloïdales

[Abridged English version on last page]

Cette article a déjà été publié dans *Physics of Fluids*, 34, 083105 (2022).

## 1. Introduction

Les suspensions colloïdales sont composées d'un milieu liquide contenant des particules qui peuvent former des agrégats grâce à des forces d'attraction. Ces suspensions ont suscité un grand intérêt dans la littérature récente [1-5]. Les particules considérées sont, par exemple, en alumine [5-9], polystyrène [10], silice [11], titane [12] ou d'autres matériaux. Par ailleurs, le solvant peut être l'eau [5, 13], une huile minérale [1, 2, 14] ou tout autre liquide. Les forces attractives menant aux agrégats sont aussi diverses, comme les interactions de Van der Waals [15, 16], les interactions du type Derjaguin, Landau, Verwey et Overbeek [1, 14, 17] ou des ponts capillaires [13, 18, 19]. Plusieurs types de comportement peuvent être observés comme le rhéoépaississement [20] ou d'autres dépendances complexes de la viscosité avec la vitesse de cisaillement [21]. Cependant, l'influence précise des agrégats sur les propriétés rhéologiques de la suspension reste encore une question ouverte. Les agrégats de particules adoptent principalement une structure fractale, avec des ramifications décrites, notamment, par une dimension fractale  $D$  et une

dimension chimique  $d$  [22, 23]. La dimension fractale  $D$  est définie comme l'exposant apparaissant dans la relation entre le nombre d'élément  $N(l)$  d'un ensemble fractal de taille  $l$  composé d'éléments de taille  $a$  sous la forme  $N(l) \propto (l/a)^D$ . Quant à elle, la dimension chimique  $d$  est définie comme l'exposant apparaissant dans la relation entre la longueur tortueuse  $\mathcal{L}(l)$  de la chaîne reliant, élément par élément de taille  $a$ , deux éléments distants en ligne droite d'une distance  $l$  dans un ensemble fractal sous la forme  $\mathcal{L}(l) \propto (l/a)^d$ .

Plusieurs études ont tenté de comprendre les micro-mécanismes à l'origine de la construction des agrégats [3, 4, 24-26] et de les relier à la rhéologie observée grâce à des modèles connus [27-29]. Néanmoins, le couplage complet entre l'échelle microscopique et l'échelle macroscopique ainsi que la véritable nature des agrégats fractals restent à élucider.

Dans une grande partie de la littérature, on relie souvent le module élastique en cisaillement  $G'$  et la limite du domaine linéaire en déformation  $\gamma_{NL}$  avec la fraction volumique des particules  $\phi$ , à l'aide des équations suivantes :

$$G' \propto \phi^\mu \quad (1)$$

$$\gamma_{NL} \propto \phi^\nu \quad (2)$$

avec les exposants  $\mu \in [3 ; 5]$  et  $\nu \in [-2 ; 1]$  [30-33]. Les articles font souvent le lien entre ces exposants et des paramètres de structure intrinsèques, comme la dimension fractale  $D$ , la dimension chimique  $d$ , la proportion de flexion ou d'étirement  $\epsilon$ , la proportion de régime de liens forts ou de régime de liens faibles  $\alpha$  et la dimension de l'espace euclidien. Néanmoins, ces modèles théoriques ne tiennent pas compte de la possibilité pour le système, composé principalement d'agrégats (ou floes ou clusters, selon la terminologie), de présenter des variations de structure, notamment en termes de tailles. Une des hypothèses communes à tous les modèles est que la taille des agrégats  $\ell$  est déterminée de façon unique par la taille des particules  $a$ , la dimension de l'espace euclidien  $\dim$ ,  $D$  et  $\phi$  par la relation  $\phi_{\text{eff}} = \phi(\ell/a)^{\dim-D} = 1$  <sup>(1)</sup>. Cependant, de récents articles [1, 2] ont montré l'importance de la microstructure des agrégats sur le module de stockage  $G'$ , en particulier pour une fraction volumique de particules constante  $\phi$ . Le module de stockage dépend alors de la taille des agrégats, ou plus généralement de la microstructure. Certains articles [35, 36] utilisent, en outre, une distribution de masse hétérogène des agrégats dans le système pour tenir compte des variations entre modèles bien connus et expériences. Cette approche mène à une loi puissance et une relation plus sophistiquée entre les quantités rhéologiques et la microstructure.

L'objectif de cet article est de décrire un nouveau modèle de suspensions liant des quantités rhéologiques et restant cohérent avec les modèles bien connus, plus précisément en proposant des extensions de ces modèles, en supposant une structure fractale double. Ainsi, dans un premier temps, la description du modèle est présentée. Ensuite, les résultats sont discutés au regard de la littérature.

## 2. Construction du modèle

Pour construire le module de stockage d'une suspension colloïdale, considérons un système percolant de taille macroscopique  $L$  (Fig. 1) dans un espace euclidien de dimension  $\dim$ . Le gel est composé de particules de taille  $a$ , une fraction volumique  $\phi$ , agrégées en agrégats de taille  $\ell$ , avec un potentiel d'interaction  $U$  et une distance d'interaction  $\delta$  [3, 24, 37]. La taille de l'agrégat  $\ell$  peut être déterminée par

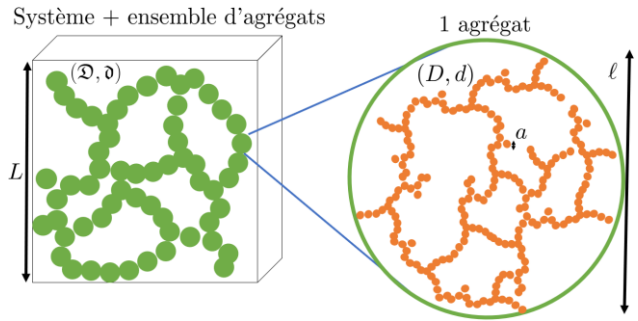


Figure 1. Schéma de la double structure fractale transmettant les efforts dans le système, au sein des agrégats et entre les particules.

de multiples variables (fraction volumique, potentiel d'interaction, sollicitation externe ...). Certains modèles montrent ce type de relation [3, 38, 39, 42], mais on considérera ici cette taille comme variable. De plus, par rapport aux modèles précédents [30-33], cette taille ne suit pas la relation  $\phi(\ell/a)^{\dim-D} = 1$  ( $D$  étant la dimension fractale). En effet, on suppose ici l'existence d'une double structure fractale dans le système, chaque structure étant définie par deux paramètres, comme représenté sur la Figure 1. Cette hypothèse, discutée dans la suite de l'article, est cruciale et découle à la fois de l'existence de la taille des agrégats  $\ell$  et de l'élasticité du réseau percolé : la coexistence de ces deux dernières implique la première hypothèse. La première structure relie les particules et les agrégats, ayant une dimension fractale  $D$  et une dimension chimique ou dimension du plus court chemin  $d$ .  $d$  est également la dimension de la colonne vertébrale élastique et est compris entre 1,1 et 1,4 [22, 23]. La seconde structure relie les agrégats et le système macroscopique, et possède une dimension fractale  $\mathfrak{D}$  et une dimension chimique  $\mathfrak{d}$ , sans hypothèses sur la valeur de  $(\mathfrak{D}, \mathfrak{d})$ , respectivement de  $(D, d)$ . L'hypothèse de double structure est liée au fait que, dans un système percolant, les agrégats sont rassemblés en une sorte de macrostructure qui couvre l'ensemble du système : pour pouvoir gérer une déformation élastique, le volume est parcouru par un réseau d'agrégats qui sont eux-mêmes composés de particules qui peuplent l'espace. Cette hypothèse est validée par les mesures de diffusion aux petits angles [1, 2, 34, 40, 41, 45-47]. Si cette double structure n'existait pas, l'identification de la taille d'un agrégat ne montrerait aucune différence de diffusion entre la structure sup-agrégat et sub-agrégat, et ne permettrait donc pas d'identifier correctement une taille  $\ell$ . En d'autres termes, la double structure fractale est néces-

<sup>(1)</sup> La mesure de la taille d'un agrégat n'est pas triviale en raison des difficultés techniques/expérimentales pour l'atteindre et d'une possible dispersion statistique de la taille. Néanmoins, des outils et des techniques expérimentales

existent pour obtenir ce type d'information [40, 41, 45] et une description statistique peut couvrir ces différents besoins [38, 46]



saire pour identifier une taille d'agrégats conformément aux résultats expérimentaux. Si cette structure était régulière, comme un réseau cubique généralisé, alors nous aurions  $(\mathfrak{D}, \mathfrak{d}) = (D, d)$ . On laisse la possibilité d'avoir une structure plus complexe à plus grande échelle. Cela impacte la capacité du gel à modifier son module de stockage en fonction de la structure microscopique.

Notre expression du module de stockage  $G'$  suit le raisonnement proposé dans les références [30-33], dans lequel on fait l'hypothèse de ressorts en série dans une structure fractale. Il est donc nécessaire de connaître la rigidité macroscopique  $K$  du système, qui s'écrit, en première approche  $G' = K/L^{\dim-2+2\epsilon\alpha}$ , où  $\epsilon \in [0; 1]$  (en considérant la transition entre l'étirement pur  $\epsilon = 0$  et la flexion pure  $\epsilon = 1$ ) et  $\alpha \in [0; 1]$  (en considérant la plage entre le régime de liaison forte  $\alpha = 1$  et le régime de liaison faible  $\alpha = 0$ ) [30-33]. La puissance  $\dim - 2 + 2\epsilon\alpha$  pour la taille macroscopique  $L$  provient d'une tentative de prendre en compte les différents régimes proposés dans les modèles précédents de la littérature et de modifier les dimensions de  $K$  d'un ressort linéaire à un ressort en torsion.  $K$  est ensuite relié à la rigidité de chaque agrégat  $k_c$  comme si les agrégats étaient en série, ce qui amène  $K = k_c(\ell/L)^{d\alpha}$ . La distinction entre régime de liaison forte et régime de liaison faible est flagrante car, dans le premier cas, tous les agrégats de taille  $\ell$  contribuent à la rigidité globale, alors que, pour le second, seuls les agrégats extrêmes jouent un rôle ; un seul agrégat apparaît donc. De plus, la raideur  $k_c$  est liée à la raideur entre les particules  $k_p$  ayant un comportement similaire à celui de ressorts en série, ce qui conduit à  $k_c = k_p a^{2\epsilon\alpha} (a/\ell)^{d\alpha}$ . La puissance  $d\alpha$  est directement liée à la différence entre les régimes de liaison forte et de liaison faible, où soit toutes les particules contribuent à la série, soit seulement les particules en périphérie. De plus, le facteur  $a^{2\epsilon\alpha}$  relie la rigidité de l'interaction des particules à un mouvement plus général, allant de l'étirement à la flexion en passant par des chemins tortueux. Enfin, la rigidité de chaque liaison de particule  $k_p$  est liée au potentiel d'interaction avec  $k_p = U/\delta^2$ . De plus, en raison de la structure fractale du système, on a  $\phi_{\text{eff}} = \phi(\ell/a)^{\dim-D} = (\ell/L)^{\dim-\mathfrak{D}}$ . On obtient finalement :

$$G' = \frac{U}{a\delta^2} \phi^{\frac{\dim-1+f(d)}{\dim-D}} \left( \frac{\ell}{a} \right)^{\frac{\dim-D}{\dim-D} [\dim-1+f(d)] - \dim+1-f(d)} \quad (3)$$

(2) Dans le cas du régime de liaison faible, les valeurs de  $\epsilon$ ,  $d$  et  $\mathfrak{d}$  sont inutiles en raison de la non-pertinence des informations sur le squelette élastique interne.

avec  $f(x) = \alpha(2\epsilon + x) - 1$ .

Une première remarque sur cette équation est qu'en supposant un système percolant avec  $\phi_{\text{eff}} \approx 1$ , on retrouve le comportement connu  $G' \propto \phi^{\frac{\dim-1+f(d)}{\dim-D}}$  [30-33]. Un autre commentaire est que, si  $\mathfrak{D} = \dim$ , il n'y a aucune possibilité pour le système de laisser les agrégats influencer la rhéologie : ainsi, cette hypothèse de  $\mathfrak{D} \neq \dim$  est absolument nécessaire. Cela devient pertinent lorsque l'on considère un réseau cubique généralisé, où il n'y a aucune raison particulière pour que le réseau se brise sous l'effet d'un changement de structure. De plus, si  $\mathfrak{D}$  était égal à  $\dim$ ,  $L$  n'aurait aucune influence sur la rhéologie, ce qui est faux, étant donné que l'assemblage des agrégats apporte la rigidité globale du système : un nombre plus ou moins élevé d'agrégats implique des différences de rigidité macroscopique. En ce qui concerne la fonction  $f$ , selon les valeurs de  $\alpha \in [0; 1]$ ,  $\epsilon \in [0; 1]$ ,  $d \in [1,1; 1,4]$ ,  $\mathfrak{d} \in [1,1; 1,4]$ , elle varie approximativement entre -1 et 2,4.

Cette approche peut également être étendue pour exprimer la limite du domaine linéaire en déformation  $\gamma_{\text{NL}}$ . Par exemple, en utilisant la même approche que celle présentée dans les références [30-33], on suppose que  $\sigma_y = G' \gamma_{\text{NL}}$  ne devrait pas dépendre de  $d$ ,  $\mathfrak{d}$ ,  $\epsilon$  et  $\alpha$ , car il est intrinsèque et dépend principalement du potentiel d'interaction de paire. De plus, en suivant les approches précédentes avec leur ensemble d'hypothèses,  $\sigma_y \propto \ell^{1-\dim}$  et  $\sigma_y \propto \phi^{\frac{\dim-1}{\dim-D}}$ . Finalement, on obtient :

$$\gamma_{\text{NL}} = \frac{\delta}{a} \phi^{-\frac{f(\mathfrak{d})}{\dim-\mathfrak{D}}} \left( \frac{\ell}{a} \right)^{-\frac{\dim-D}{\dim-\mathfrak{D}} f(\mathfrak{d}) + f(d)} \quad (4)$$

En supposant à nouveau un système percolant avec  $\phi_{\text{eff}} \approx 1$ , on récupère  $\gamma_{\text{NL}} \propto \phi^{-\frac{f(d)}{\dim-D}}$  [30-33]. Par conséquent, la limite d'élasticité  $\sigma_y$  peut être obtenue grâce aux équations (3) et (4) et s'écrit :

$$\sigma_y = \frac{U}{a^2\delta} \phi^{\frac{\dim-1}{\dim-D}} \left( \frac{\ell}{a} \right)^{\frac{(\dim-1)(\mathfrak{D}-D)}{\dim-\mathfrak{D}}} \quad (5)$$

retrouvant le comportement bien connu  $\sigma_y \propto \phi^{\frac{\dim-1}{\dim-D}}$  dans le cas d'un système percolant avec  $\phi_{\text{eff}} \approx 1$  [30-33]. Il ressort clairement de l'équation (5) que si  $\mathfrak{D} = D$ , il n'y a plus d'influence de la taille des agrégats  $\ell$  sur la limite d'élasticité. Plus généralement, d'après les équations (3) à (5), si  $(\mathfrak{D}, \mathfrak{d}) = (D, d)$  comme dans

un système percolant classique, la taille des agrégats  $\ell$  n'aura aucune influence sur la rhéologie.

Cette conséquence peut être interprétée comme une nécessité, car il est nécessaire d'avoir une différence entre  $(\mathfrak{D}, \mathfrak{d})$  et  $(D, d)$ . L'hétérogénéité de la structure fractale double entraîne une fragilité et une possibilité de rupture. De plus, en fonction des valeurs de  $(D, d, \alpha, \epsilon, \mathfrak{D}, \mathfrak{d})$ , il est clair que l'évolution de  $G'$  et de  $\sigma_y$  en fonction de  $\phi$  est toujours croissante, l'évolution de  $\gamma_{NL}$  suivant  $\phi$  peut être soit croissante, soit décroissante, et l'évolution de  $G'$ ,  $\sigma_y$  et  $\gamma_{NL}$  suivant  $\ell/a$  peut être soit croissante, soit décroissante. Ce modèle permet donc une variété de phénoménologies différentes, en fonction du comportement réel du matériau.

### 3. Comparaison avec la littérature et les expériences

Une comparaison des différents modèles présents dans la littérature est donnée dans le Tableau 1. Chaque modèle précédent peut se dériver du modèle ci-dessus en spécifiant certaines valeurs pour  $\alpha$  et  $\epsilon$ .

Source	Condition	$\frac{\ln\left(\frac{a\delta^2 G'}{U}\right)}{\ln\left(\frac{1}{\phi^{\dim-D}}\right)}$	$\frac{\ln\left(\frac{a\gamma_{NL}}{\delta}\right)}{\ln\left(\frac{1}{\phi^{\dim-D}}\right)}$	$\frac{\ln\left(\frac{a^2\delta\sigma_y}{U}\right)}{\ln\left(\frac{1}{\phi^{\dim-D}}\right)}$
[30]	Régime de lien faible $\alpha = 0$	$\dim - 2$	1	$\dim - 1$
[30]	Régime de lien fort $\alpha = 1$ et $\epsilon = 1$	$\dim + d$	$-1 - d$	$\dim - 1$
[31]	Transition entre flexion et extension $\alpha = 1$	$\dim - 2 + 2\epsilon + d$	$-2\epsilon - d + 1$	$\dim - 1$
[33]	Transition entre régime de lien fort et régime de lien faible $\epsilon = 1$	$\dim - 2 + \alpha(2 + d)$	$-\alpha(2 + d) + 1$	$\dim - 1$

Tableau 1. Comparaison des différents modèles de la littérature reliant les quantités rhéologiques à la microstructure. On peut noter que  $\phi = (\ell/a)^{D-\dim}$  dans tous ces modèles.

On peut également essayer d'identifier l'intensité diffusée d'un tel système, qui peut être directement déduite grâce aux références [1, 2, 43, 44] :

$$I(q) = A_\ell \exp\left(-\frac{q^2 \ell^2}{3}\right) + \frac{A_\ell B(D)}{(q\ell)^D} \exp\left(-\frac{q^2 a^2}{3}\right) \operatorname{erf}\left(\frac{q\ell}{\sqrt{6}}\right)^{3D} + A_a \left[ \exp\left(-\frac{q^2 a^2}{3}\right) + \frac{B(D)}{(qa)^D} \operatorname{erf}\left(\frac{qa}{\sqrt{6}}\right)^{3D} \right] \quad (6)$$

avec :

$$B(\Delta) = \Delta \left( \frac{3\Delta^2}{(2+\Delta)(1+\Delta)} \right)^{\frac{\Delta}{2}} \Gamma\left(\frac{\Delta}{2}\right), \quad (7)$$

$A_a$  et  $A_\ell$  étant des paramètres empiriques ajustables,  $q$  la norme du vecteur d'onde,  $\operatorname{erf}$  la fonction erreur et  $\Gamma$  la fonction Gamma. Le régime de Guinier aux faibles valeurs de  $q$  [43] est retrouvé avec les termes exponentiels de l'équation (6) et les autres termes avec  $\operatorname{erf}\left(\frac{x}{\sqrt{6}}\right)^3 / x \sim_{x \rightarrow 0} x^2 \left(\frac{2}{3\pi}\right)^{3/2}$ . La pente du régime fractal est retrouvée avec la décroissance rapide de l'exponentielle, la valeur limite de la fonction d'erreur vers l'infini et la décroissance en loi puissance faisant apparaître la dimension fractale. Une chose à noter pour identifier correctement les spectres d'intensité est que la plage étudiée est  $[q_{\min}; q_{\max}]$  et le système doit vérifier  $aq_{\max} > 2\pi$ ,  $\ell \gtrsim 50a$ ,  $50q_{\min}\ell \lesssim 2\pi$ , ce qui conduit à  $q_{\max} > 2500q_{\min}$ , qui est plutôt grand en termes d'ordre de grandeur. Peu de méthodes, en particulier les techniques de diffusion, et de systèmes physiques permettent d'atteindre une gamme aussi étendue pour le vecteur d'onde. Un exemple de spectre est donné sur la Figure 2 où il est facile d'identifier  $a$  avec la rupture de pente aux grandes valeurs du nombre d'onde,  $\ell$  avec la rupture de pente aux petites valeurs du nombre d'onde,  $D$  avec la pente de la loi puissance aux grandes valeurs du nombre d'onde et  $\mathfrak{D}$  avec la pente de la loi puissance aux petites valeurs du nombre d'onde.

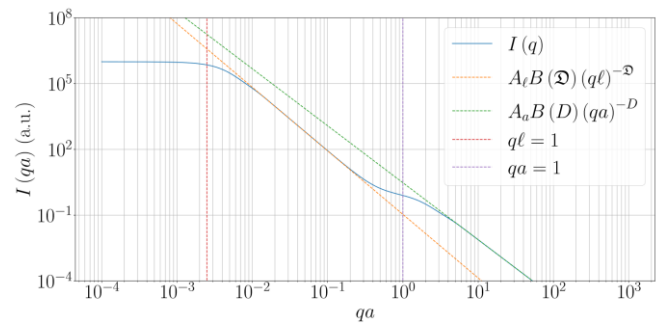


Figure 2. Exemple d'intensité spectrale extraite de l'équation (6) avec  $A_\ell = 10^6 \text{ u.a.}$ ,  $A_a = 1 \text{ u.a.}$ ,  $\ell/a = 400$ ,  $D = 2,6$  et  $\mathfrak{D} = 2,9$ .



Un développement du modèle pour des échelles multiples peut être également proposé. En effet, le modèle précédent peut être étendu à  $n \in \mathbb{N} \setminus \{0; 1\}$ , nombre d'étages selon le type de système considéré. Plus le nombre d'étages est élevé, plus la quantité de paramètres à identifier est importante. Par conséquent, l'exercice peut être intéressant mais doit soit rester raisonnable en raison de la grande variabilité des paramètres, soit être accompagné par des mesures microstructurales, telles que des expériences de diffusion.

À titre d'exemple, pour un ensemble de tailles  $(\ell_i, D_i, d_i)_{i \in \llbracket 1, n \rrbracket}$ , de dimension fractale et de dimension chimique,  $n \in \mathbb{N} \setminus \{0; 1\}$ ,  $\ell_0 = a$ ,  $\ell_n = L$ , les équations (3) à (5) s'écrivent respectivement

$$G' = \frac{U}{a\delta^2} \phi^{\frac{\dim-1}{\dim}} \prod_{i=1}^n \left( \frac{\ell_{i-1}}{\ell_i} \right)^{f(d_i) + \frac{D_i(\dim-1)}{\dim}} \quad (8)$$

$$\gamma_{NL} = \frac{\delta}{a} \prod_{i=1}^n \left( \frac{\ell_{i-1}}{\ell_i} \right)^{-f(d_i)} \quad (9)$$

$$\sigma_y = \frac{U}{a^2\delta} \phi^{\frac{\dim-1}{\dim}} \prod_{i=1}^n \left( \frac{\ell_{i-1}}{\ell_i} \right)^{\frac{D_i(\dim-1)}{\dim}} \quad (10)$$

$$\phi = \left( \frac{a}{L} \right)^{\dim} \prod_{i=1}^n \left( \frac{\ell_{i-1}}{\ell_i} \right)^{-D_i} \quad (11)$$

Afin de retrouver une expression similaire aux précédentes en termes de fraction volumique, il faut intégrer les fractions volumiques *partielles*, en tenant compte de la fraction volumique dans un agrégat d'une taille donnée. En considérant ces expressions précédentes, on peut étendre à un continuum d'échelles de longueurs avec deux fonctions, respectivement  $\ell \mapsto d(\ell)$  et  $\ell \mapsto D(\ell)$  pour la dimension chimique et la dimension fractale, et obtenir :

$$G' = \frac{U}{a\delta^2} \phi^{\frac{\dim-1}{\dim}} \exp \left( - \int_a^L \frac{1}{\ell} \left( f(d(\ell)) + \frac{\dim-1}{\dim} D(\ell) \right) d\ell \right) \quad (12)$$

$$\gamma_{NL} = \frac{\delta}{a} \exp \left( \int_a^L \frac{f(d(\ell))}{\ell} d\ell \right) \quad (13)$$

$$\sigma_y = \frac{U}{a^2\delta} \phi^{\frac{\dim-1}{\dim}} \exp \left( - \frac{\dim-1}{\dim} \int_a^L \frac{D(\ell)}{\ell} d\ell \right) \quad (14)$$

$$\phi = \left( \frac{a}{L} \right)^{\dim} \exp \left( \int_a^L \frac{D(\ell)}{\ell} d\ell \right). \quad (15)$$

A l'aide de ces expressions, on peut simplement récupérer le modèle avec une ou deux structures fractales en prenant respectivement des fonctions constantes ou une fonction constante à deux étages sur  $[a; L]$ .

L'évaluation du module de stockage, de la limite du domaine linéaire en déformation et de la limite d'élas-

Source	[1,2]
$G'_{\text{exp}}$ (kPa)	1,2
$\gamma_{NL}^{\text{exp}}$ (%)	1
$\sigma_y^{\text{exp}}$ (Pa)	12
$G'_{\text{th}}$ (kPa)	0,96
$\gamma_{NL}^{\text{th}}$ (%)	0,34
$\sigma_y^{\text{th}}$ (Pa)	3,4
$\phi$ (%)	20
$a$ (nm)	150
$U$ ( $k_B T$ )	20
$\ell$ (nm)	500
$\delta$ (Å)	3
$D$	2,6
$d$	1,1
$\mathfrak{D}$	2,61
$\mathfrak{d}$	1,1
$\epsilon$	0,05
$\alpha$	0,95
dim	3

Tableau 2 : Résultats et paramètres pour évaluer les propriétés rhéologiques dans lrd références [1, 2].  $G'_{\text{exp}}$  et  $\gamma_{NL}^{\text{exp}}$  sont respectivement les mesures directes du module élastique aux déformations  $\gamma \rightarrow 0$  et la limite du régime linéaire en déformation pour les suspensions de particules de noir de carbone. Aussi,  $\sigma_y^{\text{exp}} = G'_{\text{exp}} \gamma_{NL}^{\text{exp}}$ . Puis,  $G'_{\text{th}}$ ,  $\gamma_{NL}^{\text{th}}$ , et  $\sigma_y^{\text{th}}$  sont respectivement les estimations des modules élastiques, de la limite du régime linéaire en déformation et de la contrainte seuil selon les équations (3) à (5) et les autres paramètres.

té peut être confrontée avec les résultats de la littérature. En utilisant les équations (3) à (5) et le Tableau 2, les valeurs de  $d$  et de  $\mathfrak{d}$  ont été supposées proches des limites inférieures de leur plage (c'est-à-dire [1,1; 1,4]),  $\mathfrak{D}$  a été choisi proche de  $D$ , tout en restant supérieur pour avoir un module de stockage  $G'$  croissant selon  $\ell/a$ , et la valeur de  $\phi$  est choisie pour correspondre à la structure des particules fractales du noir de carbone. La valeur théorique du module de stockage trouvée est  $G'_{\text{th}} = 0,96$  kPa, ce qui est proche de la valeur expérimentale  $G'_{\text{exp}} = 1,2$  kPa. De même, la valeur théorique de la limite du domaine linéaire en déformation,  $\gamma_{NL}^{\text{th}} = 0,34\%$ , est également proche de la valeur expérimentale  $\gamma_{NL}^{\text{exp}} = 1\%$ . Enfin, la valeur théorique de la limite d'élasticité prédite,  $\sigma_y^{\text{th}} = 3,4$  Pa,

est également proche de la valeur expérimentale  $\sigma_y^{\text{exp}} = 12$  Pa.

Enfin, une étude de sensibilité peut être réalisée, conduisant à la Figure 3. Les paramètres les plus critiques dans cette étude sont  $\phi$ ,  $\mathfrak{D}$ ,  $\epsilon$ ,  $D$  et  $\delta$ , comme le suggèrent les équations (3) à (5). Les mesures expérimentales de ces paramètres sont donc particulièrement intéressantes et nécessitent d'apporter des valeurs précises.

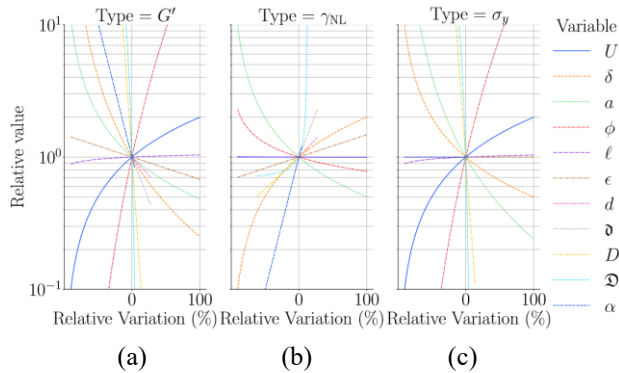


Figure 3. Etude de sensibilité de (a)  $G'$ , (b)  $\gamma_{NL}$  et (c)  $\sigma_y$ , selon les équations (3) à (5), en regardant les variations relatives des paramètres autour de la valeur donnée par le Tableau 2. Les conditions  $(d, \mathfrak{D}) \in [1, 1; 1, 4]^2$ ,  $(D, \mathfrak{D}) \in [2; 3]^2$ ,  $(\epsilon, \alpha) \in [0; 1]$  et  $\dim=3$  ont été implémentées.

#### 4. Conclusion

Après avoir présenté plusieurs types de résultats provenant de la littérature et des expériences, les conclusions suivantes peuvent être posées. Il n'y a aucun doute sur la relation entre la structure microscopique d'une suspension colloïdale composée d'agrégats fractals et le comportement macroscopique élastique. Nous avons étendu les modèles historiques sur les lois d'échelle entre les quantités rhéologiques et la fraction volumique des particules en prenant en compte l'influence de la taille des agrégats formés dans ces systèmes. Nous espérons que cette proposition pourra aider à éclairer certaines divergences entre les données expérimentales, les données de simulation et les modèles les plus courants.

#### Références

[1] T. Gibaud, N. Dagès, P. Lidon, G. Jung, L. C. Ahouré, M. Sztucki, A. Poulesquen, N. Hengl, F. Pignon, S. Manneville, Rheoacoustic gels : tuning mechanical and flow properties of colloidal gels with ultrasonic vibrations, *Phys. Rev. X*, 10, 011028, (2020).

[2] N. Dagès, P. Lidon, G. Jung, F. Pignon, S. Manneville, T. Gibaud, Mechanics and structure of carbon black gels under high-power ultrasound, *J. Rheo.* 65, 477 (2021).

[3] A. Kimbonguila Manounou, S. Rémond, Discrete element modeling of the microstructure of fine particle agglomerates in sheared dilute suspension, *Physica A*, 412, 66 (2014).

[4] R. Wessel, R.C. Ball, Fractal aggregates and gels in shear flow, *Phys. Rev. A*, 46, R3008 (1992).

[5] V.S. Nguyen, D. Rouxel, R. Hadji, B. Vincent, Y. Fort, Effect of ultrasonication and dispersion stability on the cluster size of alumina nanoscale particles in aqueous solutions, *Ultrason. Sonochem.*, 18, 382 (2011).

[6] T.D. Waite, J.K. Cleaver, J.K. Beattie, Aggregation kinetics and fractal structure of  $\gamma$ -alumina assemblages, *J. Colloid Interf. Sci.*, 241, 333 (2001).

[7] C. Schilde, C. Mages-Sauter, A. Kwade, H.P. Schuchmann, Efficiency of different dispersing devices for dispersing nanosized silica and alumina, *Powder Tech.*, 207, 353 (2011).

[8] C. Sauter, M.A. Emin, H.P. Schuchmann, S. Tavman, Influence of hydrostatic pressure and sound amplitude on the ultrasound induced dispersion and de-agglomeration of nanoparticles, *Ultrason. Sonochem.*, 15, 517 (2008).

[9] I.M. Mahbulul, T.H. Chong, S.S. Khaleduzzaman, I.M. Shahrul, R. Saidur, B.D. Long, M.A. Amalina, Effect of ultrasonication duration on colloidal structure and viscosity of alumina-water nanofluid, *Indus. Eng. Chem. Res.* 53, 6677 (2014).

[10] T. Okubo, Surface tension of structured colloidal suspensions of polystyrene and silica spheres at the air-water interface, *J. Colloid Interf. Sci.*, 171, 55 (1995).

[11] R. Mondragon, J.E. Julia, A. Barba, J.C. Jarque, Characterization of silica-water nanofluids dispersed with an ultrasound probe : A study of their physical properties and stability, *Powder Tech.*, 224, 138 (2012).

[12] S. Fazio, J. Guzmán, M.T. Colomer, A. Salomoni, R. Moreno, Colloidal stability of nanosized titania aqueous suspensions, *J. Europ. Ceram. Soc.*, 28, 2171(2008).

[13] N.D. Vassileva, D. van den Ende, F. Mugele, J. Mellema, Capillary forces between spherical particles floating at a liquid-liquid interface, *Langmuir*, 21, 11190 (2005).

[14] B. Keshavarz, D.G. Rodrigues, J.-B. Champenois, M. G. Frith, J. Ilavsky, M. Geri, T. Divoux, G.H. McKinley, A. Poulesquen, Time-connectivity superposition and the gel/glass duality of weak colloidal gels, *Proc. National Academy of Sciences of the United States of America*, 118, 1 (2021).

[15] J. Visser, On Hamaker constants : A comparison between Hamaker constants and Lifshitz-Van der Waals constants, *Adv. Colloid Interf. Sci.*, 3, 331 (1972).

[16] P.A. Hartley, G.D. Parfitt, Dispersion of powders in liquids. 1. The contribution of the van der waals force to the cohesiveness of carbon black powders, *Langmuir*, 1, 651 (1985).

- [17] L. Jiang, M. Rahnema, B. Zhang, X. Zhu, P.-C. Sui, D.-D. Ye, N. Djilali, Predicting the interaction between nanoparticles in shear flow using lattice Boltzmann method and Derjaguin-Landau-Verwey-Overbeek (DLVO) theory, *Phys. Fluids*, 32, 043302 (2020).
- [18] S.E. Rahman, N. Laal-Dehghani, S. Barman, G.F. Christopher, Modifying interfacial interparticle forces to alter microstructure and viscoelasticity of densely packed particle laden interfaces, *J. Colloid Interf. Sci.*, 536, 30 (2019).
- [19] P.A. Kralchevsky, N.D. Denkov, K.D. Danov, Particles with an undulated contact line at a fluid interface : Interaction between capillary quadrupoles and rheology of particulate monolayers, *Langmuir*, 17, 7694 (2001).
- [20] Y.-F. Lee, Y. Luo, T. Bai, C. Velez, S.C. Brown, N.J. Wagner, Microstructure and rheology of shear-thickening colloidal suspensions with varying interparticle friction : Comparison of experiment with theory and simulation models, *Phys. Fluids*, 33, 033316 (2021).
- [21] P.M. Mwasame, N.J. Wagner, A.N. Beris, Modeling the viscosity of polydisperse suspensions : Improvements in prediction of limiting behavior, *Phys. Fluids*, 28, 061701 (2016).
- [22] H.J. Herrmann, D.C. Hong, H.E. Stanley, Backbone and elastic backbone of percolation clusters obtained by the new method of “burning”, *J. Phys. A*, 17, L261 (1984).
- [23] P. Grassberger, Spreading and backbone dimensions of 2D percolation, *J. Phys. A*, 25, 5475 (1992).
- [24] M.L. Eggersdorfer, D. Kadau, H.J. Herrmann, S.E. Pratsinis, Fragmentation and restructuring of soft-agglomerates under shear, *J. Colloid Interf. Sci.*, 342, 261 (2010).
- [25] S.M. Fielding, Elastoviscoplastic rheology and aging in a simplified soft glassy constitutive model, *J. Rheol.*, 64, 723 (2020).
- [26] Y. Kantor, T.A. Witten, Mechanical stability of tenuous objects, *J. Phys. Lettres*, 45, 675 (1984).
- [27] C.W. Macosko, *Rheology : Principles, Measurements and Applications*, John Wiley, New York (1994).
- [28] V.W.H. Herschel, R. Bulkley, Konsistenzmessungen von Gummi-Benzollösungen, *Kolloid-Zeit.*, 39, 291 (1926).
- [29] E.C. Bingham, *Fluidity and Plasticity*, McGraw-Hill, New York (1922).
- [30] W.-H. Shih, W.Y. Shih, S.-I. Kim, J. Liu, I.A. Aksay, Scaling behavior of the elastic properties of colloidal gels, *Phys. Rev. A*, 42, 4772 (1990).
- [31] M. Mellema, J.H.J. van Opheusde, T. van Vliet, Categorization of rheological scaling models for particle gels applied to casein gels, *J. Rheol.*, 46, 11 (2002).
- [32] A.G. Marangoni, Elasticity of high-volume-fraction fractal aggregate networks : A thermodynamic approach, *Phys. Rev. B*, 62, 13951 (2000).
- [33] H. Wu, M. Morbidelli, Model relating structure of colloidal gels to their elastic properties, *Langmuir*, 17, 1030 (2001).
- [34] D.A. Weitz, M. Oliveria, Fractal structures formed by kinetic aggregation of aqueous gold colloids, *Phys. Rev. Lett.*, 52, 1433 (1984).
- [35] D.A. Weitz, J.S. Huang, M.Y. Lin, J. Sung, Limits of the fractal dimension for irreversible kinetic aggregation of gold colloids, *Phys. Rev. Lett.*, 54, 1416 (1985).
- [36] N.J. Wagner, W.B. Russel, Light scattering measurements of a hard-sphere suspension under shear, *Phys. Fluids A*, 2, 491 (1990).
- [37] J. Banasiak, W. Lamb, P. Laurençot, *Analytic Methods for Coagulation-Fragmentation Models*, Monographs and Research Notes in Mathematics, Vol. 1, CRC Press, Boca Raton (2020).
- [38] C.M. Sorensen, H.X. Zhang, T.W. Taylor, Cluster-size evolution in a coagulation-fragmentation system, *Phys. Rev. Lett.*, 59, 363 (1987).
- [39] D. Tang, A.G. Marangoni, Modified fractal model and rheological properties of colloidal networks, *J. Colloid Interf. Sci.*, 318, 202 (2008).
- [40] A.J. Gravelle, A.G. Marangoni, A new fractal structural mechanical theory of particle-filled colloidal networks with heterogeneous stress translation, *J. Colloid Interf. Sci.*, 598, 56 (2021).
- [41] J.S. Marshall, S. Li, *Adhesive Particle Flow: A Discrete Element Approach*, Cambridge University Press, Cambridge (2014).
- [42] X. Ruan, S. Chen, S. Li, Structural evolution and breakage of dense agglomerates in shear flow and Taylor-Green vortex, *Chem. Eng. Sci.*, 211, 115261 (2020).
- [43] C.M. Sorensen, Light scattering by fractal aggregates : A review, *Aero. Sci. Tech.*, 35, 648 (2001).
- [44] B. Hammouda, Analysis of the Beaucage model, *J. Appl. Crystall.*, 43, 1474 (2010).
- [45] J.M. Piau, M. Dorget, J.F. Paliarne, A. Pouchelon, Shear elasticity and yield stress of silica-silicone physical gels: Fractal approach, *J. Rheol.*, 43, 305–314 (1999).
- [46] F. Pignon, J.M. Piau, A. Magnin, Structure and pertinent length scale of a discotic clay gel, *Phys. Rev. Lett.*, 76, 4857-4860 (1996).
- [47] F. Saint-Michel, F. Pignon, A. Magnin, Fractal behavior and scaling law of hydrophobic silica in polyol, *J. Colloid Interf. Sci.*, 267, 314-319 (2003).

**[Abridged English version]****Proposition of extension of models relating rheological quantities and microscopic structure through the use of a double fractal structure**

Colloidal suspensions and the relation between their rheology and their microstructure are investigated. The literature showed great evidence of the relation between rheological quantities and particle volume fraction, ignoring the influence of the cluster. We propose to extend previous models using a new double fractal structure which allows, first, to recover the well-known models in the case of percolated system and, second, to capture the influence of the cluster size. This new model emphasises the necessity of such structure to account for recent experimental results. Then, the model is compared with data coming from the literature and shows close agreement.

# Influence des propriétés viscoélastiques interfaciales sur la stabilité de la mousse

L. M. Torres Almeida<sup>1</sup>, E. Chatzigiannakis<sup>2</sup>, J. Vermant<sup>3</sup>, C. Dalmazzone<sup>1</sup> et I. Hénaut<sup>1</sup>

<sup>1</sup>*Dep. of Physicochemistry of Interfaces and Complex Fluids, IFPEN, 92852 Rueil-Malmaison*

<sup>2</sup>*Polymer Technology Group, Eindhoven University of Technology, Eindhoven, The Netherlands*

<sup>3</sup>*Dep. of Materials, ETH Zürich, Zürich, Switzerland*

Reçu le 6 novembre 2023 - Version finale acceptée le 11 février 2024

-----

**Résumé :** Les systèmes dispersés, tels que les mousses et les émulsions, peuvent être trouvés dans les produits agroalimentaires, cosmétiques, dans les systèmes biologiques, les processus industriels, etc. En fonction de leur application, les industries concernées sont intéressées par une stabilité élevée ou faible. La première est généralement obtenue par l'ajout de molécules tensioactives (surfactants, protéines, molécules amphiphiles, etc.). Une faible stabilité, au contraire, facilite la séparation des phases et permet, par exemple, le traitement des eaux résiduaires. La coalescence est donc facilement obtenue, ce qui permet la séparation des phases. Souvent, l'étape déterminant la vitesse de la coalescence est le drainage du film mince aqueux. L'influence des contraintes rhéologiques interfaciales, apparaissant dans les conditions limites de contrainte, sur le drainage hydrodynamique du film mince a été mise en évidence, mais l'influence détaillée de la réponse rhéologique interfaciale n'est pas encore totalement comprise. Le but de ce travail est de contribuer aux données expérimentales et de corréliser cette influence de la rhéologie interfaciale avec la déstabilisation de l'échelle macroscopique. La protéine globulaire Bovine Serum Albumin (BSA) a été choisie pour étudier l'impact des propriétés microscopiques sur la stabilité de la mousse car elle ne conduit ni à de fortes répulsions électrostatiques, ni à des effets Marangoni. Ce système permet de se concentrer sur les effets des propriétés viscoélastiques interfaciales. L'étude à l'échelle microscopique a été réalisée à l'aide d'une technique appelée en anglais « *Dynamic thin film balance* », afin de déterminer la vitesse de drainage et le facteur de mobilité des films minces formés entre deux bulles. Les propriétés rhéologiques des interfaces eau-air ont été mesurées à l'aide d'un anneau à double paroi (DWR), tandis que la stabilité de la mousse a été évaluée à l'aide d'un analyseur dynamique de mousse. Les résultats suggèrent que les propriétés viscoélastiques interfaciales affectent suffisamment les conditions limites en réduisant la vitesse de drainage par rapport à celle des interfaces sans propriétés rhéologiques. Nous avons observé une corrélation simple entre la stabilité des mousses et les propriétés viscoélastiques des interfaces.

**Mots-clé :** Rhéologie interfaciale, Films minces aqueux, Contraintes interfaciales, Mousses, Stabilité, Systèmes dispersés

[Abridged English version on last page]

## 1. Introduction

La stabilité des systèmes dispersés, comme les mousses et les émulsions, est déterminée par une interaction entre différents phénomènes : la fraction du liquide (phase continue), des mouvements de gouttes/bulles induits par la gravité, le mûrissement d'Ostwald et la coalescence de gouttes/bulles [1, 2]. Dans le cas des mousses, les études soulignent l'importance de la fraction du liquide, qui diminue avec le temps en raison de la gravité, du drainage capillaire et de l'évaporation [3], ce qui aboutit à un état suffisamment « sec » de la mousse où elle finit par s'effondrer. Les mécanismes de déstabilisation des mousses sont similaires à ceux des émulsions. Cependant, d'autres phénomènes ont lieu, dus à la

présence du gaz (air) dans le système. Après la formation de la mousse, une réorganisation des bulles a lieu en raison de la gravité, ce qui cause une ségrégation gravitationnelle des bulles selon leur dimension. Une fois que le déplacement des bulles s'arrête, le drainage du liquide vers le bas domine, en réduisant la proportion de liquide dans la partie supérieure de la mousse. Le drainage gravitationnel dans le réseau de canaux est alors contrôlé par le déplacement du liquide des films minces (films formés dans la phase continue lorsque deux particules se rapprochent) vers les bords de Plateau. Ce phénomène, appelé succion capillaire, est dû à une différence de pression, ce qui provoque le drainage du liquide vers les bords de Plateau et les canaux [4].

La coalescence est l'un des principaux mécanismes de déstabilisation de ces systèmes, elle est caractérisée par la fusion des particules (gouttes/bulles), qui a lieu après le drainage et la rupture du film mince aqueux. Cette rupture des films minces peut être entraînée par deux biais, soit par le stochastique, dû aux fluctuations d'épaisseur dans le film mince, soit par le déterminisme, dû à l'interaction entre les forces capillaires et hydrodynamiques dans le film [5]. Dans le cas stochastique, différents auteurs ont suggéré que la probabilité de rupture d'un film séparant deux bulles augmente avec la taille (aire) du film [3, 6].

Le drainage et la déformation des films minces aqueux sont contrôlés par une interaction complexe entre les forces capillaires, intermoléculaires (pression de disjonction), et les contraintes hydrodynamiques et interfaciales induites par l'écoulement du liquide [1].

L'influence de la viscosité interfaciale sur le drainage du film mince a été examinée, mais le sujet est encore en discussion : une méthode simple et approximative pour décrire la magnitude des contraintes interfaciales est l'utilisation du facteur de mobilité  $\alpha$ .

Les facteurs de mobilité sont essentiellement des paramètres d'ajustement qui quantifient les déviations dans le comportement d'amincissement du film mince, par rapport à la prédiction de Stefan–Reynolds [1] :

$$\frac{dh}{dt} = \frac{2\alpha h^3 (\Delta P + \Pi_{disj})}{3\eta_f R_f^2} \quad (1)$$

où  $h$ ,  $\eta_f$  et  $R_f$  sont respectivement l'épaisseur, la viscosité et le rayon du film mince aqueux ;  $t$  est le temps de drainage,  $\Pi_{disj}$  la pression de disjonction et  $\Delta P$  la pression appliquée (représentée comme  $P_i$  dans la partie 2) qui provoque le drainage.

Cette équation décrit la vitesse de drainage /amincissement des films minces sous la condition de non-glissement aux limites du film mince (écoulement de Poiseuille). Cependant, une évaluation du drainage basée sur les déviations par rapport à la condition de non-glissement est bien-sûr approximative et ne fournit aucune information sur les mécanismes de stabilisation qui sont en jeu.

Dans le cas d'un drainage causé par des différences de courbure uniquement,  $\Delta P$  est égal à la pression de Laplace :  $\Delta P = 2 \Gamma_{eq}/R$ , où  $\Gamma_{eq}$  est la tension interfaciale d'équilibre et  $R$  le rayon de la goutte/bulle. Le facteur de mobilité est donc décrit comme suit :

$$\alpha = \frac{V}{V_{Re}} \quad (2)$$

où  $V = dh/dt$  est la vitesse réelle d'amincissement et  $V_{Re}$  la vitesse d'amincissement selon la prédiction de Stefan–Reynolds. Un facteur  $\alpha = 1$  signifie que l'amincissement suit cette prédiction. Au contraire, pour  $\alpha > 1$  et  $\alpha < 1$ , des contraintes interfaciales influencent l'amincissement. Dans le cas de  $\alpha < 1$ , le drainage est affecté par les contraintes dues aux interfaces viscoélastiques ou viscoplastiques, ou l'effet Marangoni [7, 8].

Le but de ce travail est donc de mieux comprendre la relation entre les propriétés de l'échelle microscopique (propriétés rhéologiques des interfaces eau-air) avec celles de l'échelle macroscopique (stabilité de la mousse). Il s'agit plus précisément de comprendre l'influence des contraintes interfaciales, comme la viscoélasticité interfaciale, sur la dynamique de drainage et de rupture du film mince aqueux, ce qui impacte directement le temps de coalescence et la stabilité des systèmes dispersés.

## 2. Matériels et méthodes

Pour stabiliser la mousse et donc les bulles d'air, la protéine BSA (grade V, Fisher Scientific) a été choisie et dispersée dans une phase aqueuse, constituée d'une solution saline tamponnée au phosphate à pH 7,4 (*phosphate buffered saline*, PBS). Les solutions de concentration de 10 à 300 mg/L ont été laissées sous agitation pendant trois heures. Ces solutions ont toujours été préparées avant chaque mesure/essai en raison de la formation d'agglomérats et de la contamination microbiologique lors du vieillissement.

### 2.1. Analyseur dynamique de mousse

La stabilité des mousses liquides a été déterminée à l'aide d'un analyseur DFA100, KRÜSS. Le liquide (25 mL de solution) est placé dans une colonne de mesure transparente d'un diamètre de 40 mm, située entre un panneau à LED linéaire (LED Panel) qui utilise une lumière bleue (469 nm) et un capteur linéaire (Line Sensor). Le capteur mesure la lumière transmise par la colonne sur toute sa hauteur en fonction du temps. La mousse est produite par injection d'air à 0,2 L/min, au travers d'un papier filtre d'une porosité de 12 – 25  $\mu\text{m}$ . Pour avoir une idée de la taille des bulles obtenues lors de l'essai, la structure de la mousse a été observée avec une caméra située à une hauteur de 50 mm (bas de la colonne : début de la formation de la mousse).

### 2.2. Caractérisation des interfaces

La tension interfaciale liquide-air est mesurée avec un tensiomètre à lame de Wilhelmy (K100, KRÜSS).

Les propriétés rhéologiques interfaciales ont été me-

surées avec un anneau à double paroi (DWR) placé dans un rhéomètre HR20 (Fig. 1). Les essais rhéologiques ont été faits à 25°C et la procédure expérimentale, en mode oscillatoire, divisée en 4 étapes : (i) étape d'adsorption et structuration des interfaces pendant 30 min, à une fréquence de 1 rad/s et une déformation de 1 %, (ii) balayage en déformation à une fréquence de 1 rad/s, (iii) étape de restructuration des interfaces pendant 15 min à 1 rad/s et 1 %, et (iv) balayage en fréquence à une déformation de 1 % (dans le domaine viscoélastique linéaire).



Figure 3. Rhéomètre HR20 avec la géométrie DWR (Waters | TA Instruments)

### 2.3. Dynamic thin film balance (TFB)

La technique TFB se compose de quatre éléments principaux : (i) un microscope vertical à étage fixe, (ii) un système de contrôle de pression, (iii) une chambre de pression interne fabriquée en aluminium, dans laquelle est placé (iv) le dispositif microfluidique appelé Bike-wheel. Le dispositif Bike-wheel est une puce basée sur la conception initiale de Cascão Pereira et al. [9]. Elle est fabriquée par photolithographie sur du verre de borosilicate (par Micronit Microfluidics) et est constituée de : (i) un trou d'un diamètre de 1 mm et d'une épaisseur de 400  $\mu\text{m}$ , (ii) 25 canaux (largeur de 45  $\mu\text{m}$  et profondeur de 20  $\mu\text{m}$ ) connectés au trou, tous conduisant à un canal circulaire de plus grandes dimensions [10]. Cette technique a été utilisée pour imiter la coalescence [11], déterminer la pression de disjonction avec la méthode classique du film mince à l'équilibre [9, 12], et pour suivre la dynamique de drainage du film mince.

Dans ce travail, cette technique est utilisée pour suivre la dynamique de drainage et le temps de coalescence entre deux bulles d'air. Le protocole expérimental consiste, tout d'abord, à former un film mince aqueux en état d'équilibre mécanique ( $P_{film} = P_{\infty}$ , où  $P_{film}$  est la pression dans le film mince et  $P_{\infty}$  la

pression aux bords de Plateau) au travers d'une pression appliquée ( $P_i$ ) dans l'air de la chambre où se situe le dispositif microfluidique. Ensuite, la pression  $P_i$  est augmentée en appliquant un  $\Delta P = 10$  Pa qui provoque le drainage du film mince jusqu'à sa rupture. Ce drainage est enregistré et une longueur d'onde monochromatique de 508 nm est utilisée pour la réflexion de la lumière au travers du film mince, ce qui permettra la détermination de son épaisseur (protocole décrit en détail dans les références [5, 11, 12]). Dix répétitions de la mesure ont été effectuées pour chaque concentration en protéine (10 et 300 mg/L de BSA).

L'épaisseur et le rayon expérimental lors du drainage du film mince ont été déterminés à l'aide du logiciel open source ImageJ. La vitesse de drainage théorique a été obtenue avec l'Équation (1) où le facteur de mobilité est fixé, égal à l'unité ( $\alpha = 1$ ), la viscosité volumique  $\eta_f$  est celle de l'eau, le rayon du film expérimental est  $R_f \approx O(10^{-4})$  m et la pression de disjonction  $\Pi_{disj}$  est estimée théoriquement avec des équations de la littérature (détaillées dans la référence [13]). Les courbes expérimentales ont été ajustées selon l'Équation (1) où le facteur de mobilité  $\alpha$  a été le paramètre d'ajustement.

## 3. Résultats

### 3.1. Stabilité de la mousse

La viscosité volumique de la phase aqueuse des mousses évaluées contenant 10 et 300 mg/L est de 0,981 mPa·s à 25°C (viscosité de l'eau). La tension de surface mesurée pour 10 mg/L de BSA est de  $58,4 \pm 2,0$  mN/m et de  $53,5 \pm 0,7$  mN/m pour la concentration de 300 mg/L.

La Figure 2 montre les résultats obtenus à partir de l'analyseur de mousse en termes de hauteur de mousse en fonction du temps. La mousse stabilisée avec 10 mg/L (Fig. 2a) est très peu stable et, après une min, elle se casse complètement. En revanche, la mousse avec 300 mg/L de BSA (Fig. 2b) reste stable pendant une quarantaine de minutes. La phase de formation de la mousse, pour 10 mg/L de BSA dans la phase aqueuse, est d'environ 30 s. Cette mousse atteint un maximum de hauteur autour de 100 mm, ensuite, elle se casse rapidement par suite de la coalescence des bulles d'air. Dans le cas de 300 mg/L, la formation de mousse prend approximativement 45 s jusqu'au maximum de hauteur de 220 mm. Puis, la mousse se déstabilise progressivement par coalescence des bulles en environ 2500 s ( $\approx 45$  min), avec une mousse résiduelle persistante sur quelques mm.

La structure de la mousse observée à 25 s d'injection d'air dans la colonne de moussage, pour chaque con-



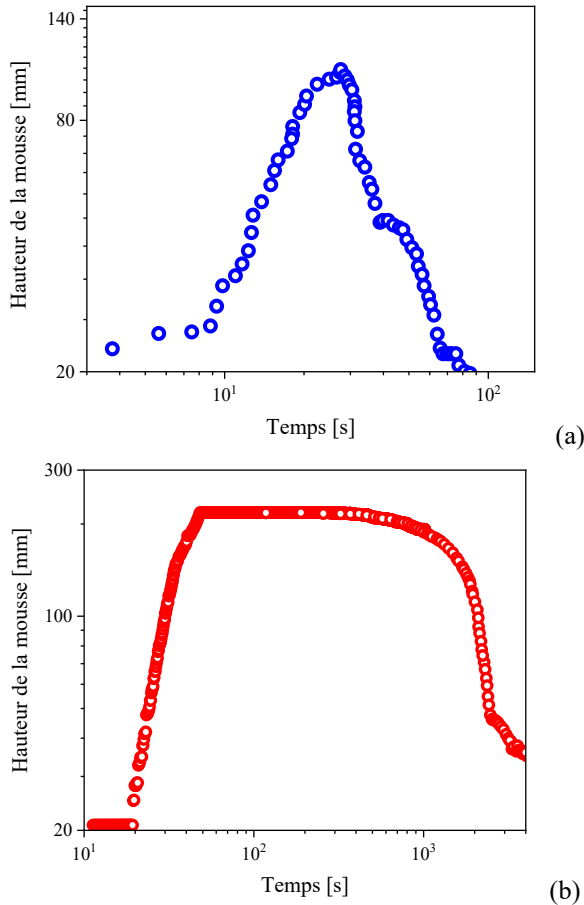


Figure 4. Évolution de la hauteur de la mousse en fonction du temps dans la colonne de l'analyseur DFA100. Phase aqueuse avec : (a) 10 mg/L de BSA et (b) 300 mg/L de BSA.

centration, est présentée dans la Figure 3. Le diamètre moyen des bulles pour la mousse avec 300 mg/L de BSA dans la phase aqueuse est de  $0,44 \pm 0,17$  mm, tandis que le diamètre moyen pour la concentration de 10 mg/L est de  $1,13 \pm 1,37$  mm. Ces résultats montrent une différence de temps de vie des bulles formées dans les deux phases continues : les bulles d'air coalescent plus rapidement dans la phase aqueuse avec la concentration la plus faible, au contraire de la mousse avec la concentration plus élevée pour laquelle les bulles sont plus stables et ont un diamètre inférieur à 0,5 mm. La grande stabilité de la mousse à une concentration de 300 mg/L comparée à celle de 10 mg/L de BSA est certainement liée à la tension de surface plus faible, aux propriétés rhéologiques interfaciales et à la polydispersité des bulles obtenues dans la colonne de mousse. Cette dispersité influence les mécanismes qui se produisent en même temps, comme la ségrégation gravitationnelle, le drainage du liquide (des films minces) et donc la coalescence.

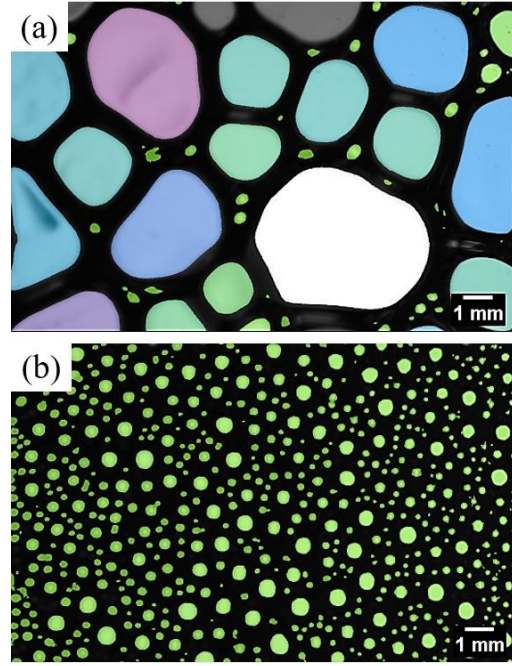


Figure 3. Structure de la mousse formée dans la colonne DFA100, image prise 25 s après le démarrage d'injection d'air (à 50 mm de hauteur de la colonne) pour (a) 10 mg/L et (b) 300 mg/L de BSA dans la phase aqueuse.

### 3.2. Propriétés interfaciales

Les propriétés viscoélastiques interfaciales ont été mesurées et comparées pour les deux concentrations. Une concentration intermédiaire (50 mg/L de BSA), représentée en couleur vert clair dans les Figures 4 et 5, a également été évaluée pour suivre la tendance des modules viscoélastiques en fonction de l'augmentation de la concentration en protéine dans la phase aqueuse. Le nombre de Boussinesq ( $|Bo| = |\eta_i|/(a \eta)$ , où  $a = 0,707$  mm est l'échelle de longueur caractéristique de la géométrie DWR [14],  $\eta_i$  la viscosité interfaciale et  $\eta$  la viscosité de la sous-phase) a été également déterminé pour s'assurer que la réponse obtenue du cisaillement provienne de l'interface et pas de l'écoulement des sous-phases. Ainsi,  $Bo \approx O(10^3)$  indique que la réponse viscoélastique est issue de l'interface liquide – air et n'est pas perturbée par les sous-phases.

La première étape d'adsorption et structuration de la protéine à l'interface présente, dès le début, une réponse viscoélastique remarquable pour les concentrations de BSA évaluées. La Figure 4 montre les modules viscoélastiques lors du cisaillement de l'interface dès l'instant zéro (interfaces fraîches) et pendant toute l'étape de structuration (vieillessement) de la protéine à l'interface. Les modules obtenus sont constants tout au long de la mesure, où les modules les plus élevés correspondent à la concentration en protéine de 300 mg/L. La réponse viscoélastique pen-



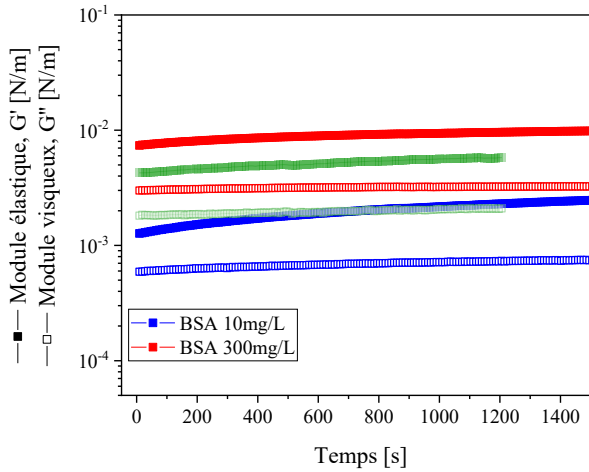


Figure 4. Modules viscoélastiques pendant l'étape d'adsorption et structuration des interfaces à 1 rad/s et à 1 % de déformation.

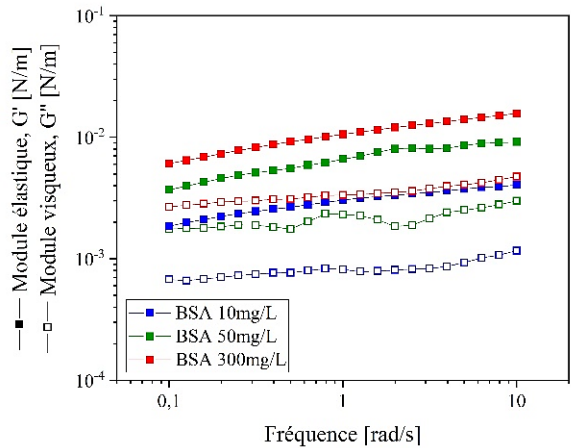
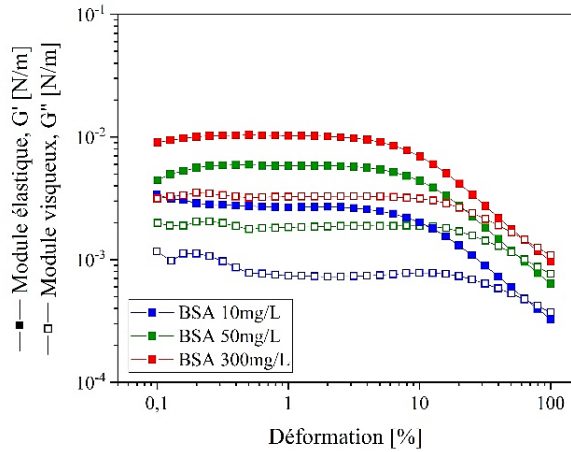


Figure 5. Modules viscoélastiques après cisaillement de l'interface eau - air pour différentes concentrations de protéine dans la phase aqueuse : (a) balayage en déformation à 1 rad/s et (b) balayage en fréquence à 1 % de déformation.

dant les étapes de balayage en déformation et en fréquence (Fig. 5) montre la même tendance : les modules augmentent avec l'augmentation de BSA dans la solution. La Figure 5a montre les modules

élastiques et visqueux en fonction du pourcentage de déformation de l'interface liquide-air. Ces résultats montrent que les films interfaciaux structurés avec la protéine BSA sont viscoélastiques avec un comportement rigide dominant ou de caractère solide ( $G'_i > G''_i$ ). Le point de croisement des modules est proche entre les concentrations de 10 et 300 mg/L et il correspond à une déformation autour de 60 %, ce qui donne une large gamme de déformation où le module d'élasticité domine. Le balayage en fréquence (Fig. 5b) montre un écart important entre le module élastique et visqueux pour les trois concentrations, avec une légère dépendance des modules avec la fréquence de cisaillement (Fig. 3b). Ces valeurs des modules viscoélastiques obtenues expérimentalement sont comparables avec les données rapportées dans la littérature [15-17].

### 3.3. Temps de coalescence et drainage du film mince aqueux

Le temps de coalescence entre deux bulles d'air dans le dispositif TFB, obtenu pour les concentrations respectives de 10 et 300 mg/L de BSA, est  $7,56 \pm 1,45$  s et  $16,63 \pm 3,71$  s. Ceci peut être corrélé avec le temps de stabilisation de la mousse « humide », c'est-à-dire, le temps de stabilité de la mousse dans la zone où la fraction du liquide est en accord avec les conditions du film mince formé dans le TFB. Ainsi, plus le temps de coalescence est long, plus la mousse reste stable.

(a) La prédiction de Reynolds a été établie pour un drainage des films minces aqueux ayant des interfaces immobiles et planes, c'est pourquoi il est nécessaire de vérifier si les interfaces structurées avec la protéine BSA restent planes et immobiles lors du drainage du film mince, pour valider ainsi l'utilisation de l'équation (1) dans la condition de  $\Delta P_{\text{drainage}} = 10$  Pa : il a été observé que les films interfaciaux structurés avec des protéines BSA sont des films (interfaces) immobiles car, une fois adsorbées, elles forment un réseau rigide et stable. Ceci a été confirmé avec les vidéos obtenues du dispositif TFB, qui ne montrent pas d'écoulement des molécules adsorbées aux interfaces (absence des effets Marangoni), ni de fluctuations au niveau de l'épaisseur du film mince. Les résultats de rhéologie interfaciale confirment également un comportement rigide de l'interface, ce qui valide l'utilisation de la prédiction de Reynolds dans les conditions expérimentales évaluées dans ce travail.

La vitesse de drainage (épaisseur du film mince en fonction du temps) obtenue expérimentalement et la vitesse de drainage selon la prédiction de Reynolds pour 10 et 300 mg/L de BSA dans la phase aqueuse

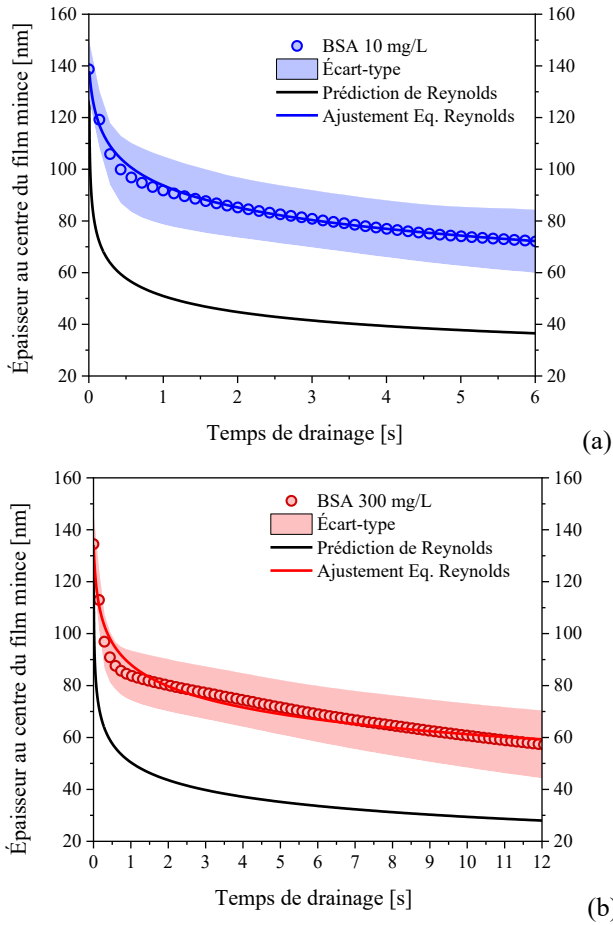


Figure 6. Vitesse de drainage expérimentale du film mince comparée avec la prédiction de Reynolds pour des films contenant (a) 10 mg/L et (b) 300 mg/L de BSA dans la phase continue.

sont présentées dans la Figure 6. Les régions ombrées dans les courbes expérimentales représentent l'écart-type et les cercles la valeur moyenne des données expérimentales. L'écart observé dans la Figure 6a et 6b entre les courbes expérimentales (symboles) et la prédiction de Reynolds (ligne noire) est en raison du facteur de mobilité. Le facteur  $\alpha$  obtenu après l'ajustement des données expérimentales avec l'équation (1) est inférieur à l'unité pour les deux concentrations et il suggère donc une influence de la viscoélasticité interfaciale sur le drainage du film mince, comme il a été déjà rapporté dans la littérature [1]. Ce facteur de mobilité inclut de même une incertitude quant à la forme ou la variation d'épaisseur tout au long du film mince (fossette initiale observée dans certaines expériences), ce qui pourrait expliquer le meilleur ajustement de la courbe expérimentale avec la courbe théorique de Reynolds au début du drainage, pour la concentration de 10 mg/L de BSA.

La Figure 7 compare la vitesse de drainage expérimentale des deux concentrations évaluées. Cette vitesse ne change pas en fonction de la concentration de

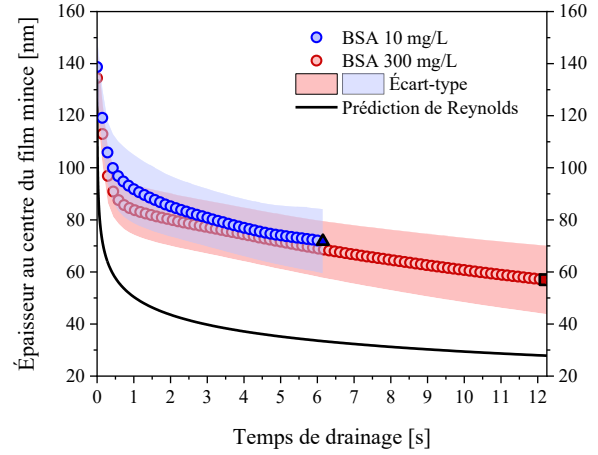


Figure 7. Comparaison de la vitesse de drainage expérimentale du film mince avec 10 et 300 mg/L de BSA.  $\Delta$  et  $\square$  représentent l'épaisseur à la rupture du film mince.

BSA, ce qui a été également observé dans les résultats de Lin et al. [18]. Cependant, l'épaisseur à la rupture du film mince, ou épaisseur critique ( $h_{crit}$ ), diffère entre les deux concentrations (représentée en forme de  $\Delta$  et  $\square$  dans la Figure 7).

Dans le cas du film mince avec 300 mg/L de BSA, l'épaisseur critique  $h_{crit}$  est égale à  $51 \pm 17$  nm, qui est inférieure à celle du film mince avec 10 mg/L de BSA,  $h_{crit} = 68 \pm 11$  nm. D'autre part, le rayon du film à la rupture est de  $0,19 \pm 0,04$  mm pour la concentration de 300 mg/L et de  $0,16 \pm 0,04$  mm pour le film mince avec 10 mg/L de BSA. La différence de concentration de molécules de BSA dans le film mince et aux interfaces (augmentation des modules viscoélastiques et des répulsions stériques avec la concentration) peut contribuer à la stabilité du film mince pendant son amincissement, ce qui aboutit à une  $h_{crit}$  plus petite pour la concentration de 300 mg/L. Cependant, le rayon du film n'est pas impacté par la concentration.

Afin de pouvoir conclure de manière plus précise sur les résultats issus du dispositif TFB, il faudrait connaître l'état de la couche de protéine adsorbée tout au long du film mince et ainsi l'impact de la concentration sur l'épaisseur à la rupture. Toutefois, ces résultats donnent une estimation qualitative et approximative de l'influence des contraintes interfaciales sur le drainage du film mince : un ralentissement du drainage par rapport à l'écoulement de Poiseuille en raison de la viscoélasticité interfaciale. Cependant, ces résultats ne révèlent pas toutes les interactions et phénomènes qui sont en jeu lors du drainage, par exemple l'interaction entre les molécules adsorbées et celles qui restent dans la sous-phase.

### 3. Conclusions

La stabilité des mousses contenant dans la phase aqueuse 10 et 300 mg/L de BSA a été observée. L'augmentation de la concentration de la protéine en solution a considérablement impacté cette stabilité : la mousse formée avec 300 mg/L est beaucoup plus stable et avec de fines bulles dispersées, tandis que pour 10 mg/L, le mousse n'était pas stable. Ces résultats de l'échelle macroscopique ont été corrélés avec le temps de coalescence obtenu avec la technique TFB. Les temps de coalescence augmentent en fonction de la concentration, ce qui, à l'échelle macroscopique, implique une mousse stable.

En regardant les propriétés interfaciales en fonction de la concentration de BSA, il a été observé que ces interfaces structurées avec la protéine ont une réponse viscoélastique après cisaillement qui augmente avec l'augmentation de la concentration en BSA.

La vitesse de drainage mesurée expérimentalement pour 10 et 300 mg/L de BSA a été comparée avec la prédiction de Reynolds (écoulement de Poiseuille), ajustée à l'aide du facteur de mobilité. La vitesse de drainage expérimentale obtenue est cinq fois plus lente que celle de la théorie, ce qui est lié à la présence de contraintes interfaciales, comme la viscoélasticité interfaciale, impactant la vitesse de drainage des films minces. Cependant, il a été observé que l'augmentation des modules viscoélastiques avec l'ajout de protéine n'influence pas cette vitesse. La différence trouvée dans le temps de coalescence est donc associée à la rupture du film mince dont l'épaisseur diminue quand la concentration en BSA augmente.

La rhéologie interfaciale, la structure à l'interface de la protéine et les interactions stériques sont des variables qui ne peuvent pas être découplées. Elles interagissent lors du drainage et peuvent être les responsables de la stabilité des films minces évalués et qui donnent une épaisseur critique (épaisseur à la rupture) plus faible à 300 mg/L, comparée avec l'épaisseur de rupture du film mince stabilisé avec 10 mg/L de BSA. Ceci peut être corrélé avec les temps de coalescence obtenus et ainsi avec la stabilité des mousses observées. Enfin, cette étude a permis de clairement mettre en évidence une corrélation entre la stabilité macroscopique des mousses et les propriétés interfaciales des bulles qui impactent les phénomènes microscopiques liés à la déstabilisation des systèmes dispersés, comme la coalescence, les viscosités volumiques des phases continues étant identiques.

### Références

- [1] E. Chatzigiannakis, N. Jaensson, J. Vermant. Thin liquid films: Where hydrodynamics, capillarity, surface stresses and intermolecular forces meet. *Current Opin. Colloid Interf. Sci.*, 53:101441 (2021).
- [2] D. Langevin. Recent advances on emulsion and foam stability. *Langmuir*, 39, 3821 – 3828 (2023).
- [3] E. Rio, A.L. Biance. Thermodynamic and mechanical timescales involved in foam film rupture and liquid foam coalescence. *Chem. Phys. Chem.*, 15, 3692-3707 (2014).
- [4] J.L. Salager, L. Choplin. Mousses: formation, formulation et propriétés. *Tech. Ingé.*, 1, J2200 (2008).
- [5] E. Chatzigiannakis, J. Vermant. Breakup of thin liquid films: From stochastic to deterministic. *Phys. Rev. Lett.*, 125, 158001 (2020).
- [6] E. Forel, B. Dollet, D. Langevin, E. Rio. Coalescence in two-dimensional foams: A purely statistical process dependent on film area. *Phys. Rev. Lett.*, 122, 088002 (2019).
- [7] N. Politova, S. Tcholakova, N.D. Denkov. Factors affecting the stability of water-oil-water emulsion films. *Colloids Surf. A*, 522, 608–620 (2017).
- [8] P. Tchoukov, F. Yang, Z. Xu, T. Dabros, J. Czarnecki, J. Sjöblom. Role of asphaltenes in stabilizing thin liquid emulsion films. *Langmuir*, 30, 3024–3033 (2014).
- [9] L.G. Cascão Pereira, C. Johansson, H.W. Blanch, C.J. Radke. A bike-wheel microcell for measurement of thin-film forces. *Colloids Surf. A*, 186, 103–111 (2001).
- [10] P. J. Beltramo, R. van Hooghten, J. Vermant. Millimeter-area, free standing, phospholipid bilayers. *Soft Mat.*, 12, 4324–4331 (2016).
- [11] E. Chatzigiannakis, P. Veenstra, D. ten Bosch, J. Vermant. Mimicking coalescence using a pressure-controlled dynamic thin film balance. *Soft Mat.*, 16, 9410–9422 (2020).
- [12] A. Mikhailovskaya, E. Chatzigiannakis, D. Renggli, J. Vermant, C. Monteux. From individual liquid films to macroscopic foam dynamics: A comparison between polymers and a nonionic surfactant. *Langmuir*, 38, 10768–10780 (2022).
- [13] E. Chatzigiannakis, J. Vermant. Breakup of thin liquid films: From stochastic to deterministic. *Phys. Rev. Lett.*, 125, 158001 (2020).
- [14] D. Renggli, A. Alicke, R. H. Ewoldt, J. Vermant. Operating windows for oscillatory interfacial shear rheology. *J. Rheol.*, 64, 141–160 (2020).
- [15] V. Mitropoulos, A. Mütze, P. Fischer. Mechanical properties of protein adsorption layers at the air/water and oil/water interface: A comparison in light of the thermodynamical stability of proteins. *Adv. Colloid Interf. Sci.*, 206, 195–206 (2014).

- [16] V. Sharma, A. Jaishankar, Y. Wang, G. H. McKinley. Rheology of globular proteins: apparent yield stress, high shear rate viscosity and interfacial viscoelasticity of bovine serum albumin solutions. *Soft Mat.*, 7, 5150 (2011).
- [17] A. Jaishankar, V. Sharma, G. H. McKinley. Interfacial viscoelasticity, yielding and creep ringing of globular protein–surfactant mixtures. *Soft Mat.*, 7, 7623 (2011).
- [18] G. Lin, J.M. Frostad, G.G. Fuller. Influence of interfacial elasticity on liquid entrainment in thin foam films. *Phys. Rev. Fluids*, 3, 11 (2018).

### [Abridged English version]

#### **Influence of interfacial viscoelastic properties on foam stability**

Dispersed systems like foams and emulsions are common to foodstuffs, consumer products, biological systems, industrial processes, etc. Depending on their application, the involved industries are interested in either a high or a low stability. The first one is typically obtained by adding surface-active molecules (surfactants, proteins, amphiphile molecules, etc.). Low stability, on the contrary, facilitates the separation of the phases and allows for instance wastewater treatment. The coalescence is thus easily obtained, allowing an easy separation. Often, the rate determining step in coalescence is thin film drainage. The influence of interfacial rheological stresses, occurring in the stress boundary condition, on the hydrodynamic film drainage has been pointed out, but the detailed influence of the interfacial rheological response is still not fully understood. The aim of this work is to contribute to the experimental data and correlate this influence of interfacial rheology with macroscopic scale destabilization. The globular protein Bovine Serum Albumin (BSA) was chosen to study the impact of microscopic properties on foam stability because it leads neither to strong electrostatic repulsions nor to outspoken Marangoni effects. This system offers the opportunity to focus on the effects of interfacial viscoelastic properties. The microscopic scale study was carried out with a dynamic Thin Film Balance technique to determine the drainage rate and the mobility factor of thin films formed between two bubbles. Interfacial rheological properties of air-water interfaces were measured with a Double Wall Ring (DWR) geometry, while the foam stability was assessed through a Dynamic Foam Analyzer. The results suggest that the interfacial viscoelastic properties sufficiently affect the boundary conditions by reducing the drainage rate compared to that of interfaces without rheological properties. We observed a simple correlation between the stability of foams and the viscoelastic interfacial properties.

# Etude théorique et numérique sur l'étalement d'objets viscoplastiques bidimensionnels impactant une surface solide

K. Isukwem, E. Hachem et A. Pereira

*Mines Paris, Université PSL, Centre de mise en forme des matériaux (CEMEF), UMR CNRS 7635, 06904 Sophia-Antipolis*

Reçu le 10 novembre 2023 - Version finale acceptée le 29 février 2024

-----

**Résumé :** Cette étude théorique et numérique s'intéresse aux mécanismes physiques pilotant l'étalement d'objets viscoplastiques bidimensionnels millimétriques/centimétriques à la suite de leur impact sur une surface solide en absence de glissement. Nos simulations numériques bidimensionnelles sont fondées sur une approche variationnelle multi-échelle consacrée aux écoulements multiphasiques non-newtoniens. Les résultats obtenus sont analysés à la lumière de bilans énergétiques et de lois d'échelles. Trois régimes d'étalement sont observés : le régime inertio-visqueux (résultant d'une compétition entre les contraintes inertielle et visqueuse) ; le régime inertio-plastique (émergeant d'un équilibre entre les contraintes inertielle et plastique) ; et le régime mixte inertio-visco-plastique (pour lequel les contraintes inertielle, visqueuse et plastique sont toutes les trois capitales). Ces résultats sont résumés sous la forme d'une courbe maîtresse donnant l'étalement maximal des objets viscoplastiques en fonction d'un seul nombre sans dimension appelé ici nombre d'impact.

**Mots-clés :** Impact, Objets bidimensionnels, Viscoplasticité, Fluide de Bingham, Simulations numériques bidimensionnelles, Lois d'échelles.

[Abridged English version on last page]

## 1. Introduction

L'étalement d'un fluide impactant une surface solide est un problème cardinal en rhéologie, trouvant des applications dans plusieurs domaines [1, 2]. Parmi ces applications, on compte la bio-impression de cellules, de tissus et d'organes via l'impact de gouttes, la décontamination nucléaire par pulvérisation, la pulvérisation de pesticides, le revêtement par pulvérisation et la maîtrise d'incendies [1-6].

Certaines des applications mentionnées ci-dessus font appel à des fluides se comportant à la fois comme un solide parfait (non-déformable) sous une faible contrainte et un liquide non-newtonien au-delà d'une contrainte seuil  $\tau_0$ , c'est-à-dire des fluides viscoplastiques [7-11]. Plus spécifiquement, des interactions microstructurales développées dans ces matériaux (forces attractives/répulsives intermoléculaires, frottement, pont capillaire etc.) sont traduites à l'échelle macroscopique à partir d'une contrainte seuil et d'une viscosité  $\eta$  dépendant de la vitesse de cisaillement associée à l'écoulement  $|\dot{\gamma}|$ . Cette viscosité est très souvent représentée par l'équation de Bingham, selon

laquelle  $\eta = k + \tau_0/|\dot{\gamma}|$ , où  $k$  est la consistance du fluide [7-11]. La liste de matériaux pouvant se comporter comme un fluide de Bingham est vaste et inclut, entre autres, des suspensions minérales (bentonite, kaolin, noir de carbone, granulaires, etc.), des suspensions organiques/gels (Carbopol, alginate, ketchup, etc.), des émulsions (mayonnaise) et des mousses [12-18].

Contrairement aux fluides newtoniens, l'étalement de fluides viscoplastiques reste relativement peu étudié à l'heure actuelle [19-23]. En outre, la quasi-totalité des travaux consacrés aux impacts de fluides viscoplastiques reste focalisée sur des objets sphériques, alors que, dans la plupart des cas réalistes, ces objets sont non-sphériques du fait de la présence de la contrainte seuil (souvent la contrainte seuil dépasse la pression capillaire). Très récemment, Isukwem et al. [24] ont analysé l'impact de gouttes viscoplastiques prolates, prismatiques et cylindriques sur une surface solide collante (absence de glissement), mettant en évidence le rôle pivot joué par la forme initiale de ces objets dans leur étalement. Cette première étude est restreinte aux objets tridimensionnels (3D) axisymé-

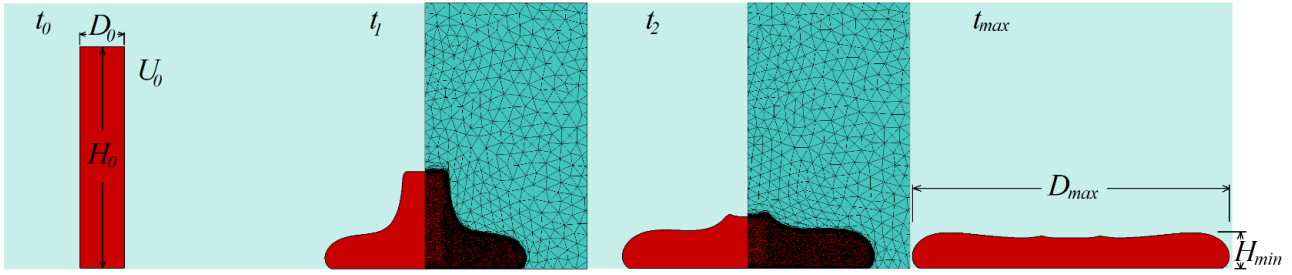


Figure 1. Simulation numérique multiphasique : impact et étalement typiques d'un objet bidimensionnel viscoplastique de hauteur initiale  $H_0$ , épaisseur initiale  $D_0$ , masse volumique  $\rho$ , consistance  $k$ , contrainte seuil  $\tau_0$ , tension de surface  $\sigma$  et vitesse d'impact  $U_0$  sur une surface solide collante. A la suite de son impact à l'instant  $t_0$ , l'objet s'étale jusqu'à atteindre un étalement maximal  $D_{max}$  et une hauteur minimale  $H_{min}$  à l'instant  $t_{max}$ . L'objet 2D et la surface solide sont tous les deux entourés par de l'air. Le maillage (illustré par les lignes noires) est composé d'environ  $10^6$  éléments dont la taille minimale est de 1  $\mu\text{m}$ .

triques millimétriques/centimétriques. Elle devrait, par conséquent, être étendue à d'autres morphologies, dont celle des objets présentant une longueur beaucoup plus importante que leur largeur (= épaisseur) et hauteur, c'est-à-dire des objets pouvant être considérés comme étant bidimensionnels (2D). Dans ce cadre, une des questions clés est la suivante : peut-on prédire l'étalement maximal atteint par un objet 2D viscoplastique à la suite de son impact sur une surface collante ? Nous y apporterons une réponse dans le présent travail.

Nous présentons ici une étude théorique et numérique consacrée aux mécanismes physiques pilotant l'étalement d'objets viscoplastiques bidimensionnels millimétriques/centimétriques à la suite de leur impact sur une surface solide collante. Nos simulations numériques bidimensionnelles sont fondées sur une approche variationnelle multi-échelle consacrée aux écoulements multiphasiques non-newtoniens (section 2). Les résultats obtenus sont analysés à la lumière de bilans énergétiques et de lois d'échelles (section 3).

## 2. Approche théorique et numérique

Comme souligné précédemment, nous menons ici une étude théorique et numérique portant sur l'étalement d'objets viscoplastiques bidimensionnels (2D) millimétriques/centimétriques, à la suite de leur impact sur une surface solide, comme illustré sur la Figure 1. Ces objets, ayant une hauteur initiale  $H_0$ , épaisseur initiale  $D_0$ , masse volumique  $\rho$ , consistance  $k$ , contrainte seuil  $\tau_0$  et tension de surface  $\sigma$ , tombent par gravité impactant par la suite une surface solide collante à une vitesse  $U_0$  à l'instant  $t_0$ . Ils s'étalent ainsi sur la surface impactée pendant que leur énergie cinétique est à la fois convertie en énergie de surface et dissipée par des effets viscoplastiques, jusqu'à atteindre un étalement maximal  $D_{max}$  et une hauteur minimale  $H_{min}$  à un instant  $t_{max}$ . L'étalement est montré sur la Figure 1 à quatre instants différents,

compris entre  $t_0$  (impact) et  $t_{max}$  (étalement maximal).

Les objets 2D et la surface solide sont entourés par de l'air dont la masse volumique est représentée par  $\rho_{air}$  et la viscosité est indiquée par  $\eta_{air}$ .

L'éventuel rétrécissement des objets induit par la tension de surface à la suite de l'étalement n'est pas analysé ici. Des impacts menant à des éclaboussures ne sont pas non plus considérés [5, 25].

Notre approche computationnelle est fondée sur une bibliothèque d'éléments finis massivement parallèle CIMLIB-CFD [26], consacrée aux écoulements multiphasiques non-newtoniens [27-30]. Plus spécifiquement, on applique l'équation de conservation de la quantité de mouvement (Eq. (1)) à l'écoulement solénoïdal ( $\nabla \cdot \mathbf{u} = 0$ ) décrit précédemment (Fig. 1) :

$$\rho \left( \frac{\partial \mathbf{u}}{\partial t} + \mathbf{u} \cdot \nabla \mathbf{u} - \mathbf{g} \right) = -\nabla p + \nabla \cdot \boldsymbol{\tau} + \mathbf{f}_{st} \quad (1)$$

où  $\mathbf{u}$  est le vecteur vitesse,  $\nabla$  est l'opérateur gradient,  $\mathbf{g}$  est le vecteur pesanteur,  $p$  est la pression,  $\boldsymbol{\tau}$  est le tenseur des contraintes visqueuses et  $\mathbf{f}_{st}$  représente la force associée à la tension de surface. Cette dernière est définie comme  $\mathbf{f}_{st} = -\sigma \kappa \Phi \mathbf{n}$ , où  $\sigma$  est la tension de surface,  $\kappa$  est la courbure de l'interface des objets 2D,  $\Phi$  est la fonction de Dirac et  $\mathbf{n}$  est le vecteur normal à l'interface des objets. En outre, le tenseur des contraintes visqueuses est défini comme  $\boldsymbol{\tau} = \eta \dot{\boldsymbol{\gamma}}$ , pour lequel  $\dot{\boldsymbol{\gamma}}$  représente le tenseur vitesse de déformation  $\dot{\boldsymbol{\gamma}} = (\nabla \mathbf{u} + \nabla \mathbf{u}^T)$ . Nos objets 2D sont décrits comme étant un fluide de Bingham dont la viscosité  $\eta$  est donnée par :

$$\eta = k + \frac{\tau_0}{|\dot{\boldsymbol{\gamma}}|} \left[ 1 - \exp \left( -\frac{|\dot{\boldsymbol{\gamma}}|}{\dot{\gamma}_p} \right) \right] \quad (2)$$

Comme observé, cette viscosité est couplée à la régularisation dite de Papanastasiou (indiquée entre

crochets) afin d'éviter une divergence numérique lorsque la norme du tenseur vitesse de déformation  $|\dot{\gamma}|$  tend vers zéro [31]. Grâce à ce terme de régularisation, la viscosité atteint un plateau maximal quand  $|\dot{\gamma}| < \dot{\gamma}_p$ , où  $\dot{\gamma}_p = 10^{-6} \text{ s}^{-1}$ . Ce plateau maximal étant très élevé (entre  $10^5$  et  $10^{10} \text{ Pa}\cdot\text{s}$ ), l'objet se comporte comme un solide à l'échelle de temps caractéristique de nos écoulements ( $\approx 1\text{-}10 \text{ ms}$ ).

Les méthodes numériques utilisées ici sont fondées sur une approche variationnelle multi-échelle (en anglais *Variational Multiscale Method* ou *VMS*), couplée à une méthode d'adaptation de maillages anisotropes. Les maillages utilisés sont composés d'environ  $10^6$  éléments dont la taille minimale est égale à  $1 \mu\text{m}$  (voir les lignes noires sur la Figure 1) [27-30]. L'évolution de l'interface des objets 2D au fil du temps est décrite en utilisant une fonction de type *Level-Set* [32].

Dans le présent travail, les objets 2D sont millimétriques/centimétriques. Leur facteur de forme  $H_0/D_0$  varie entre 1 et 7, tandis que leur vitesse à l'impact  $U_0$  est comprise entre 1 et 10 m/s. En outre, nous explorons un large éventail de contraintes seuils :  $0,1 \text{ Pa} \leq \tau_0 \leq 10000 \text{ Pa}$ . La consistance et la masse volumique des objets 2D sont fixées à  $k = 1 \text{ Pa}\cdot\text{s}$  et  $\rho = 1000 \text{ kg/m}^3$ . La viscosité et la masse volumique de l'air sont fixées à  $\eta_{air} = 10^{-5} \text{ Pa}\cdot\text{s}$  et  $\rho_{air} = 1 \text{ kg/m}^3$ . Enfin, une condition de non-glissement est imposée entre les objets 2D et la surface solide, tandis que des contraintes normales nulles sont imposées au niveau des parois du domaine de calcul [24].

Les nombres sans dimension dominant le problème en question  $\Pi_i$  sont mis en évidence à partir du théorème de Vaschy-Buckingham (ou simplement théorème- $\Pi$ ) [24], dont les variables physiques sont  $H_0$ ,  $D_0$ ,  $U_0$ ,  $\rho$ ,  $k$ ,  $\tau_0$ ,  $\sigma$  et  $g$ , tandis que les unités fondamentales sont la masse, la distance et le temps. Cela nous mène à cinq quantités sans dimension importantes :

$$\Pi_1 = \frac{H_0}{D_0} \quad (3)$$

$$\Pi_2 = \frac{k(U_0/D_0)}{\rho U_0^2} \quad (4)$$

$$\Pi_3 = \frac{\tau_0}{\rho U_0^2} \quad (5)$$

$$\Pi_4 = \frac{\rho g D_0}{\rho U_0^2} \quad (6)$$

$$\Pi_5 = \frac{\sigma/D_0}{\rho U_0^2} \quad (7)$$

où  $\Pi_2 = 1/\text{Re}$  (Re représentant le nombre de Reynolds),  $\Pi_3 = \text{Pl}$  (Pl dénotant le nombre plastique),  $\Pi_4 = 1/\text{Fr}$  (Fr indiquant le nombre de Froude) et  $\Pi_5 = 1/\text{We}$  (We étant le nombre de Weber). Nos objets viscoplastiques étant millimétriques et/ou centimétriques,  $\rho g D_0$  et  $\sigma/D_0$  deviennent négligeables face aux contraintes inertielle  $\rho U_0^2$ , visqueuse  $k(U_0/D_0)$  et seuil  $\tau_0$  (on montrera cela plus en détail dans la section 3). Par conséquent, notre problème n'est dominé que par trois nombres sans dimension :

$$\frac{H_0}{D_0} \quad (\text{facteur de forme}) \quad (8)$$

$$\text{Re} = \frac{\rho U_0^2}{k(U_0/D_0)} \quad (\text{nombre de Reynolds}) \quad (9)$$

$$\text{Pl} = \frac{\tau_0}{\rho U_0^2} \quad (\text{nombre plastique}) \quad (10)$$

Les effets de ces trois nombres sans dimension sur l'étalement des objets 2D sont mis en lumière dans la section 3. Autrement dit, nos résultats sont présentés en fonction de ces trois nombres sans dimension.

### 3. Résultats et discussions

La Figure 2 illustre l'étalement d'objets bidimensionnels de rapport de forme  $H_0/D_0 = 1$ , à la suite de leur impact sur une surface solide pour trois couples Re-Pl différents : Re = 5, Pl = 0,0001 (Fig. 2a) ; Re = 25, Pl = 0,0001 (Fig. 2b) ; Re = 25, Pl = 0,04 (Fig. 2c). Chaque sous-figure est composée de cinq images illustrant l'expansion de l'objet 2D à cinq instants différents, de l'impact ( $t/t_{max} = 0$ ) à l'étalement maximal ( $t/t_{max} = 1$ ). Ces images montrent non seulement la morphologie instantanée des objets 2D, mais aussi les zones se comportant comme un solide parfait ( $|\boldsymbol{\tau}| \leq \tau_0$  ; zones noires) et celles se comportant comme un liquide non-newtonien ( $|\boldsymbol{\tau}| > \tau_0$  ; zones grises) à gauche, ainsi que les contours de la vitesse de déformation  $|\dot{\gamma}|$  normée par  $U_0/D_0$  à droite.

Comme observé en confrontant les Figures 2a et 2b, l'accentuation de la contrainte inertielle face à la contrainte visqueuse via l'augmentation de Re conduit à un plus grand étalement relatif  $D_{max}/D_0$ . L'effet opposé se produit en majorant Pl, comme illustré en comparant les figures 2b et 2c. Ces tendances sont également mises en évidence sur la Figure 3, pour laquelle les expériences numériques



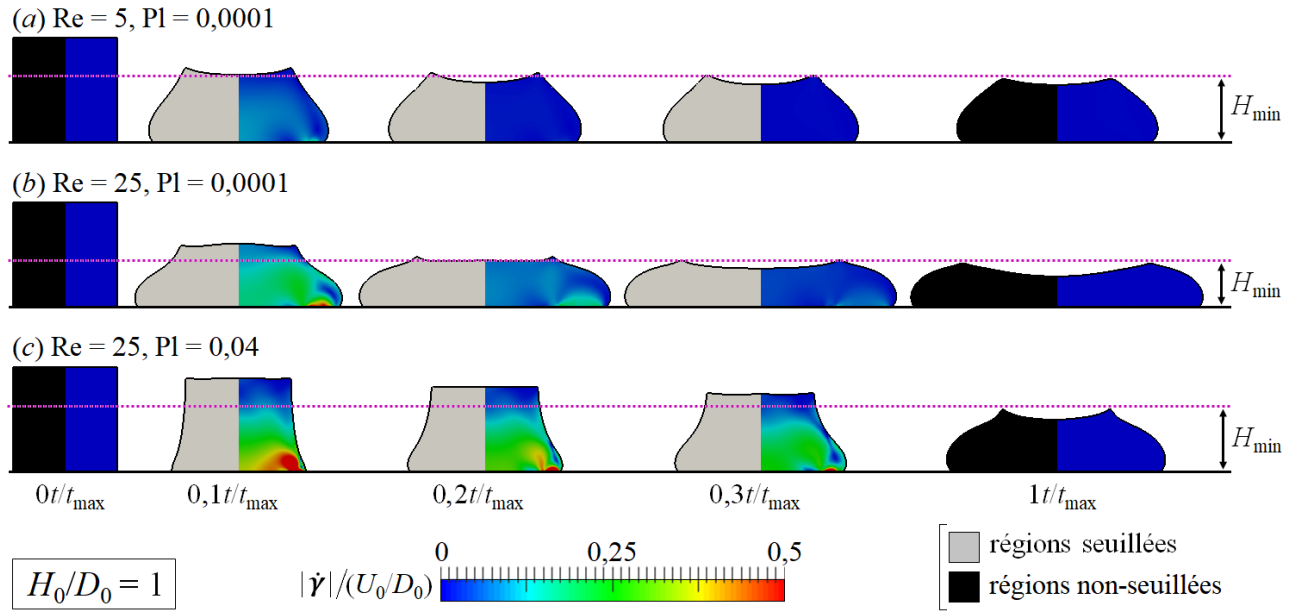


Figure 2. Etalement d'objets bidimensionnels de rapport de forme  $H_0/D_0 = 1$ , à la suite de leur impact sur une surface solide pour trois couples  $Re-Pl$  différents : (a)  $Re = 5, Pl = 0,0001$  ; (b)  $Re = 25, Pl = 0,0001$  ; (c)  $Re = 25, Pl = 0,04$ . Chaque sous-figure est composée de cinq images illustrant l'expansion de l'objet à cinq instants différents, de l'impact ( $t/t_{max} = 0$ ) à l'étalement maximal ( $t/t_{max} = 1$ ). Ces images montrent non seulement la morphologie instantanée des objets 2D, mais aussi les zones non-seuillées ( $|\tau| \leq \tau_0$  ; zones noires se comportant comme un solide parfait) et seuillées ( $|\tau| > \tau_0$  ; zones grises se comportant comme un liquide non-newtonien) à gauche, ainsi que les contours de la vitesse de déformation normée par  $U_0/D_0$  [ $|\dot{\gamma}|/(U_0/D_0)$ ] à droite.

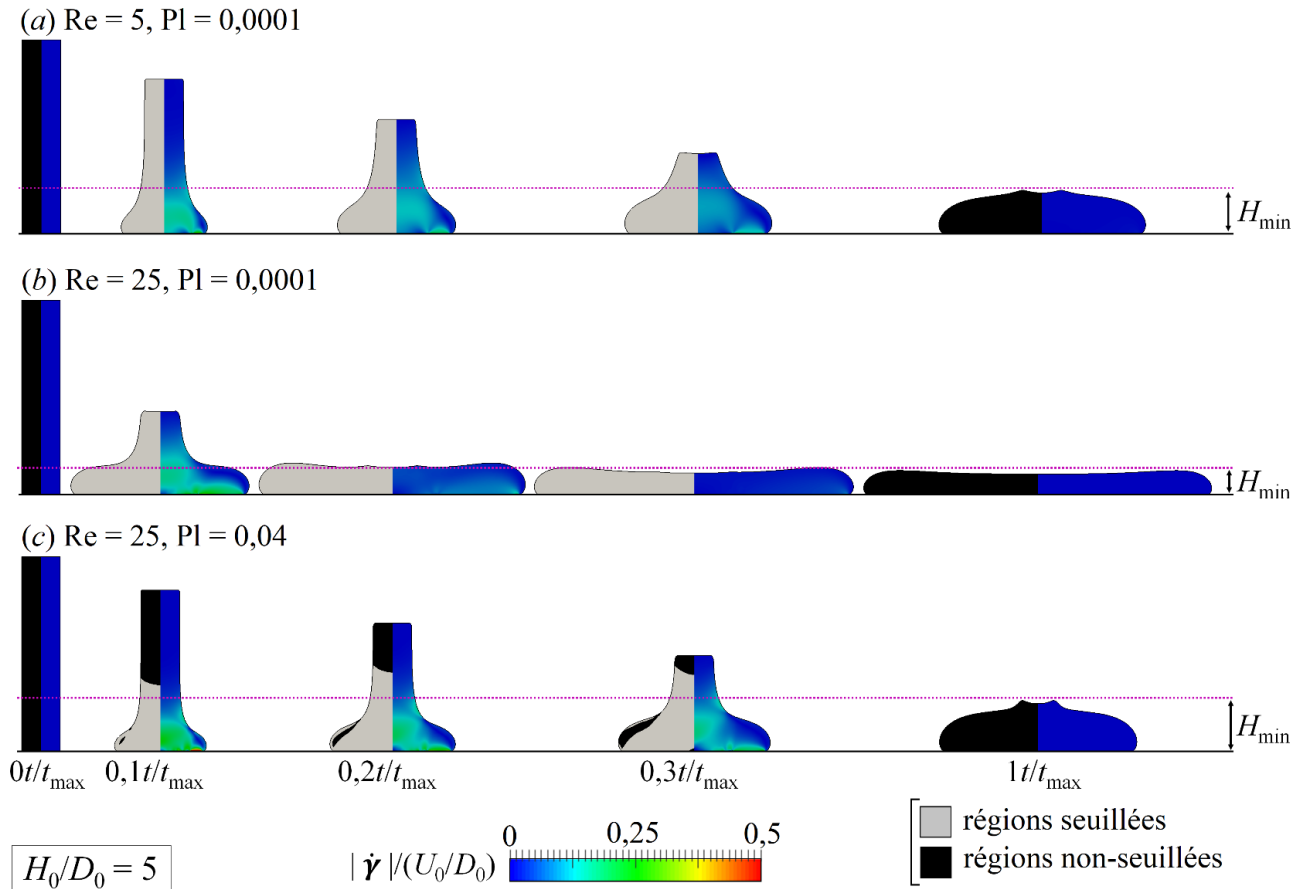


Figure 3. Etalement d'objets bidimensionnels de rapport de forme  $H_0/D_0 = 5$ , à la suite de leur impact sur une surface solide pour trois couples  $Re-Pl$  différents. Même légende qu'à la Figure 2.

de la Figure 2 sont reprises pour des objets 2D avec  $H_0/D_0 = 5$ . Il est toutefois important de souligner que l'augmentation du facteur de forme mène à des niveaux d'étalement relatif  $D_{max}/D_0$  plus accentués, ce qui peut être observé en comparant les Figures 2 et 3. Cela confirme que l'étalement dépend non seulement de  $Re$  et  $Pl$ , mais aussi de  $H_0/D_0$ , comme annoncé dans la section précédente. De plus, l'augmentation de  $H_0/D_0$  favorise le développement de régions se comportant comme un solide parfait, surtout dans les portions des objets 2D éloignées de la surface solide, où la vitesse de déformation (et par conséquent le cisaillement) est peu prononcée (Figs. 2c et 3c). Il est également important de préciser que les valeurs les plus prononcées de  $|\dot{\gamma}|/(U_0/D_0)$  se développent à l'intérieur d'une couche dont l'épaisseur est comparable à  $H_{min}$ , comme signalé par les lignes pointillées sur les Figures 2 et 3. Autrement dit,  $H_{min}$  correspond approximativement à l'épaisseur de la couche de fluide non-newtonien (proche de la paroi) à l'intérieur de laquelle se concentre le mécanisme de dissipation énergétique via le cisaillement.

Afin de mieux comprendre les mécanismes physiques pilotant l'étalement, on analyse sur la Figure 4 le transfert d'énergie au cours de l'expansion des objets 2D impactant pour trois couples  $Re$ - $Pl$  différents et deux valeurs de  $H_0/D_0$  :  $Re = 5$ ,  $Pl = 0,0001$  et  $H_0/D_0 = 1$  (Fig. 4a) ;  $Re = 25$ ,  $Pl = 0,04$  et  $H_0/D_0 = 1$  (Fig. 4b) ;  $Re = 20$ ,  $Pl = 0,625$  et  $H_0/D_0 = 1$  (Fig. 4c) ;  $Re = 5$ ,  $Pl = 0,0001$  et  $H_0/D_0 = 5$  (Fig. 4d) ;  $Re = 25$ ,  $Pl = 0,04$  et  $H_0/D_0 = 5$  (Fig. 4e) ;  $Re = 20$ ,  $Pl = 0,625$  et  $H_0/D_0 = 5$  (Fig. 4f). Les termes d'énergie sont définis ci-après :

$$G = \int_V \rho g y dV \quad (\text{énergie gravitationnelle}) \quad (11)$$

$$KE = \int_t \int_V \frac{\rho |\mathbf{u}|^2}{2} dV dt \quad (\text{énergie cinétique}) \quad (12)$$

$$W = \int_V (k|\dot{\gamma}| + \tau_0)|\dot{\gamma}| dV \quad (\text{énergie dissipée}) \quad (13)$$

$$SE = \int_S \sigma dS \quad (\text{énergie de surface}) \quad (14)$$

où  $V$  et  $S$  dénotent respectivement le volume et la surface des objets 2D. L'énergie dissipée est divisée entre les contributions visqueuse  $W_v = \int_V k|\dot{\gamma}|^2 dV$  et plastique  $W_{\tau_0} = \int_V \tau_0 |\dot{\gamma}| dV$ . En outre, l'intégralité des termes énergétiques est normée par l'énergie totale du système  $E_0$  ( $E_0 = G(t=t_0) + KE(t=t_0) + SE(t=t_0)$ ) et

donnée en pourcentage :  $G^* = G/E_0 \times 100[\%]$ ,  $KE^* = KE/E_0 \times 100[\%]$ ,  $W^* = W/E_0 \times 100[\%]$ ,  $W_v^* = W_v/E_0 \times 100[\%]$ ,  $W_{\tau_0}^* = W_{\tau_0}/E_0 \times 100[\%]$  et  $SE^* = SE/E_0 \times 100[\%]$ . Ces termes d'énergie sont enfin tracés en fonction du temps normé  $t/t_{max}$ .

Pour les deux valeurs de facteur de forme considérées sur la Figure 4 ( $H_0/D_0 = 1$  sur la ligne supérieure et  $H_0/D_0 = 5$  sur la ligne inférieure), on observe les mêmes tendances : l'énergie cinétique des objets 2D est majoritairement dissipée au cours de leur étalement ( $G^*$  et  $SE^*$  sont tous les deux marginaux comparés aux autres termes d'énergie). A faible  $Pl$ , le mécanisme de dissipation est essentiellement dominé par  $W_v^*$  (Figs. 4a et 4d), *i.e.*  $W_v^* > W_{\tau_0}^*$ . Néanmoins, lorsque  $Pl$  devient plus prononcé,  $W_{\tau_0}^*$  dépasse  $W_v^*$  et, par conséquent, la dissipation est pilotée par des effets plastiques. En comparant les Figures 4b et 4d, on peut encore observer que l'augmentation de  $H_0/D_0$  favorise l'accentuation de la contribution plastique à la dissipation, ce qui est en phase avec l'augmentation des zones seuillées induites par l'augmentation de  $Pl$  illustrée sur la Figure 3. L'interface des zones solides ( $|\boldsymbol{\tau}| \leq \tau_0$ ) et liquides ( $|\boldsymbol{\tau}| > \tau_0$ ) est caractérisée par des faibles vitesses de déformations et, par conséquent, dominée par  $W_{\tau_0}^*$  (à noter que  $W_v^* \propto |\dot{\gamma}|^2$ , alors que  $W_{\tau_0}^* \propto |\dot{\gamma}|$ ). Ainsi, la croissance de zones où  $|\boldsymbol{\tau}| \leq \tau_0$  via l'augmentation de  $H_0/D_0$  engendre l'accentuation de  $W_{\tau_0}^*$  au détriment de  $W_v^*$ .

Les bilans énergétiques illustrés sur la Figure 4 pointent vers l'existence d'au moins deux régimes d'étalement : le régime inertio-visqueux (Figs. 4a et 4d) et le régime inertio-plastique (Figs. 4c et 4f). Pour le régime inertio-visqueux l'énergie cinétique des objets 2D à l'impact ( $\approx \rho U_0^2 H_0 D_0$ ) est essentiellement dissipée par des effets visqueux ( $\approx k(U_0/H_{min})D_{max}^2$ , où  $H_{min}$  représente l'échelle dissipative mise en évidence par les Figures 2 et 3). Pour le régime inertio-plastique, l'énergie cinétique est dissipée par des effets plastiques ( $\approx \tau_0 D_{max}^2$ ). En égalisant les termes d'énergie mentionnés, sachant que  $H_{min} \sim H_0 D_0 / D_{max}$  par le principe de conservation de la masse, on trouve :

$$\frac{D_{max}}{D_0} \approx \left[ \left( \frac{H_0}{D_0} \right)^2 Re \right]^{1/3} \quad \text{régime inertio-visqueux} \quad (15)$$

$$\frac{D_{max}}{D_0} \approx \left( \frac{H_0}{D_0} \frac{1}{Pl} \right)^{1/2} \quad \text{régime inertio-plastique} \quad (16)$$

La transition entre ces deux régimes pourrait être trouvée en égalisant les équations (15) et (16), ce qui

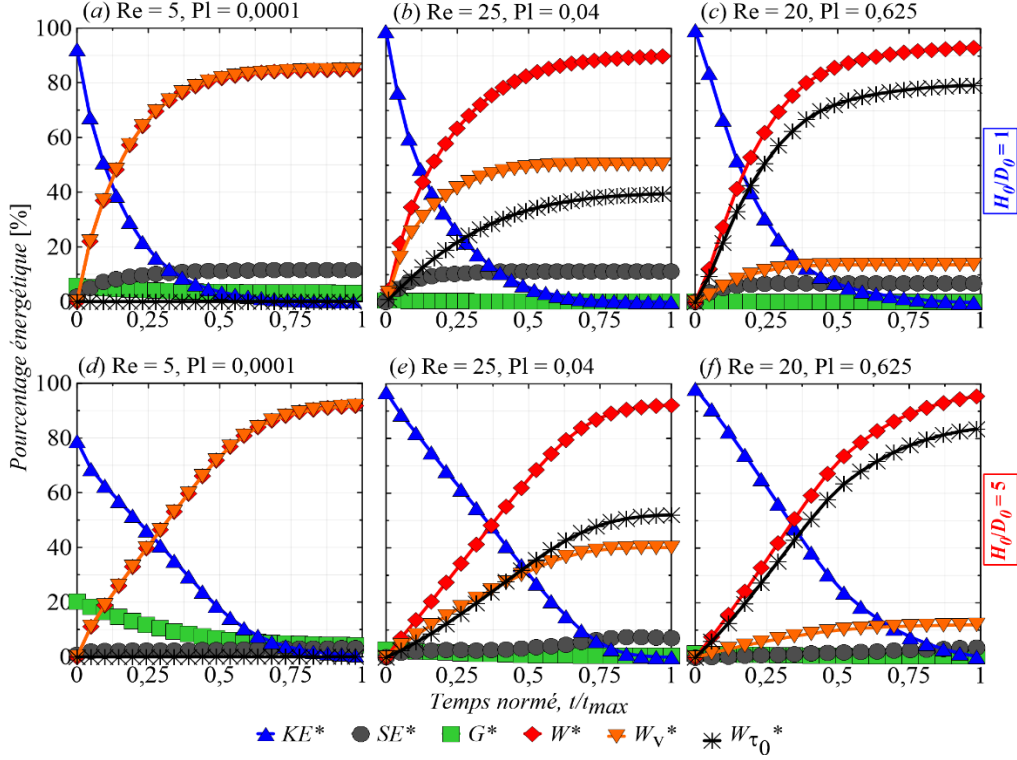


Figure 4. Pourcentage d'énergie au cours de l'expansion des objets 2D impactant pour trois couples Re-Pl différents et deux valeurs de  $H_0/D_0$  : (a)  $Re = 5$ ,  $Pl = 0,0001$  et  $H_0/D_0 = 1$  ; (b)  $Re = 25$ ,  $Pl = 0,04$  et  $H_0/D_0 = 1$  ; (c)  $Re = 20$ ,  $Pl = 0,625$  et  $H_0/D_0 = 1$  ; (d)  $Re = 5$ ,  $Pl = 0,0001$  et  $H_0/D_0 = 5$  ; (e)  $Re = 25$ ,  $Pl = 0,04$  et  $H_0/D_0 = 5$  ; (f)  $Re = 20$ ,  $Pl = 0,625$  et  $H_0/D_0 = 5$ .

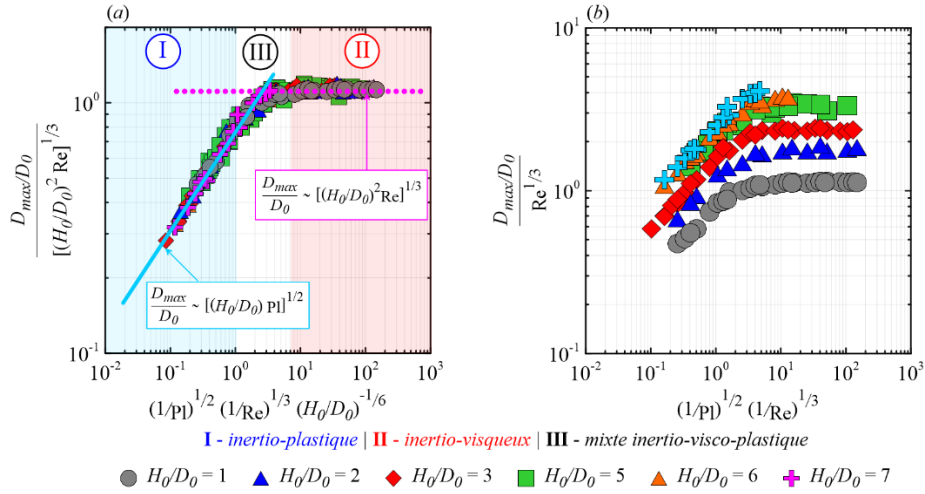


Figure 5. (a)  $\left(\frac{D_{max}}{D_0}\right) / \left[\left(\frac{H_0}{D_0}\right)^2 Re\right]^{1/3}$  tracé en fonction du nombre d'impact  $\left(\frac{1}{Pl}\right)^{1/2} \left(\frac{1}{Re}\right)^{1/3} \left(\frac{H_0}{D_0}\right)^{-1/6}$ . Les résultats

numériques sont distribués tout au long d'une courbe maîtresse divisée en trois régions : I, relative au régime inertio-plastique ; II, liée au régime inertio-visqueux ; et enfin III, faisant référence à un régime mixte inertio-visco-plastique.

(b)  $(D_{max} / D_0) / Re^{1/3}$  tracé en fonction de  $\left(\frac{1}{Pl}\right)^{1/2} \left(\frac{1}{Re}\right)^{1/3}$ .

donne  $\left(\frac{1}{Pl}\right)^{1/2} \left(\frac{1}{Re}\right)^{1/3} \left(\frac{H_0}{D_0}\right)^{-1/6} \approx 1$ . Ce nombre sans dimension est appelé ici nombre d'impact :

$$I = \left(\frac{1}{Pl}\right)^{1/2} \left(\frac{1}{Re}\right)^{1/3} \left(\frac{H_0}{D_0}\right)^{-1/6} \quad (17)$$

Lorsque  $I \approx 1$ , la transition entre les régimes inertio-visqueux et inertio-plastique devrait émerger.

L'argument théorique développé ci-dessus est validé

sur la Figure 5a sur laquelle  $\left(\frac{D_{max}}{D_0}\right) / \left[\left(\frac{H_0}{D_0}\right)^2 \text{Re}\right]^{1/3}$

est tracé en fonction du nombre d'impact  $I$ . Comme observé, les résultats numériques sont distribués tout au long d'une courbe maîtresse divisée en trois régions : région I, relative au régime inertio-plastique,

pour lequel  $\frac{D_{max}}{D_0} \approx \left(\frac{H_0}{D_0} \frac{1}{\text{Pl}}\right)^{1/2}$  (ligne continue) ;

région II, liée au régime inertio-visqueux, selon

lequel  $\frac{D_{max}}{D_0} \approx \left[\left(\frac{H_0}{D_0}\right)^2 \text{Re}\right]^{1/3}$  (ligne pointillée) ; et

enfin région III, faisant référence à un régime mixte inertio-visco-plastique, pour lequel les contraintes inertielle, visqueuse et seuil sont toutes les trois capitales (pour ce dernier,  $W_v^* \approx W_{\tau_0}$ , comme montré dans les Figures 4b et 4e).

Enfin, pour montrer l'importance de la prise en compte des effets de facteur de forme sur l'étalement des objets 2D viscoplastiques, nous traçons sur la figure 5b  $(D_{max} / D_0) / \text{Re}^{1/3}$  ( $D_{max}$  sans la prise en compte du facteur de forme, *i.e.*  $H_0/D_0 = 1$ ) en

fonction de  $\left(\frac{1}{\text{Pl}}\right)^{1/2} \left(\frac{1}{\text{Re}}\right)^{1/3}$  (nombre d'impact sans

la prise en compte du facteur de forme *i.e.*  $H_0/D_0 = 1$ ). Comme observé, dès que l'effet de forme est supprimé, les résultats ne se superposent plus. Autrement dit, tout comme l'inertie et la dissipation, la morphologie des objets viscoplastiques (*i.e.*  $H_0/D_0$ ) joue un rôle cardinal dans leur étalement, ne pouvant pas ainsi être négligée. Ce constat est en phase avec les analyses expérimentales-numériques-théoriques récemment rapportées et consacrées à des gouttes viscoplastiques prolates, cylindriques et prismatiques [24]. Néanmoins, il est important de souligner que les lois d'échelles mises en lumière par le travail en

question  $\left(\frac{D_{max}}{D_0} \approx \left[\left(\frac{H_0}{D_0}\right)^2 \text{Re}\right]^{1/5}$  pour le régime iner-

tio-visqueux et  $\frac{D_{max}}{D_0} \approx \left(\frac{H_0}{D_0} \frac{1}{\text{Pl}}\right)^{1/3}$  pour le régime

inertio-plastique) sont différentes de celles présentées ici en conséquence du caractère bidimensionnel de nos objets. Cette différence nous permet donc de supposer l'existence d'un changement de lois d'échelles induite par le passage des objets 3D au 2D.

Cette transition reste pourtant à être étudiée en profondeur dans de futurs travaux.

#### 4. Conclusions et perspectives

Nous avons présenté ici une étude théorique et numérique consacrée aux mécanismes physiques pilotant l'étalement d'objets viscoplastiques bidimensionnels millimétriques/centimétriques à la suite de leur impact sur une surface solide collante (absence de glissement). Nos simulations numériques bidimensionnelles ont été fondées sur une approche variationnelle multi-échelle consacrée aux écoulements multiphasiques non-newtoniens. Les résultats obtenus ont été analysés à la lumière de bilans énergétiques et lois d'échelle.

Trois régimes d'étalement ont été mis en évidence : le régime inertio-visqueux, résultant d'une compétition entre les contraintes inertielle et

visqueuse, pour lequel  $\frac{D_{max}}{D_0} \approx \left[\left(\frac{H_0}{D_0}\right)^2 \text{Re}\right]^{1/3}$  ; le

régime inertio-plastique, émergeant d'un équilibre entre les contraintes inertielle et plastique, pour lequel

$\frac{D_{max}}{D_0} \approx \left(\frac{H_0}{D_0} \frac{1}{\text{Pl}}\right)^{1/2}$  ; et le régime mixte inertio-visco-

plastique, pour lequel les contraintes inertielle, visqueuse et plastique sont toutes les trois importantes. Ces résultats ont été synthétisés sous la forme d'une courbe maîtresse donnant l'étalement maximal des objets viscoplastiques en fonction d'un seul nombre sans dimension appelé nombre d'impact

$I = \left(\frac{1}{\text{Pl}}\right)^{1/2} \left(\frac{1}{\text{Re}}\right)^{1/3} \left(\frac{H_0}{D_0}\right)^{-1/6}$ , reliant les trois para-

mètres sans dimension importants du problème, à savoir  $\text{Re}$ ,  $\text{Pl}$  et  $H_0/D_0$ .

Les lois d'échelle présentées ici étant différentes de celles associées à l'étalement de gouttes 3D prolates, cylindriques et prismatiques [24], il serait intéressant d'analyser dans de futurs travaux les mécanismes physiques dominant l'étalement lors du passage des objets 3D au 2D (transition 3D-2D). Enfin, il serait également intéressant d'étudier dans de futurs travaux l'effet d'autres composants non-newtoniens sur l'étalement, dont la thixotropie et l'élasticité.

#### Remerciements

Nous remercions Edith Peuvrel-Disdier (chargée de recherche CNRS, Cemef, Mines Paris PSL) pour ses commentaires et suggestions fructueux lors de l'écriture de ce travail.

Nous remercions également les soutiens financiers qui nous ont été accordés par l'IdEx UCA<sup>JEDI</sup> (Université Côte d'Azur) et l'Agence Nationale de la Recherche (ANR) à travers le programme Investissements d'Avenir (ANR-10-IDEX-001-02 PSL) et le projet ANR JCJC INNpact. Enfin, nous remercions le Groupe Français de Rhéologie, grâce auquel Kindness Isukwem a pu présenter une partie des résultats figurant dans ce travail lors du dernier Congrès International de Rhéologie à Athènes (29 juillet - 4 août 2023).

## Références

- [1] Worthington, A.M. On impact with a liquid surface. *Proc. Royal Soc. London*, 34, 217-230 (1883).
- [2] Rein, M. Phenomena of liquid drop impact on solid and liquid surfaces. *Fluid Dyn. Res.*, 12, 61-93 (1993).
- [3] Yarin, A.L. Drop impact dynamics: splashing, spreading, receding, bouncing... *Ann. Rev. Fluid Mech.*, 38, 159-192 (2006).
- [4] Andrade, R., Osorio, F., Skurtys, O. Drop impact behavior on food using spray coating: Fundamentals and applications. *Food Res. Intern.*, 54, 397-405 (2013).
- [5] Josserand, C., Thoroddsen, S.T. Drop impact on a solid surface. *Ann. Rev. Fluid Mech.*, 48, 365-391 (2016).
- [6] Clanet, C., Beguin, C., Richard, D., Quéré, D. Maximal deformation of an impacting drop. *J. Fluid Mech.*, 517, 199208 (2004).
- [7] Balmforth, N.J., Frigaard, I., Ovarlez, G. Yielding to stress: Recent developments in viscoplastic fluid mechanics. *Ann. Rev. Fluid Mech.*, 46, 121-146 (2014).
- [8] Valette, R., Pereira, A., Riber, S., Sardo, L., Larcher, A., Hachem, E. Viscoplastic dam-breaks. *J. Non-Newt. Fluid Mech.*, 287, 1-2 (2021).
- [9] Thompson, R.L., Soares, E.J. Viscoplastic dimensionless numbers. *J. Non-Newt. Fluid Mech.*, 238, 57 (2016).
- [10] Bingham, E., An investigation of the law of plastic flows. *Bull. Bureau Stand.*, 13, 309-353 (1916).
- [11] Bingham, E. *Fluidity and Plasticity*. McGraw-Hill, New York (1922).
- [12] Jalaal, M., Kemper, D., Lohse, D. Viscoplastic water entry. *J. Fluid Mech.*, 864, 596-613 (2019).
- [13] Coussot, P. *Rheometry of Pastes, Suspensions and Granular Materials*. Wiley, New York (2005).
- [14] Coussot, P. Rheophysics of pastes: a review of microscopic modelling approaches. *Soft Matt.*, 3, 528-540 (2007).
- [15] Coussot, P., Gaulard, F. Gravity flow instability of viscoplastic materials: The ketchup drip. *Phys. Rev. E*, 72, 1-5 (2005).
- [16] Coussot, P., Roussel, N., Jarny, S., Chanson, H. Continuous or catastrophic solid-liquid transition in jammed systems. *Phys. Fluids*, 17, 011704 (2005).
- [17] Guazzelli, E., Pouliquen, O. Rheology of dense granular suspensions. *J. Fluid Mech.*, 852, 1-61 (2018).
- [18] Cohen-Addad, S., Reinhard, H., Pitois, O. Flow in foams and flowing foams. *Ann. Rev. Fluid Mech.*, 45, 241-267 (2013).
- [19] Luu, L-H., Forterre, Y. Drop impact of yield-stress fluids. *J. Fluid Mech.*, 632, 301-327 (2009).
- [20] Luu, L-H., Forterre, Y. Giant drag reduction in complex fluid drops on rough hydrophobic surfaces. *Phys. Rev. Lett.*, 110, 184501 (2014).
- [21] Blackwell, B.C., Deetjen, M.E., Gaudio, J.E., Ewoldt, R.H. Sticking and splashing in yield-stress fluid drop impacts on coated surfaces. *Phys. Fluids*, 27, 043101 (2015).
- [22] Oishi, C.M., Thompson, R.L., Martins, F.P. Normal and oblique drop impact of yield stress fluids with thixotropic effects. *J. Fluid Mech.*, 876, 642-679 (2019).
- [23] Jørgensen, L., Forterre, Y., Lhuissier, H. Deformation upon impact of a concentrated suspension drop. *J. Fluid Mech.*, 896, 1-1 (2020).
- [24] Isukwem, K., Godefroid, J., Monteux, C., Bouttes, D., Castellani, R., Hachem, E., Valette, R., Pereira, A. The role of viscoplastic drop shape in impact. *J. Fluid Mech.*, 978, A1 (2024).
- [25] Peters, I.R., Xu, Q., Jaeger, H.M. 2013 Splashing onset in dense suspension droplets. *Phys. Rev. Lett.*, 111, 028301 (2013).
- [26] Coupez, T., Hachem, E. Solution of high-Reynolds incompressible flow with stabilized finite element and adaptive anisotropic meshing. *Compu. Meth. Appl. Mech. Eng.*, 267, 65-85 (2013).
- [27] Riber, S., Valette, R., Mesri, Y., Hachem, E. Adaptive variational multiscale method for Bingham flows. *Comput. Fluids*, 138, 51-60 (2016).
- [28] Valette, R., Hachem, E., Khalloufi, M., Pereira, A.S., Mackley, M.R., Butler, S.A. The effect of viscosity, yield stress, and surface tension on the deformation and breakup profiles of fluid filaments stretched at very high velocities. *J. Non-Newt. Fluid Mech.*, 263, 130-139 (2019).
- [29] Pereira, A., Hachem, E., Valette, R. Inertia-dominated coiling instabilities of power-law fluids. *J. Non-Newt. Fluid Mech.*, 282, 104321 (2020).
- [30] Pereira, A., Larcher, A., Hachem, E., Valette, R. Capillary, viscous, and geometrical effects on the buckling of power-law fluid filaments under compression stresses. *Comput. Fluids*, 190, 514-519 (2019).
- [31] Papanastasiou, T.C. Flows of materials with yield. *J. Rheol.* 31, 385-404 (1987).
- [32] Hachem, E., Khalloufi, M., Bruchon, J., Valette, R., Mesri, Y. Unified adaptive variational multiscale method for two phase compressible and incompressible flows. *Compu. Meth. Appl. Mech. Eng.*, 308, 238-255 (2016).

**[Abridged English version]****Numerical and theoretical study on the spreading of viscoplastic bidimensional objects impacting a solid surface**

This theoretical and numerical study focuses on the physical mechanisms driving the spreading of viscoplastic bidimensional (2D) millimetric/centimetric objects after they impact onto a solid surface under no-slip conditions. The bidimensional numerical simulations are based on a variational multi-scale approach devoted to multiphase non-Newtonian fluid flows. The obtained results are analysed in light of energy budgets and scaling laws. They show that, under negligible capillary effects, the impacting kinetic energy of the 2D objects is dissipated through viscoplastic effects during the spreading process, giving rise to three flow regimes: inertio-viscous; inertio-plastic; and mixed inertio-visco-plastic. These regimes are deeply affected by the initial aspect ratio of the object, which in turn reveals the possibility of using shape to control spreading. Lastly, the results are summarised in a two-dimensional diagram linking the object's maximum spreading with different spreading regimes through a single dimensionless parameter called impact number.

# Dynamique de rupture et d'entraînement de ponts capillaires

L. Cailly-Brandstätter <sup>1</sup>, Y. Bouret <sup>2</sup>, C. Cohen <sup>2</sup> et R. Valette <sup>1</sup>

<sup>1</sup> Mines Paris, PSL Research University, Sophia Antipolis

<sup>2</sup> INPHYNI, Université Côte d'Azur, Nice,

Reçu le 12 novembre 2023 - Version finale acceptée le 6 mars 2024

-----

**Résumé :** Une méthode simple pour transférer un liquide consiste à étirer un pont liquide formé entre deux surfaces. Lorsque l'étirement atteint une certaine hauteur, le pont liquide se rompt, permettant ainsi le transfert d'une partie du liquide d'une surface à une autre. Nous avons testé deux surfaces hydrophobes, lisse et texturée, pour la surface solide, ainsi que deux types de liquides, un mélange eau/glycérol à 10% de glycérol et un mélange eau/glycérol à 50% de glycérol. Notre étude met en lumière que la rupture du pont capillaire résulte de la compétition entre les processus dissipatifs à la ligne de contact et capillaro-inertiels au niveau du cou du pont liquide, soulignant ainsi l'importance des propriétés de surface dans cette dynamique complexe.

**Mots-clés :** Mouillage, Pont capillaire, Instabilité

[Abridged English version on last page]

## 1. Introduction

Les ponts liquides constituent une configuration modèle pour l'étude de la stabilité, de la dynamique et de la fragmentation des masses fluides. Ceux formés sur des surfaces peu hydrophiles représentent un domaine d'étude intéressant pour les propriétés anti-salissantes et antifouling.

Une compréhension exhaustive des phénomènes de mouillage, de capillarité et de la forme des objets liquides générés a été proposée par De Gennes et al. [1], offrant ainsi un cadre conceptuel crucial pour l'étude des ponts liquides. À petite échelle, les effets capillaires déterminent la forme et la structure du pont, tandis que les forces gravitationnelles dominent pour des dimensions plus importantes. L'interaction entre ces forces façonne le comportement global du pont, mais l'entrée en jeu de la dynamique révèle des effets inertiels et visqueux qui modifient activement sa forme. Ces éléments ajoutent une complexité dynamique, mettant en évidence la variété des forces à l'œuvre dans l'étude des ponts liquides en physique.

Brulin et al. [2] ont étudié la dynamique d'un liquide étiré entre deux substrats solides de même nature, l'un avec une accélération constante, pour des liquides peu et très visqueux (eau déionisée et mélanges glycérol-eau). Le pont liquide à lignes triples fixées, se déforme lorsque la surface est tirée vers le haut, le cou du pont se réduit et finit par se rompre, le mécanisme

sous-jacent étant simplement la minimisation de la surface totale. Avec un système newtonien, McKinley et Tripathi [3] avaient déjà observé une rupture similaire.

Dans le cas de lignes de contact mobiles, Qian et Breuer [4] ont effectué des mesures de la position de la ligne de contact et du temps de rupture avec un dispositif similaire. Ils ont utilisé une tige pour étirer une gouttelette d'eau/glycérol sur un substrat de verre à une vitesse constante afin d'étudier le mouillage au cours du tirage. Ils montrent qu'au-delà d'un étirement critique, la ligne de contact se met en mouvement et accélère drastiquement jusqu'à la rupture.

Toutes ces analyses considèrent des ponts capillaires formés entre deux surfaces solides. Marmottant et Villiermaux [5] ont étudié des ponts capillaires formés entre un solide (tube de rayon fixe, imposant le rayon de la ligne de contact) et un bain liquide lors d'un retrait plus ou moins rapide du tube initialement au contact du bain. Ils montrent qu'un volume de liquide étiré à partir du bain présente deux types de comportement. Premièrement, lors d'une extension lente devant le temps caractéristique de rupture,  $t_\gamma = \sqrt{\rho R_C^3 / \gamma}$ , où  $R_C$ ,  $\rho$  et  $\gamma$  sont respectivement le rayon de contact du pont, la densité et la tension de surface du fluide, le pont se contracte comme un pont classique (*i.e.* entre deux surfaces solides), mais se vide dans le bain, la rupture du cou du pont s'opérant



au voisinage du bain (alors qu'il est plutôt dans le plan de symétrie du pont dans le cas d'un pont classique). Deuxièmement, lors d'une extension rapide, c'est-à-dire à des vitesses de déformation plus grandes  $1/t_f$ , le pont initial est déformé et devient un ligament de forme cylindrique, qui peut ensuite se déstabiliser et fragmenter.

Un dispositif expérimental formé par une sphère retirée d'un bain liquide avec une ligne de contact mobile à la surface a été initialement mis en place par Restagno et al. [6]. Ce nouveau test d'adhésion, appelé « test du pont capillaire », permet de décrire la dynamique sur des surfaces faiblement adhésives et de mesurer l'angle de contact au cours du tirage. L'intérêt d'utiliser une sphère de grand diamètre est de contrôler la taille de la zone initialement mouillée au contact du bain (car, si sa courbure était nulle, toute la surface de la sphère serait initialement mouillée). Les auteurs ont montré qu'à faible vitesse d'étirement, le régime est quasi-statique et l'équation de Laplace qui donne les formes d'équilibre du pont capillaire est suffisante pour décrire les formes de ponts. En utilisant le même dispositif, Cohen et al. [7] ont étudié le régime dynamique à des nombres capillaires  $Ca = \eta V / \gamma = 5 \times 10^{-3}$ . À des vitesses de tirage suffisamment grandes, la forme du pont capillaire s'éloigne de sa forme quasi-statique. Au-dessus d'une vitesse critique, pour un fluide suffisamment visqueux, un régime caractérisé par la formation sur la surface d'un dépôt de fluide ayant la forme d'une « crêpe » plate a été observé. Ce film entretenu est dû au phénomène de transition de mouillage, qui est proche du liquide entraîné se produisant dans la transition Landau-Levich [8].

La transition de Landau-Levich est communément observable dans le procédé d'enduction par immersion, qui consiste à appliquer un revêtement liquide sur un support solide, autrement dit un transfert de liquide d'un bain sur une surface par immersion puis retrait du support. Lorsque le solide, typiquement une plaque, est immergé (sans mouvement) dans un bain de liquide, un ménisque statique se forme au niveau de la zone de contact sous l'action de la tension superficielle et de la gravité. Nous supposons que la plaque est parfaitement mouillée, de sorte que le liquide présente un angle de contact de  $0^\circ$ .

Deux régimes apparaissent lorsque la vitesse à laquelle la plaque est retirée augmente. Si la vitesse est faible, le film entraîné est mince (en effet, il n'existerait pas en l'absence de traînée, si l'on oublie l'existence possible d'un film de mouillage microscopique) et la ligne de contact se déplace à vitesse constante dans le repère de la plaque (elle est stabilisée à une

valeur fixe dans le repère du laboratoire) sous l'effet de la force de traînée. Le paramètre physique qui pilote ce mouvement est la viscosité. Les molécules au niveau de la plaque adhèrent dessus et la viscosité assure la cohésion et l'entraînement des molécules au voisinage. La viscosité provoque donc la déformation du ménisque statique, formant ce que nous appelons le ménisque dynamique, qui représente la transition entre le film liquide plat déposé et le ménisque statique loin de la paroi.

Toutefois, lorsque la vitesse de la plaque excède une valeur critique  $V_c$ , la dissipation due au mouvement de la ligne de contact relativement à la plaque dépasse la variation d'énergie potentielle due au film entraîné verticalement. Le ménisque continue alors de monter, mais ne se stabilise pas à une hauteur d'équilibre comme observé auparavant.

La présente étude vise à étudier la dynamique et la rupture d'un pont capillaire centimétrique formé par une sphère retirée d'un bain liquide avec une ligne de contact mobile à la surface, de façon similaire à Restagno et al. [6] et Cohen et al. [7], en utilisant des fluides de faible viscosité, pour mettre en évidence l'effet de la nature de la surface, de la vitesse d'étirement et de la viscosité sur les dynamiques de ligne de contact et de rupture du pont ainsi formé, ainsi que le volume résiduel de fluide déposé sur la sphère. Dans la suite, nous présentons en détail le dispositif, puis nous montrons les effets des différents paramètres invoqués et enfin proposons une discussion sur les mécanismes à l'œuvre dans les différentes dynamiques.

## 2. Matériels et méthodes

### 2.1 Dispositif expérimental

Le test du pont capillaire permet de mesurer les angles de contact d'avancée et de recul, afin de caractériser les surfaces et les fluides présentant une faible hystérésis d'angle de contact. Cette technique sollicite essentiellement la tension de surface pour créer un écoulement uniaxial en extension. Deux caméras permettent de suivre simultanément l'évolution de la surface de contact mouillée et le profil du pont capillaire au cours du déplacement du substrat (Fig. 1).

Les ponts liquides sont formés à l'aide d'un réservoir de liquide dont la surface est au repos et une surface sphérique. Le réservoir de liquide a un diamètre de 10 cm, grand devant la longueur capillaire du liquide étudié.

Différents liquides, listés dans le Tableau 1, sont étudiés pour évaluer les effets de viscosité sur la dy-

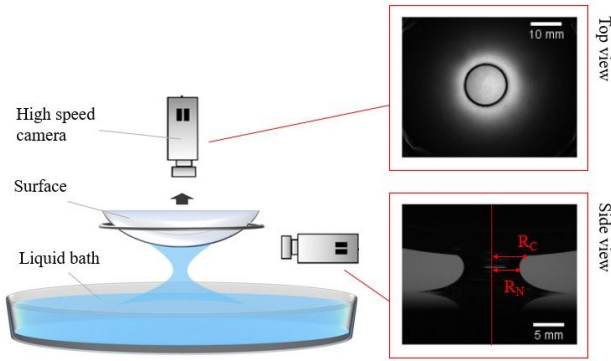


Figure 1. Dispositif expérimental de la méthode du pont capillaire.

namique de l'angle de contact et la rupture du pont capillaire. Le bain de liquide est positionné sous une surface sphérique transparente de rayon de courbure de 81 mm, fixée à une table de déplacement vertical. Les mouvements s'effectuent sur une distance de 10 cm et à des vitesses comprises entre 1 et 5000  $\mu\text{m/s}$ . La courbure de la surface permet de régulariser la forme de ligne, rendant le pont moins sensible aux petites perturbations, comme observé sur les séquences d'images en vue de dessus.

Liquide	Nom	Viscosité $\eta$ (Pa.s)	Tension de surface $\sigma$ (N/m)	Masse volumique $\rho$ (kg/m <sup>3</sup> )
Eau/Glycérol 10%	WG10	$1,1 \times 10^{-3}$	$71,1 \times 10^{-3}$	1023
Eau/Glycérol 50%	WG50	$5,52 \times 10^{-3}$	$67,3 \times 10^{-3}$	1129

Tableau 1. Paramètres des liquides étudiés : un mélange eau/glycérol avec 10% de glycérol (WG10) et un mélange eau/glycérol avec 50% de glycérol (WG50).

Ce dispositif permet de suivre l'évolution du pont capillaire en fonction des paramètres de hauteur  $h$  de l'apex du substrat à la surface libre du bain de liquide et de vitesse de déplacement  $V_{\text{surf}}$ . Une caméra rapide est utilisée pour capturer des images en vue latérale du pont capillaire, et une autre caméra pour capturer les images de la zone de contact par le dessus du pont capillaire. En vue de dessus, la caméra, ne se déplaçant pas avec le substrat, est surmontée d'un objectif zoom NAVITAR ayant une plage de distance focale de 18 à 108 mm.

Différents types de substrats sont étudiés et fabriqués dans une salle blanche à l'aide d'outils de micro-fabrication, tels que la lithographie, pour le PDMS et le revêtement NOA (NOA81, Norland Optical Adhesive, Cranbury, NJ, USA) : une surface hydrophobe lisse en NOA et une surface texturée qui est dite superhydrophobe (Tableau 2). Cette dernière est composée d'un réseau de micro-piliers cylindriques

de diamètre 25 nm et hauteur 25 nm, espacés de 10 nm. Les deux surfaces sont rendues hydrophobes par adsorption de silane perfluoré sur la surface.

Surface	Texturation	$\theta_r$ (°)
NOA	Lisse	70
Superhydrophobe	Plots 25 x 25 nm	140

Tableau 2. Valeurs de l'angle de contact de reculée quasi-statique pour deux types de surfaces présentant différents paramètres physiques et chimiques : une surface hydrophobe lisse (revêtements NOA) et une surface texturée qui est dite superhydrophobe.

## 2.2 Expérience type

La surface est mise en contact avec le liquide avec une vitesse maximale de 1  $\mu\text{m/s}$ . Il est assuré que le pont capillaire ne se forme pas brusquement lorsque le substrat entre en contact avec l'eau.

L'origine des distances bain-verre  $h_0 = 0 \pm 1 \mu\text{m}$  est définie à ce moment-là. Ensuite, la surface est mise en mouvement vers le haut, ce qui forme un pont capillaire. Le substrat est ensuite retiré du bain à une vitesse constante choisie jusqu'à ce qu'il atteigne le régime de rupture. Après la rupture du pont liquide, une goutte reste attachée à la surface (Fig. 2).

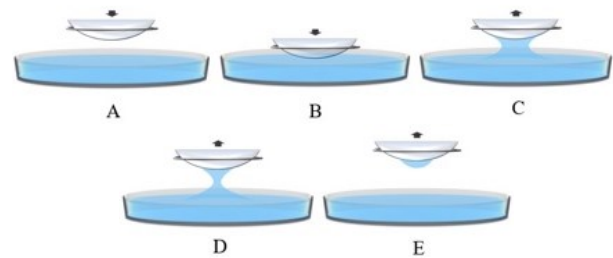


Figure 2. Présentation schématique d'une séquence de formation de pont capillaire jusqu'à sa rupture : (A)

Approche de la surface vers le bain de liquide. (B)

Contact entre la surface et le liquide :  $h_0 = 0 \pm 1 \mu\text{m}$ . (C)

Formation du pont et retrait de la surface à une vitesse  $V$  choisie. (D) Régime de rupture du pont instable. (E)

Après la rupture, une goutte peut rester attachée à la surface.

La séquence d'images de la Figure 3 montre un cycle typique pour une surface plutôt mouillante tirée à une vitesse de 50  $\mu\text{m/s}$ . L'image en haut à gauche est la zone de contact initiale de la surface avec le bain de liquide à une hauteur  $h_0 = 0 \pm 1 \mu\text{m}$ , ce qui définit le temps  $t = 0$  s, et l'image en dessous est la vue latérale du pont capillaire à la même hauteur et au même moment. L'étude se concentre sur le régime de rupture capillaire, de sorte que la vue latérale est au zoom maximum et le profil global initial du pont n'est pas capturé. Lorsque la surface est retirée de la surface libre du liquide, la ligne de contact recule et la zone

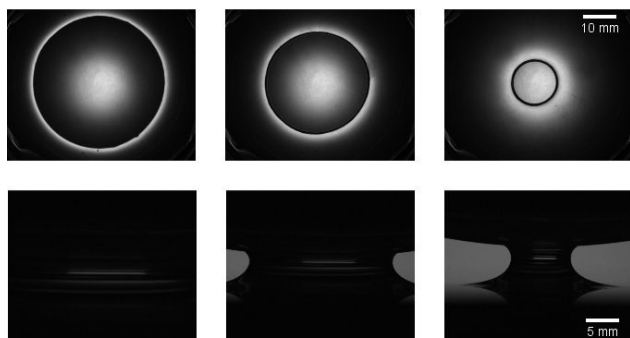


Figure 3. Séquence d'images du pont capillaire en vue latérale (en bas) et en vue de dessus (en haut) pour une expérience type, depuis le début jusqu'avant la rupture.

de contact diminue, comme indiqué sur les images du milieu. Ensuite, la ligne de contact continue de reculer jusqu'à ce qu'elle atteigne une position fixe sur la surface. Les images de droite correspondent au moment où la ligne de contact est fixe.

Sur la Figure 4, nous montrons la deuxième phase : la rupture du pont. Des images de gauche à droite, le pont devient plus mince. En vue de dessus, le cercle a une bordure plus épaisse, le contour correspond à la ligne de contact et le bord intérieur correspond à la section la plus petite du pont capillaire. Le pont capillaire devient de plus en plus mince jusqu'à ce qu'il se rompe. Les images du milieu montrent le moment juste après la rupture du pont capillaire. Après la rupture du pont, une goutte peut rester attachée à la surface.

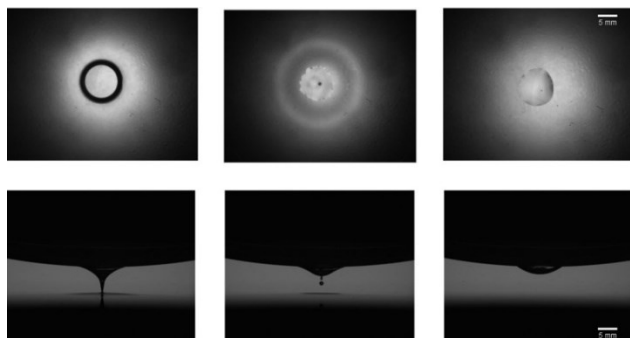


Figure 4. Séquence d'images du pont capillaire en vue latérale (en bas) et en vue de dessus (en haut) pour une expérience type au moment de la rupture du pont capillaire (de la ligne de contact fixe à la goutte attachée à la surface).

Pour permettre la compréhension globale des phénomènes aux interfaces de la dynamique et de la rupture des ponts liquides, une analyse d'images expérimentales avec une méthodologie en plusieurs étapes a été déployée. Pour une mesure précise des paramètres pertinents, les images brutes ont été traitées avec un filtre gaussien, permettant d'atténuer le bruit, puis le calcul du gradient des images, basé sur des opérations de convolution, définit les régions d'intérêt. L'utili-

sation de filtres verticaux et horizontaux avec un filtre de Scharr détecte les structures dans les images, notamment des profils. Ainsi, les paramètres géométriques sont mesurés, tels que la position de la ligne triple ou le volume du pont.

### 3. Effet de surface

L'effet du type de surface sur la dynamique de rupture d'un pont liquide est étudié dans cette partie.

Pour la surface texturée superhydrophobe, on observe que la ligne de contact glisse sur la surface, indépendamment de la vitesse de la surface et du fluide utilisé. Le point de rupture est proche de la surface puisque l'énergie de surface est faible du fait de la texturation avec des plots nanométriques et du traitement chimique. Dans ce cas de surface superhydrophobe, le pont liquide présente une géométrie constante du début à la rupture, dictée principalement par les effets capillaires et gravitaires en quasi-statique. En d'autres termes, c'est uniquement le rayon de contact qui définit la forme du pont. Lorsque l'étirement du volume liquide devient suffisamment grand, la ligne de contact se déplace à une très grande vitesse, de manière similaire à celle observée par Qian et Breuer [4]. Cette vitesse étant bien plus grande que toute autre dynamique, la dynamique de rupture est indépendante de la vitesse de remontée. En effet, dans les images suivantes où l'on tire à des vitesses de  $1 \mu\text{m/s}$  (Fig. 5) et  $2500 \mu\text{m/s}$  (Fig. 6), on observe le même pont qui se rompt au niveau de la surface, présentant un volume et un angle identiques.

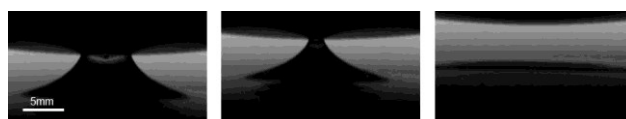


Figure 5. Séquence d'images du pont capillaire en vue latérale pour un tirage d'une surface texturée superhydrophobe à  $1 \mu\text{m/s}$ .

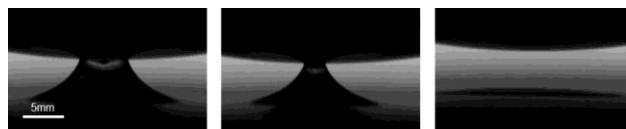


Figure 6. Séquence d'images du pont capillaire en vue latérale pour un tirage d'une surface texturée superhydrophobe à  $2500 \mu\text{m/s}$ .

Si la surface hydrophobe est lisse, sans texturation et par conséquent légèrement plus mouillante, des différences de volume apparaissent à l'étape (C) de la Figure 2 et cela s'explique par des vitesses de tirage qui ne sont plus négligeables devant les vitesses de vidange initiales du pont, car la dynamique de l'instabilité de démoillage n'est plus assez rapide pour ces surfaces.

#### 4. Effet de vitesse de tirage

Nous nous intéressons à l'impact de la vitesse de tirage sur des expériences menées avec un bain de mélange d'eau déionisée et glycérol (10% et 50%) sur une sphère de surface hydrophobe lisse, la NOA, d'angle de contact de reculée quasi-statique  $\theta_e = 70^\circ$ .

Au début du tirage, l'aire de contact est constante, la ligne de contact est immobile, du fait que l'angle de contact tourne pour passer de l'angle d'avancée à l'angle de reculée. Une fois cet angle limite atteint, la ligne de contact commence à glisser sur la surface et l'aire diminue (Fig. 7).

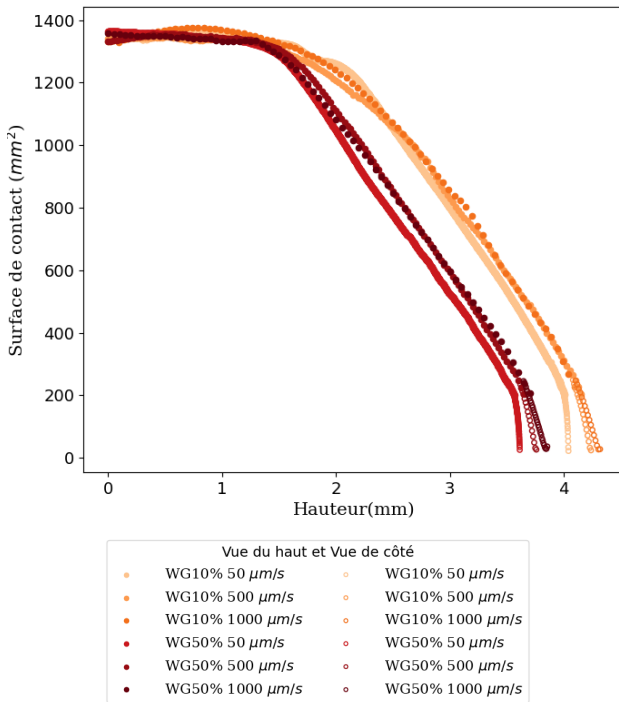


Figure 7. Surface de contact du liquide en fonction de la hauteur  $h$  du substrat en NOA pour des vitesses de 50  $\mu\text{m/s}$  à 1000  $\mu\text{m/s}$  représentées par les gradients de couleurs, du plus clair au plus foncé, et les mélanges eau/glycérol à 10% en orange et celui à 50% en rouge. Les marqueurs pleins sont les données en vue de haut et les marqueurs vides sont ceux en vue de côté.

Dès que la surface de contact commence à diminuer avec  $h$ , le pont capillaire correspond à un pont capillaire à l'équilibre. Restagno et al. [6] ont montré qu'à nature de surface et longueur capillaire données, la position absolue de n'importe quelle courbe d'aire de contact en fonction de la hauteur, notée  $A(h)$ , dépend uniquement de l'angle de contact. Ainsi, à angle de contact croissants, les courbes de  $A(h)$  se décalent dans le sens des hauteurs décroissantes.

Sur la Figure 7, sont tracées pour une même surface les aires de contact en fonction de la hauteur  $h$  pour des vitesses de 50  $\mu\text{m/s}$  à 1000  $\mu\text{m/s}$  représentées par

les gradients de couleurs du plus clair au plus foncé. A noter que les mesures faites en vue de dessus ne permettant pas d'obtenir les derniers instants à la rupture, pour des raisons de résolutions spatiotemporelles plus faibles. La vue de côté est alors capturée en caméra rapide.

Un effet de vitesse est mis en évidence sur la partie à l'équilibre du pont capillaire par une différence de pente entre les vitesses à 50  $\mu\text{m/s}$  d'un côté et les vitesses à 1000  $\mu\text{m/s}$  de l'autre. Cet effet est amplifié aux derniers instants du pont, lorsque la surface de contact chute brutalement. Nous montrons dans la suite que la dynamique de rupture, typiquement la courbe  $R_N(t)$ , au cours de ces derniers instants est fortement liée à la vitesse de tirage par la donnée du rayon  $R_C$ .

Les rayons du cou du pont liquide et du rayon de contact avec la surface en fonction du temps sont tracés sur la Figure 8. Premièrement, pour chaque vitesse de tirage, les deux rayons diminuent progressivement avec le temps. À l'approche des derniers instants, la ligne se bloque et le rayon de contact devient constant pendant quelques millisecondes, tandis que le rayon au niveau du cou continue de décroître jusqu'à la rupture du pont. En augmentant la vitesse de tirage, on augmente la valeur du rayon de contact à laquelle la ligne se bloque, indiquant un entraînement de liquide plus important. On corrèle la valeur du rayon de blocage au fait que la ligne atteint une vitesse critique, cette dernière étant atteinte pour des rayons plus grands aux grandes vitesses de tirage, comme observé sur la Figure 8. On observe donc un blocage de la ligne, similaire à la transition de Landau Levich.

En second lieu, une distinction nette est observée entre deux régimes de régulation de la vitesse de ligne et de dynamique du cou, similaire à celle proposée par Marmottant et Villermaux [5] qui montrent qu'aux faibles vitesses, la dynamique est globale, permettant au pont liquide de se vider complètement, par rétrécissement quasi-homothétique dans la direction radiale. En revanche, aux vitesses de tirage élevées, la rupture est locale, limitée à la vidange dans le bain d'un volume de fluide contenu au voisinage du cou du pont. Ces deux régimes sont présentés plus précisément dans les deux paragraphes suivants.

Dans l'hypothèse d'un pont axisymétrique, on considère dans le régime global que le volume de la colonne  $V \approx R_N^2 R_C$  se vide à travers la surface  $S \approx R_C^2$  au niveau du bain liquide, sous l'effet de la pression  $\gamma/R_C$  et régulée à la vitesse  $u = 2\sqrt{\gamma / \rho R_C}$  par les effets d'inertie. La dynamique du rayon du cou  $R_N$  au cours

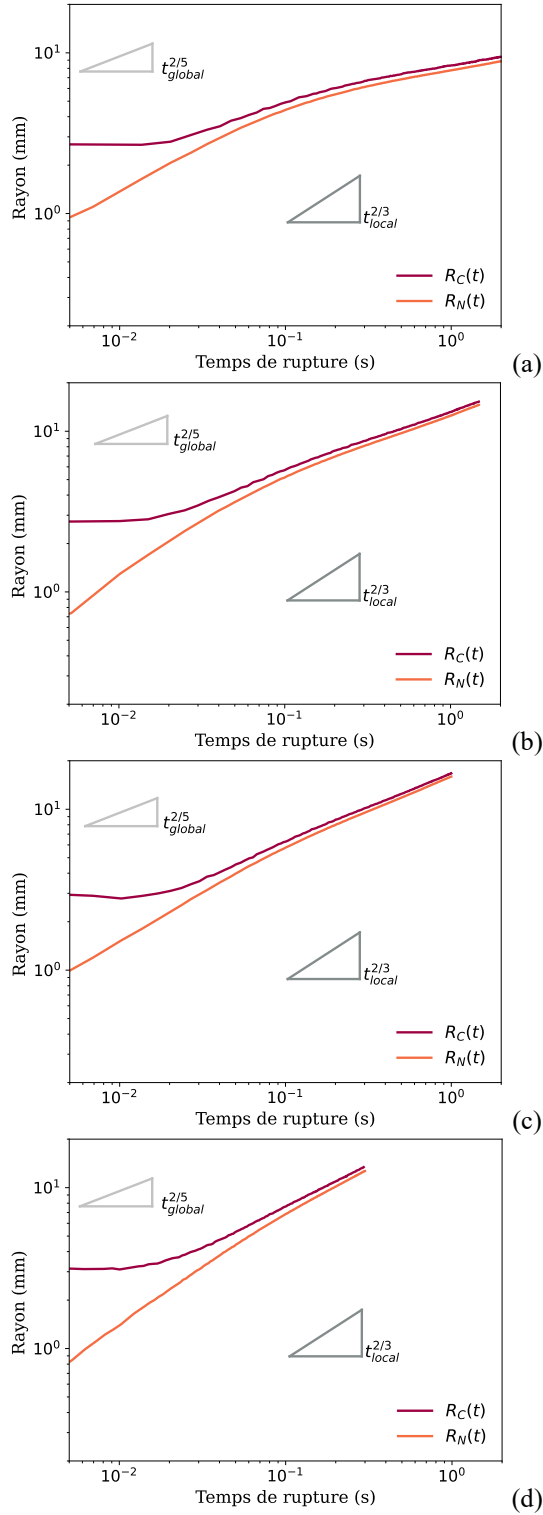


Figure 8. Rayon du cou et rayon de contact en fonction du temps de rupture pour différentes vitesses de surfaces de 50  $\mu\text{m/s}$  (a) à 500  $\mu\text{m/s}$  (b), 1000  $\mu\text{m/s}$  (c) et 2500  $\mu\text{m/s}$  (d). Les ponts liquides sont formés entre un bain de mélange eau et glycérol à 10% et une surface lisse en NOA. Aux faibles vitesses, (a) et (b), un régime de temps à la rupture en 2/5 est mis en évidence, signature d'une vidange globale du pont. Aux vitesses élevées, (c) et (d), aux derniers instants, un régime de temps à la rupture en 2/3 est mis en évidence, signature d'une vidange locale du pont.

du temps est obtenue en résolvant  $dV/dt = -uS$ , ce qui donne une loi en puissance 2/5 :

$$R_N(t) = R_C \left( 1 - \frac{t}{t_\gamma} \right)^{\frac{2}{5}} \quad (1)$$

Le temps de rupture  $t_\gamma = \sqrt{\rho R_C^3 / \gamma}$  induit par les forces d'inertie et de capillarité est de l'ordre de 0,1 à 1 s.

Toujours dans l'hypothèse d'un pont axisymétrique, on considère dans le régime local que le volume au niveau du cou  $V \approx R_N^3$  se vide à travers la surface  $S \approx R_N^2$  au niveau du bain liquide. La dynamique du rayon du cou  $R_N$  au cours du temps nous donne alors une loi en puissance 2/3 :

$$R_N(t) = R_C \left( 1 - \frac{t}{t_\gamma} \right)^{\frac{2}{3}} \quad (2)$$

À des vitesses suffisamment élevées, il est possible de compenser le rétrécissement de  $R_C$  en extrayant du fluide par le bain liquide. La vitesse de montée contrebalance la vitesse de vidange car la vitesse de vidange est faible loin de la rupture. Lorsque la surface au niveau du bain est plus étendue que celle à la surface solide, la vitesse de vidange moyenne reste basse. En revanche, une diminution de la surface au niveau du bain entraîne des vitesses de vidange moyennes plus élevées.

## 5. Effet de viscosité

Afin d'étudier l'effet de la viscosité sur la quantité de fluide transférée d'un bain liquide à une surface, nous avons utilisé une surface lisse en NOA avec un angle de contact de reculée de  $70^\circ$  dans le régime quasi-statique, pour un mélange eau/glycérol à 50% de viscosité plus élevée d'un facteur 5 par rapport aux autres liquides utilisés.

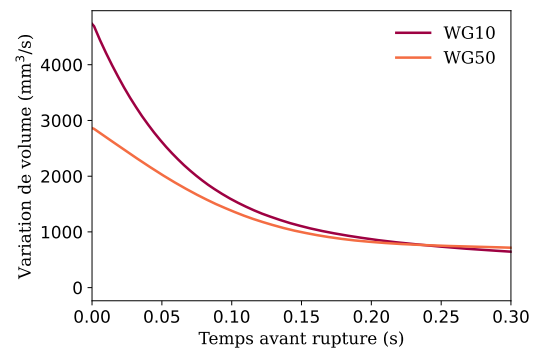


Figure 9. Variation du volume fonction du temps avant rupture pour une même vitesse de tirage de 500  $\mu\text{m/s}$  et des mélanges eau/glycérol à 10% et 50%.

La variation en temps du volume du pont semble influencée par la viscosité, comme montré à la Figure 9. En effet, sur les derniers instants avant la rupture, l'augmentation de la viscosité ralentit la dynamique et la vitesse de vidange finale est diminuée de 33% en augmentant la viscosité. On trace sur la Figure 10 les valeurs de rayon de contact et de cou fonction du temps. Il apparaît que c'est le rayon de contact qui est ralenti aux derniers instants, par augmentation des effets dissipatifs au voisinage de la ligne triple [8].

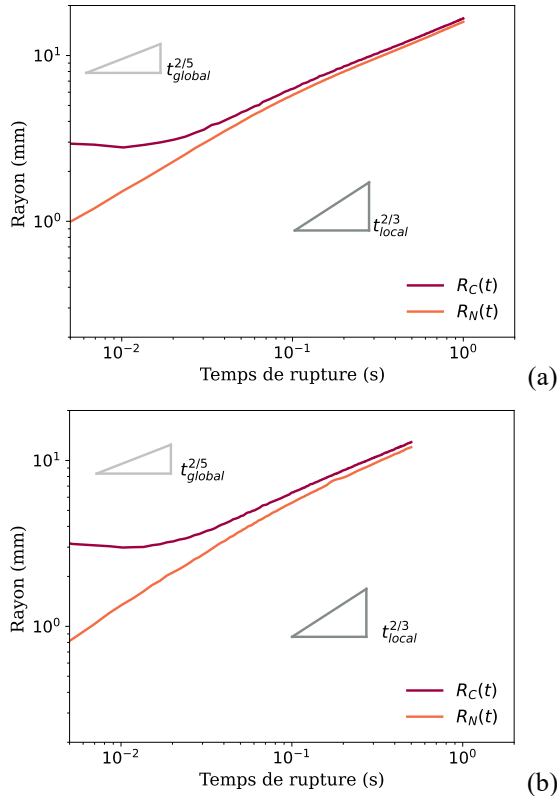


Figure 10. Rayon du cou et rayon de contact en fonction du temps de rupture pour différents liquides eau/glycérol à 10% (a) et 50% (b). Les ponts liquides sont formés avec une surface lisse en NOA et une vitesse de tirage de 1000  $\mu\text{m/s}$ .

## 6. Conclusion

Dans cette étude, les ponts liquides étudiés sont des ponts essentiellement pilotés par la capillarité et la gravité, avec des effets de dissipation (visqueuse) locale.

La dynamique de rupture de ces ponts liquides est majoritairement pilotée par les effets de surface. La

surface superhydrophobe influence la rupture du pont liquide, provoquant un glissement de la ligne de contact et une géométrie constante dictée par des effets capillaires et gravitaires, indépendamment de la vitesse de remontée. Lorsque la surface est moins hydrophobe, la vidange du pont est moins rapide et le volume du pont au début de l'instabilité dépend fortement de la vitesse de tirage. La rupture du pont capillaire est influencée par la compétition entre deux processus, l'un dissipatif au niveau de la ligne de contact et l'autre capillaro-inertiel au niveau du cou du pont liquide.

## Remerciements

L. Cailly-Brandstätter tient à exprimer sa sincère gratitude au Groupe Français de Rhéologie pour le soutien continu et la contribution précieuse à son parcours académique. Elle tient à remercier tout autant Kerstin Brandstätter et Anne Mattas pour leur soutien tout au long de ce travail.

## Références

- [1] P.G. de Gennes. Wetting: statics and dynamics. *Rev. Mod. Phys.*, 57, 827-863 (1985).
- [2] S. Brulin, C. Tropea, I.V. Roisman. Pinch-off of a viscous liquid bridge stretched with high Reynolds numbers. *Coll. Surf. A*, 587, 124271 (2020).
- [3] G. McKinley, A. Tripathi. How to extract the Newtonian viscosity from capillary breakup measurements in a filament rheometer. *J. Rheol.*, 44, 653-670 (2000).
- [4] B. Qian, K.S. Breuer. The motion, stability and breakup of a stretching liquid bridge with a receding contact line. *J. Fluid Mech.*, 666, 554-572 (2011).
- [5] P. Marmottant, E. Villermaux. Fragmentation of stretched liquid ligaments. *Phys. Fluids*, 16, 2732-2741 (2004).
- [6] F. Restagno, C. Poulard, C. Cohen, L. Vagharchakian, L. Leger. Contact angle and contact angle hysteresis measurements using the capillary bridge technique. *Langmuir*, 25, 11188-11196 (2009).
- [7] C. Cohen, F. Restagno, C. Poulard, L. Leger. Wetting and dewetting transition: an efficient toolbox for characterizing low-energy surfaces. *Langmuir*, 26, 15345-15349 (2010).
- [8] L. Landau, B. Levich. Dragging of a liquid by a moving plate. *Acta Phys.*, 17, 42-54 (1942).



**[Abridged English version]****Dynamics of capillary bridge rupture and dragging**

A simple method for liquid transfer involves stretching a liquid bridge formed between two surfaces. When the stretching reaches a certain height, the liquid bridge breaks, allowing the transfer of a portion of the liquid from one surface to another. We tested two hydrophobic surfaces, smooth and textured, as well as two types of liquids: a water/glycerol mixture with 10% glycerol and a water/glycerol mixture with 50% glycerol. Our study highlights the rupture of the capillary bridge as a competition between dissipative processes at the contact line and capillary-inertial processes at the neck of the liquid bridge, emphasizing the importance of surface properties in the dynamics.

# Significance of void fraction in bubble clouds generated by single and multi-plunging jets

N. Dev, J. John Soundar Jerome, H. Scolan et J.-P. Matas

*Univ Lyon, Université Claude Bernard Lyon 1, CNRS, Ecole Centrale de Lyon, INSA Lyon, LMFA,  
6 UMR 5509, 69622 Villeurbanne*

Reçu le 19 décembre 2023 - Version finale acceptée le 8 avril 2024

**Abstract:** Through laboratory-scale experiments using optical probes for precise measurement of the local bubble void fraction ( $\phi$ ), we study the bubble cloud generated by circular plunging jets as they impact the free surface of a pool. We illustrate that a momentum balance, considering only liquid inertia and the buoyancy force resulting from the bubble cloud volume, offers a highly accurate estimate for the depth  $H$ , when  $\phi$  is known. Furthermore, we utilize a straightforward configuration of closely packed multi-injectors as a model to explore air entrainment by large-scale plunging jets. Our results show that, even in such complex scenarios, the depth of the cloud can be determined primarily by the balance between the inertia imparted by the plunging liquid jet and buoyancy, which is itself a function of the volume of the bubble cloud and of the bubble void fraction.

Keywords: Plunging jets, Bubble cloud depth, Void fraction

[Version abrégée en français à la dernière page]

## 1. Introduction

Entrainment of air in the form of a cloud of bubbles into the pool is often observed when a plunging jet impacts on a liquid surface [1, 2]. This phenomenon is prevalent in a wide array of industrial applications, including chemical stirring [3] and hydroelectric processes [4], as well as in natural occurrences like breaking waves and cascades [5, 6]. The maximum penetration depth of the bubble cloud, denoted as  $H$  in Figure 1a is an important parameter in all such applications. Many empirical correlations delineating the cloud depth are available in current literature [6, 7] but a comprehensive understanding of the underlying physical principles governing these correlations has only been achieved in recent years. In their study, Clanet and Lasheras [8] proposed a momentum rate conservation to derive a straightforward prediction for  $H$ , denoted as  $H_i$ :

$$H_i = \frac{1}{2 \tan \gamma} \frac{V_i D_i}{U_i} \quad (1)$$

where  $V_i$  is the impact velocity,  $D_i$  is the impact diameter of the jet,  $\gamma$  is the half-cone angle of the cloud and  $U_i$  is the terminal velocity of the bubbles. They obtained very good agreement for their experiments with micro-jets as shown by open green

symbols in Figure 1c. The bubble clouds formed by micro-jets are known as inertial clouds. However, the principle of momentum conservation might not hold true for voluminous biphasic jets, where the influence of buoyancy cannot be ignored and may even become dominant. Such jets are buoyancy-dominated clouds. As shown by closed green symbols in Figure 1c, the model behind Eq. (1) fails to predict buoyancy-dominated clouds formed at higher  $V_i D_i$  [9–11].

In a more recent development, Guyot et al. [11] expanded the aforementioned momentum balance model to incorporate buoyancy effects, assuming a uniform void fraction within the bubble cloud. These assumptions resulted in the following equation for the modelled cloud depth,  $H_b$ :

$$\rho V_i V_n \frac{\pi D_n^2}{4} = (1 - \bar{\phi}) \rho U_i^2 \pi \left( H_b \tan \gamma + \frac{D_i}{2} \right)^2 + \bar{\phi} \rho g \pi \left( \frac{1}{3} H_b^3 \tan^2 \gamma + \frac{D_i}{2} H_b^2 \tan \gamma + \frac{D_i^2}{4} H_b \right) \quad (2)$$

where  $D_n$  is the nozzle diameter,  $V_n$  is the velocity at the nozzle, and  $\bar{\phi}$  is the void fraction, assumed to be constant in this model.

The model states that the input momentum flux of the liquid jet (first term) is consumed by the outgoing mo-

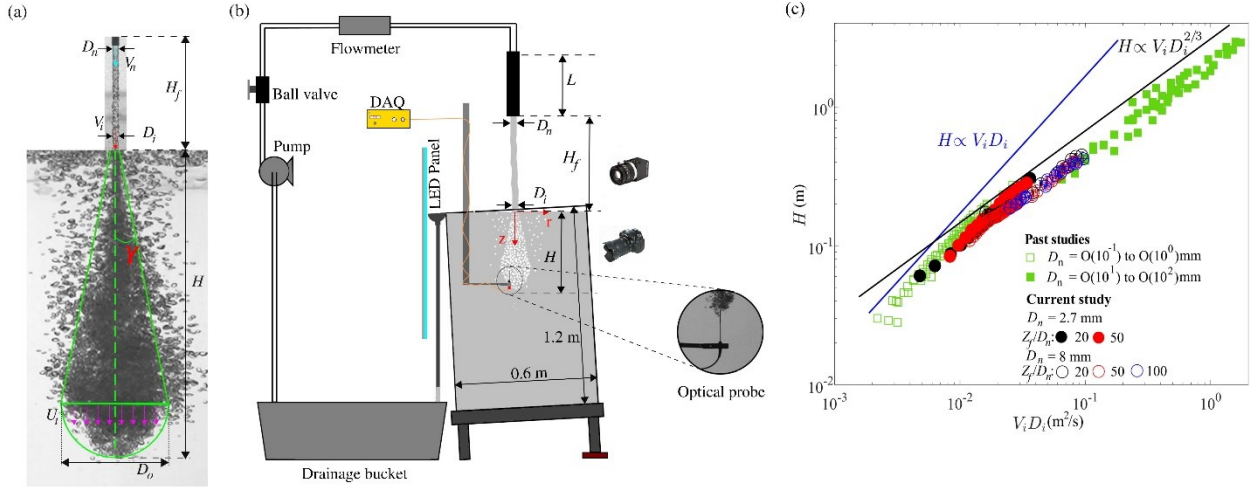


Figure 1. Schematics of (a) a typical bubble cloud and (b) the experimental setup and (c) correlation between bubble cloud depth  $H$  and  $V_i D_i$ , a measure of the jet impact momentum up to a factor of liquid density.

mentum flux at the exit (second term) and by buoyancy (third term) induced by two-phase jet. In the small scale limit of micro-jets generating cloud sizes of 10 cm or less, the buoyancy force may become less significant compared to the outgoing momentum flux, ultimately simplifying the model of Guyot et al. [11] to Eq. (1). Conversely, in the case of very large jets or substantial bubble clouds ( $H > 20$  cm), the contribution of the outgoing momentum flux becomes negligible, and their model leads to the case wherein the impact momentum is entirely consumed by buoyancy. In this limit, the cloud depth  $H$  being directly proportional to a volume term results in  $H$  being directly proportional to  $(V_i V_n)^{1/3} D_n^{2/3}$ . This closely aligns with the empirical correlations  $H \propto (V_i V_n)^{0.66}$  put forward by Van de Donk [12] and  $H \propto (V_i V_n)^{0.7}$  proposed by McKeogh and Ervine [3]. Consequently, grounded in physical reasoning, the model of Guyot et al. [11] holds true across an extensive spectrum of jet diameters, encompassing all available data in the current literature [8-12].

All parameters in the cubic polynomial for  $H_b$  in Eq. (2) are known *a priori*, with the sole exception of the average gas/liquid void fraction  $\bar{\phi}$ . Guyot et al. [11] found a good agreement of this model with experiments but a considerable dispersion in both their data and prior investigations were reported when the jet diameter was substantial. They ascribed this dispersion to variations in the void fraction across different experiments, as it is expected to be significantly influenced by both jet geometry and dynamics [1, 3, 13]. More recently, our work [14] confirmed the importance of the void fraction  $\phi$  and its role in the observed dispersion in cloud depth. In

order to further elucidate the role of void fraction, we first compare in sections 3.1 and 3.2 experimental results where the void fraction is measured, to the predictions of the model of Guyot et al. [11]. We next present in section 3.3 results from a simple setup involving closely packed multi-injectors as a model to investigate air entrainment by large-scale plunging jets.

## 2. Methodology

The experiments are performed in a glass tank measuring  $1.2 \text{ m} \times 0.6 \text{ m} \times 0.6 \text{ m}$ . The tank is slightly tilted on one side to facilitate the drainage of overflowing water through a drainage pipe into a reservoir bucket, thereby maintaining a constant water level, as depicted in Figure 1b. Water from the drainage bucket is pumped to the straight injector, where it is discharged as a plunging jet. Three different nozzle diameters  $D_n$  are employed:  $D_n = 2.7$ , 8, and 10 mm. Backlight imaging is used to film the jet just before the impact illuminated by a LED panel using a fast camera at 300 fps and  $2496 \times 2418$  resolution. Images of the bubble cloud are captured using a digital camera at 50 fps and resolution  $1920 \times 1080$  pixels. The mean penetration depth  $H$  is determined by averaging the results obtained from 3000 images.

The local void fraction  $\phi$  is measured using an optical fibre probe (A2 Photonics Sensors) with a diameter of  $125 \text{ }\mu\text{m}$ , mounted upright on a slender plate as illustrated in the magnified view in Figure 1b. This horizontal plate is affixed to a vertical cylindrical rod. The probe assembly is vertically translated using two motorized linear stages. When a bubble pierces the tip of the probe, the electronic unit detects the change in refractive index, signalling the detection of the

bubble. Signals from the probe are sampled at 250 kHz for a duration of 60 seconds, ensuring adequate convergence of the void fraction for all conditions. The A2 Photonics software (SO6 v4.7) is utilized to analyse the signals. See reference [14] for more details on the experimental method.

### 3. Results and discussion

#### 3.1 Local void fraction measurements

Figure 2c illustrates a typical bubble cloud formed by the jet from the 2.7 mm nozzle (Fig. 2a), while Figure 2d shows a typical bubble cloud for the jet formed by the 8 mm nozzle (Fig. 2b).

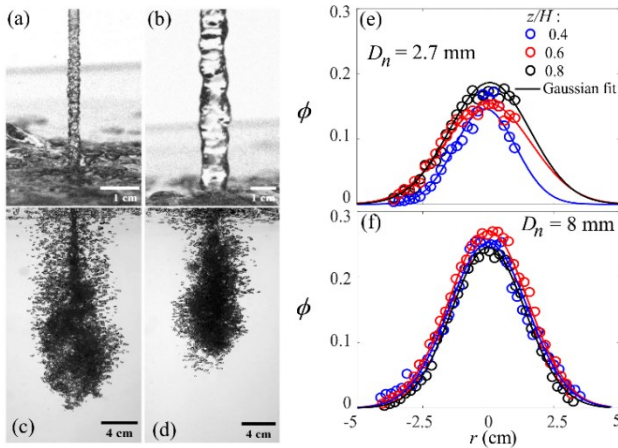


Figure 2. (a, b) Instantaneous images of the falling jet, (c, d) corresponding bubble clouds, (e, f) The radial variation of  $\phi(r, z)$  at three different depths in the bubble cloud.

Even though both jets have the same  $V_i D_i$ , which, up to a factor of liquid density  $\rho$ , is the square root of the impact momentum, a noticeable reduction in  $H$  is observed for the 8 mm jet case. To understand this effect, the void fraction profiles for the 2.7 mm and 8 mm nozzles are pre-sented in Figures 2e and 2f, respectively, at three different depths. Radial profiles are captured at depths exceeding 4 times the nozzle diameter ( $4 D_i$ ) to guarantee their location within the developed region, following the methodology outlined by Ervine and Falvey [15]. As seen in Figures 2e and 2f,  $\phi$  for cloud formed by 8 mm jet is 1.5 times that formed by 2.7mm. This is mainly due to larger length scale of perturbation on 8 mm jet than that on 2.7 mm jet, which is responsible for entraining more air into the bulk. Also, increasing the jet diameter increases the length scale of perturbation, which results in the larger peak bubble void fraction [14] of Figure 2f. We interpret the smaller bubble cloud observed for figure 2d for a constant impact momentum as being caused by this larger void fraction.

#### 3.2 Prediction of bubble cloud depth

As previously mentioned, Guyot et al. [11] proposed a method to predict the depth of the bubble cloud,  $H$ , assuming a uniform void fraction and a constant cone angle  $\gamma$ , based on single-phase turbulent jets. However, in biphasic jets beneath a free surface, the void fraction rather follows a Gaussian profile characterized by a maximum void fraction  $\phi_0(z)$  along the axis and a variance  $\sigma(z)$ . The buoyancy force on a slice  $dz$  of the bubble cloud at depth  $z$  is given by  $dF_b = \phi_0(z) \rho g \pi \sigma(z)^2 dz$ . To integrate this buoyancy force over  $z$ , we consider  $\phi_0(z)$  to be equal to its value averaged along  $z$ ,  $\bar{\phi}_0$ , as the peak void fraction  $\phi_0(z)$  shows little variation with depth (Fig. 2).

By maintaining the conical jet assumption, we set  $\sigma(z) = D_i/2 + z \tan \gamma_0$ , where the cone angle  $\gamma_0$  is calculated as  $\tan \gamma_0 = (\sigma(\bar{Z}) - D_i/2)/\bar{Z}$  at a chosen reference depth  $\bar{Z} = 0.8 H$ . This depth is selected to avoid rising bubbles and the sharp decrease in bubble void fraction near the bottom of the cloud if  $\bar{Z} = H$  was considered. Consequently, the net buoyancy force  $F_b$  on the bubble cloud with depth  $H_b$  can be expressed as:

$$F_b = \bar{\phi}_0 \rho g \pi \left( \frac{1}{3} H_b^3 \tan^2 \gamma_0 + \frac{D_i}{2} H_b^2 \tan \gamma_0 + \frac{D_i^2}{4} H_b \right) \quad (3)$$

This expression is equivalent to the volume term in Eq. (2) if  $\bar{\phi} = \bar{\phi}_0$  and  $\gamma = \gamma_0$ . The interpretation here is that the buoyancy force acting on a conical biphasic jet with a Gaussian void fraction profile is similar to the buoyancy force experienced by an equivalent biphasic jet with a constant void fraction  $\bar{\phi}$  matching the maximum void fraction  $\bar{\phi}_0$  of the Gaussian profile, and a width defined by the variance of the Gaussian profile at the selected reference depth [14].

The buoyancy force  $F_b$  can be introduced into the momentum balance (Eq. (2)) to determine  $H_b$ . In Figure 3, the experimental depths  $H$  from the current study are compared with the predicted depths  $H_b$  for various nozzle sizes and jet fall heights. The model demonstrates good agreement with measurements for both inertia-controlled bubble clouds ( $D_n = 2.7$  mm) and buoyancy-controlled ones ( $D_n = 8$  mm and 10 mm). Additionally, data from two previous investigations by van de Donk [12] and McKeogh and Ervine [3], which provided both  $H$  measurements and radial profiles of  $\phi$  for jets with diameters of  $D_n = 6$  mm and 9 mm, are included in Figure 3. The calculated  $H_b$  va-

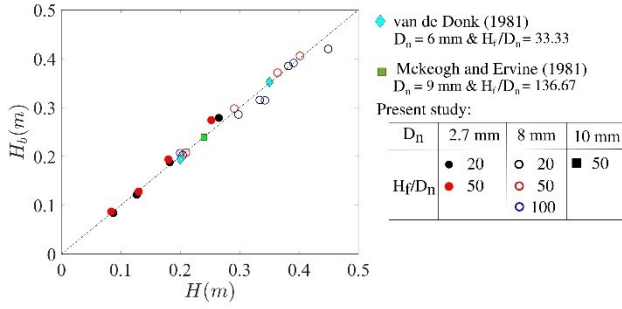


Figure 3. Comparing experimental depth  $H$  to predicted depth  $H_b$  [14].

lues based on their measurements exhibit strong agreement with the model.

### 3.3 Multi-jet configuration

#### 3.3.1 Bubble cloud depth

In the case of cascades, the jet is broken into several segments. This scenario can be modelled by assuming identical plunging jets in close vicinity of each other. Figure 4 shows the liquid jet before impact and the corresponding bubble cloud formed by single, double, and triple jets. The distance between the jets,  $X$  is such that  $X/D_n = 5$ .

In the case of triple jets, the arrangement corresponds to an equilateral triangle.  $X/D_n$  is small enough to allow the interaction of the bubble clouds leading to increase in  $H$  as the number of jets is increased, as evidenced in Figure 4 for a nozzle velocity of 5.8 m/s, jet diameter  $D_n = 2.7$  mm and height of fall  $20 D_n$ . The observed elevation in  $H$  may be attributed to an increased centreline velocity of the liquid, akin to the similar phenomenon observed in the single-phase configuration [16].

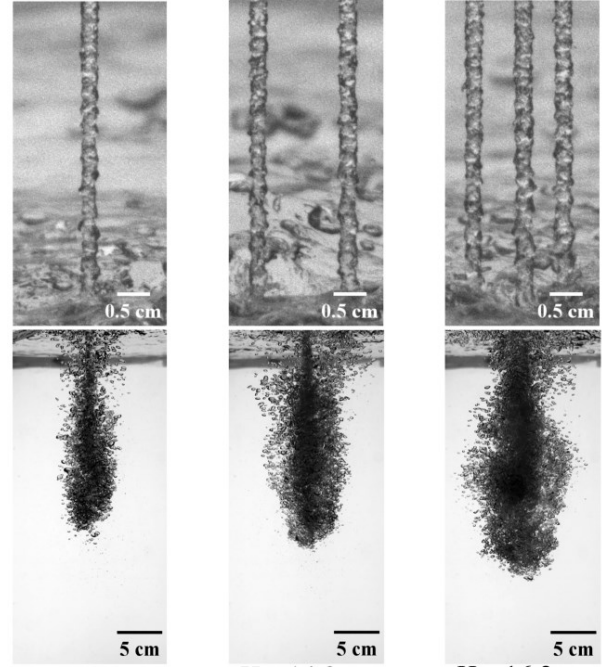


Figure 4. (a) Single, (b) double, and (c) triple bubble clouds arranged in equilateral triangular configuration. Nozzle velocity 5.8 m/s, jet diameter  $D_n = 2.7$  mm.

#### 3.3.2 Radial void fraction measurement

The radial profiles of  $\phi$  are measured along three directions ( $0^\circ$ ,  $30^\circ$ , and  $60^\circ$ ) intersecting through the centroid, exhibiting a recurring pattern within the cross-sections of three distinct bubble clouds (Fig. 5a). As shown in Figure 5b at low values of  $z/H$ , the  $\phi$  profiles are different in each direction, but with an increase in  $z/H$  the profiles collapse on each other (Fig. 5d). Their common profile is, as in the single jet case of Figure 2, well predicted by a Gaussian fit. This shows that the bubble cloud starts behaving like a single bubble cloud at greater depth and a similar analysis can therefore be performed to model its depth.

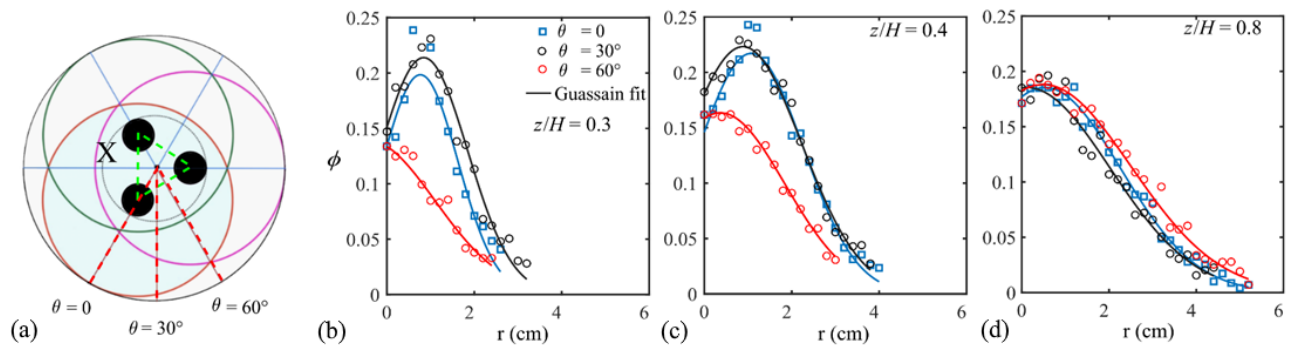


Figure 5 (a) Cross-sectional area of three-jet bubble cloud illustrating the direction in which  $\phi$  is measured, and (b-d)  $\phi$  radial measurement at different values of  $z/H$ .



### 3.3.3 Prediction of $H$ formed by three plunging jets

The momentum balance equation (Eq. (2)) can be rewritten by considering the input momentum flux by three jets for the first term, the area out through which the outgoing momentum flux leaves the cloud ( $S_{out}$ ) for the second term, and the union of the volume of the entire bubble cloud ( $V$ ) for the buoyancy force,  $F_b = \bar{\phi} \rho g V$ . Thus Eq. (2) is converted for the three plunging jets case into :

$$3\rho V_i V_n \frac{\pi D_n^2}{4} = (1 - \bar{\phi}) \rho U_i^2 S_{out} + \bar{\phi} \rho g V \quad (4)$$

where  $\bar{\phi}$  is the mean of maximum  $\phi$  in three direction, measured at  $z/H = 0.8$ . Figure 6 shows that the experimental values and the model show a good match for different values of impact momentum, similar to the case of a single jet in Figure 3.

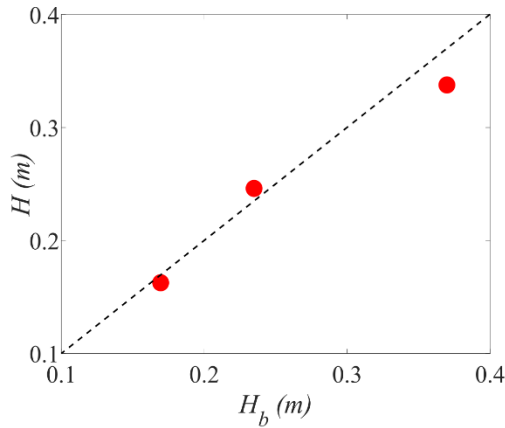


Figure 6. Comparison of experimental depth  $H$  for the bubble cloud created by three jets, against values predicted by the model  $H_b$ .

## 4. Conclusion

Plunging jet experiments have been conducted which show two regimes of bubble cloud can be identified, inertia-dominated and buoyancy-dominated. Using an optical probe, void fraction profiles were measured in the developed region of the cloud for different nozzle diameters  $D_n$  2.7, 8, and 10 mm. The radial profiles can be accurately represented by Gaussian distributions. When these measurements are integrated into a momentum balance model to calculate the buoyancy force, the model predicts the experimental cloud depths remarkably well for both current investigations and prior studies. Similar experiments have been carried out for the bubble cloud generated by two and three plunging jets. The model similarly shows a very good prediction for

the multi plunging jets case. We plan to address in future works the role of the distance  $X$  between these jets, as well as configurations with a larger number of impacting jets.

## References

- [1] Bonetto F., Drew D., Lahey R.T. The analysis of a plunging liquid jet - The air entrainment process, *Chem. Eng. Comm.*, 130, 11–29 (1994).
- [2] Lin T.J., Donnelly H.G. Gas bubble entrainment by plunging laminar liquid jets, *AIChE J.*, 12, 563–71 (1966).
- [3] McKeogh E.J., Ervine D.A. Air entrainment rate and diffusion pattern of plunging liquid jets, *Chem. Eng. Sci.*, 36, 1161–72 (1981).
- [4] Guyot G., Cartellier A., Matas J.P. Depth of penetration of bubbles entrained by an oscillated plunging water jet, *Chem. Eng. Sci.*, X 2, 100017 (2019).
- [5] Chanson H. *The Hydraulics of Stepped Chutes and Spillways*, CRC Press, Boca Raton (2002).
- [6] Kiger K.T., Duncan J.H. Air-entrainment mechanisms in plunging jets and breaking waves *Ann. Rev. Fluid Mech.*, 44, 563–96 (2012).
- [7] Bin A.K. Gas entrainment by plunging liquid jets. *Chem. Eng. Sci.*, 48, 3585–630 (1993).
- [8] Clanet C., Lasheras J.C. Depth of penetration of bubbles entrained by a plunging water jet, *Phys. Fluids*, 9, 1864–6 (1997).
- [9] Harby K., Chiva S., Muñoz-Cobo J.L. An experimental study on bubble entrainment and flow characteristics of vertical plunging water jets, *Exp. Therm. Fluid Sci.*, 57, 207–20 (2014).
- [10] Kramer M., Wieprecht S., Terheiden K. Penetration depth of plunging liquid jets – A data driven modelling approach, *Exp. Therm. Fluid Sci.*, 76, 109–17 (2016).
- [11] Guyot G., Cartellier A., Matas J.P. Penetration depth of a plunging jet: from microjets to cascades *Phys. Rev. Lett.*, 124, 194503 (2020).
- [12] Van de Donk J. *Water Aeration with Plunging Jets*, Thèse de Doctorat, TU Delft (1981).
- [13] Zhu Y., Oğuz H.N., Prosperetti A. On the mechanism of air entrainment by liquid jets at a free surface *J. Fluid Mech.*, 404, 151–77 (2000).
- [14] Dev N., John Soundar Jerome J., Scolan H., Matas J.P. Liquid inertia versus bubble cloud buoyancy in circular plunging jet experiments *J. Fluid Mech.*, 978, A23 (2024).
- [15] Ervine D., Falvey H. Behaviour of turbulent water jets in the atmosphere and in plunge pools, *Proc. Instit. Civil Eng.*, 83, 295–314 (1987).
- [16] Lin Y.F., Sheu M.J. Interaction of parallel turbulent plane jets, *AIAA J.*, 29, 1372–3 (1991).



## [Version abrégée en français]

**Impact du taux de vide sur le nuage de bulles généré par un jet seul ou par un ensemble de jets**

L'impact d'un jet plongeant sur la surface d'un liquide induit, au-delà d'une vitesse critique, le transport du gaz ambiant dans le liquide, donnant lieu à la formation d'un nuage de bulles [1, 2]. Ce phénomène est courant dans un large éventail d'applications industrielles, en présence notamment d'agitation chimique [3], dans les processus hydroélectriques [4], ainsi que dans des phénomènes naturels tels que les vagues déferlantes et les cascades [5, 6]. Une fois que les conditions d'entraînement des bulles sont réunies, la profondeur de pénétration maximale du nuage de bulles, désignée par  $H$  dans la Figure 1a, devient un paramètre essentiel à modéliser pour comprendre l'impact du nuage sur son environnement [8].

L'écoulement diphasique dans le nuage de bulles peut être modélisé en utilisant la conservation du flux de quantité de mouvement à l'impact et au bas du nuage [8] et la profondeur modélisée  $H_i$  est alors donnée par l'équation (1). La profondeur  $H_i$  est directement proportionnelle au produit  $V_i D_i$ , ce qui ressort clairement des données expérimentales pour les micro-jets (symboles verts ouverts sur la Figure 1c), mais ne correspond pas à ce qui est observé pour les jets millimétriques de taille ou de vitesse supérieure (symboles verts fermés sur la Figure 1c). Les nuages de bulles formés par les jets millimétriques sont à l'échelle  $V_i D_i^{2/3}$ . Guyot et al. [11] ont inclus la force de flottabilité dans le bilan de quantité de mouvement, obtenant l'équation (2) qui peut être résolue numériquement si l'angle du jet ( $\gamma$ ) et le taux de vide ( $\phi$ ) sont connus. Guyot et al. [11] ont montré que ce modèle de flottabilité fonctionne bien en considérant une seule valeur de  $\phi = 15\%$ , mais qu'il existe une forte dispersion à  $V_i D_i$  plus élevé. En effet,  $\phi$  dépend de la morphologie du jet et des conditions d'entrée [1, 3, 13]. Le premier objectif de cet article est de quantifier la robustesse de leur modèle à l'aide de mesures du taux de vide  $\phi$ . Des expériences à l'échelle du laboratoire sont réalisées à l'aide du dispositif illustré à la Figure 1b. Les images du jet et du nuage de bulles sont prises à partir d'une caméra à grande vitesse et d'un appareil photo numérique. Le taux de vide est mesuré à l'aide d'une sonde optique.

Les profils radiaux de  $\phi$  montrent que, pour une quantité de mouvement d'impact constante et une hauteur de chute constante adimensionnée  $H_i/D_n$  constante, plus d'air est entraîné pour un jet plus grand, conduisant à un nuage de bulles plus petit (Fig. 2). Le taux de vide supérieur sur le jet de plus grand diamètre est causé par l'échelle de longueur de rugosité plus grande que pour un jet plus petit, qui emprisonne l'air dans ces cavités. De plus, la Figure 2 montre que les profils radiaux de taux de vide  $\phi$  sont bien ajustés par des gaussiennes et que la valeur maximale du taux de vide mesurée sur l'axe dépend peu de la profondeur. En utilisant les mesures de  $\phi$ , la force de flottabilité est calculée par intégration à l'aide de l'équation (3) et injectée dans le bilan de quantité de mouvement (Eq. (2)). Une bonne correspondance est observée entre la profondeur prédite par le modèle  $H_b$  et la valeur expérimentale  $H$  [14] (Fig. 3).

Dans les applications à grande échelle, les jets plongeants frappent l'interface liquide en étant brisés, comme un ensemble de jets à petite échelle. Afin de reproduire cette situation de façon synthétique, nous étudions un ensemble de jets plongeants. L'ajout d'un jet identique à proximité d'un jet plongeant existant conduit à une augmentation de  $H$  (Fig. 4). Ceci s'explique par le fait que la vitesse de l'axe central est augmentée par l'ajout de jets, comme observé précédemment par Lin et Sheu [16] dans le cas monophasique. Le phénomène est amplifié lorsque trois jets plongeants proches génèrent un nuage de bulles. Le profil radial de  $\phi$  pour les nuages de bulles triples montre que les profils de taux de vide se superposent à  $z/H$  élevé (Fig. 5) et peuvent être ajustés à l'aide d'une gaussienne. Ainsi, la force de flottabilité peut à nouveau être calculée en utilisant l'équation (3) et  $H_b$  peut être calculée, ce qui conduit à l'équation (4). La Figure 6 montre une bonne correspondance entre le modèle et les valeurs expérimentales.



## **PRIX DE THESE**

### **GROUPE FRANÇAIS DE RHEOLOGIE**

Le Groupe Français de Rhéologie décerne annuellement un prix destiné à récompenser des travaux de recherche effectués dans le cadre d'une thèse de doctorat

**Montant du Prix : 1 500 Euros**

#### **REGLEMENT :**

Le prix sera attribué à un candidat ayant soutenu une thèse en France ou en co-tutelle avec la France, soit spécifiquement dans le domaine de la Rhéologie, soit dans un domaine où les outils théoriques et/ou expérimentaux de rhéologie auront été largement utilisés.

Les candidats doivent avoir soutenu leur thèse entre le 1<sup>er</sup> janvier et le 31 décembre de l'année précédente. Ils devront faire acte de candidature avant le 15 mars de l'année en cours.

Le dossier de candidature sera constitué d'un résumé de trois pages rédigé selon les consignes aux auteurs de la revue Rhéologie, de la copie des rapports de thèse et de soutenance, d'un curriculum vitae et de deux exemplaires de la thèse. Tous ces documents seront envoyés par voie électronique sauf les deux exemplaires de thèse qui seront transmis par voie postale.

#### **REMISE DU PRIX :**

Le lauréat s'engage à faire une communication orale lors du colloque annuel du GFR durant lequel il recevra son prix de thèse. Le jury est composé de spécialistes du secteur de la recherche académique ou industrielle.

Les dossiers de candidatures devront être adressés à :

Alain Ponton – Matière et Systèmes Complexes

[alain.ponton@u-paris.fr](mailto:alain.ponton@u-paris.fr)

UMR CNRS et Université Paris Cité

Bâtiment Condorcet - Case 7056

75205 – Paris Cedex 13





## **BOURSE de CONGRES**

### **GROUPE FRANCAIS DE RHEOLOGIE**

Le Groupe Français de Rhéologie offre des bourses destinées à faciliter la participation de jeunes chercheurs souhaitant présenter une communication à des congrès internationaux dans le domaine de la Rhéologie. Dans la limite des frais réels, cette bourse pourra être de

**750 €**

#### **CANDIDATURE**

La bourse sera attribuée à un jeune chercheur, membre du GFR, doctorant ou post-doctorant dans une université ou un centre de recherches public, en France ou dans un pays en émergence.

La candidature devra être accompagnée d'un CV, du résumé soumis au congrès et d'une lettre de motivation soulignant la pertinence du congrès vis-à-vis des recherches du demandeur. Le candidat pourra joindre toute lettre de recommandation utile à l'appui de son dossier.

La candidature sera transmise avant le 1<sup>er</sup> mars, le 1<sup>er</sup> mai ou le 1<sup>er</sup> novembre, la commission d'examen se réunissant pour étudier les demandes en cours trois fois par an, en mars, mai et novembre. Les dossiers de candidatures devront être adressés à :

Secrétaire Général du GFR- Elisabeth Lemaire  
InPhyNi, UMR 7010

Université Nice-Sophia Antipolis, Parc Valrose, 06108, Nice Cedex 2

#### **VERSEMENT de la BOURSE**

Les lauréats recevront leur bourse dès que leur participation au congrès sera assurée et sous réserve que les engagements pris aient été tenus. Notamment, et au plus tard trois mois après la clôture du congrès, les lauréats devront avoir soumis un article dans la revue Rhéologie et un compte rendu d'une page sur ce que le congrès leur a apporté sur le splan scientifique, professionnel, humain... Ce témoignage pourra être publié dans la revue Rhéologie ainsi que sur le site web du GFR.

Plus d'infos : [www.legfr.org](http://www.legfr.org)

## Consignes aux auteurs de *Rhéologie* (18 pts, après: 10)

P. Coussot et J.L. Grossiord (12 pts, après : 6)

*Groupe Français de Rhéologie* (10 pts Italiques, après : 30)

**Résumé** : Les auteurs sont invités à respecter les consignes décrites ci-après qui, compte tenu du mode d'édition actuel de la revue *Rhéologie*, faciliteront le processus éditorial. (10 pts, après : 10)

**Mots-clé** : Rhéologie, consignes, auteurs (10 pts, après : 10)

**[Abridged English version on last page]**  
(mention à conserver, Arial Narrow, 12 pts)

### 1. Introduction (12 points, après : 8)

Les auteurs sont encouragés à limiter la longueur de leurs articles à une dizaine de pages de texte, figures incluses, selon le format détaillé ci-dessous. Cependant la longueur des articles de synthèse n'est pas limitée. Le texte comprend un résumé court en français (500 caractères maximum) suivi du texte principal, la dernière page étant constituée d'une version abrégée en anglais. Les articles en anglais sont organisés de la même manière, avec une version abrégée en français en dernière page.(après : 6)

### 2. Organisation (avant : 10 ; après : 8)

Le texte principal comporte une introduction, plusieurs paragraphes et une conclusion, suivie éventuellement de remerciements, puis la liste des références bibliographiques. La version abrégée (anglais ou français) en fin de texte comporte au moins un titre, un résumé et fait référence à l'ensemble des figures et références bibliographiques du texte principal, dans un format analogue. Les paragraphes, introduction incluse, ainsi que les sous-parties éventuelles, sont numérotées dans l'ordre, sous la forme 1., 1.1, 1.2, etc. Les équations sont numérotées et alignées à gauche :

$$\frac{d\lambda}{dt} = \dot{\lambda} + \frac{\partial h}{\partial x} \dot{\gamma}^2 \quad (\text{après : 6}) \quad (1)$$

Les légendes des figures sont en Times New Roman 10. Pour une bonne qualité de reproduction les photos ou dessins doivent être fournis sous forme papier aux dimensions prévues pour une intégration directe dans le texte (l'espace correspondant doit être laissé libre). Les références sont numérotées et citées (entre crochets) dans le texte par ordre d'apparition. Le format des principaux types de références est le suivant :

[1] John, P. Rheology for the rich. *J. Rheol.*, 12, 153-189 (2002).

[2] John, P.K. *Rheology for the poor*. (EDP Sciences, Paris, 2003).

[3] Jean, J. *Rhéologie pour tous les autres*. Thèse de doctorat, Université de Bordeaux, Bordeaux, France (2004).

### 3. Style (avant : 10 ; après : 8)

#### 3.1 Divers (12 points, après : 6)

L'ensemble du document est contenu dans un espace de 17 cm de large sur 25,7 cm (retraits de 2 cm de chaque côté). Le début de l'article (titre, auteurs, résumés) est contenu dans une colonne de 17 cm de large. Le reste du texte (sauf la version abrégée) est affiché sur deux colonnes de 8,25 cm de large séparées de 0,5 cm. Mis à part le titre ainsi que les noms et adresses des auteurs qui sont centrés, l'ensemble du texte est justifié. Seuls les titres des paragraphes principaux sont en gras.

#### 3.2 Autres (avant : 6 ; après : 6)

Les figures ou photos sont insérées dans le texte sous forme d'images, impérativement avec une définition de 300 dpi, et de préférence supérieure.

Sauf mention spéciale (entre parenthèses) pour certains titres et paragraphes spéciaux, les caractères du texte sont en Times New Roman 11 points. Les lignes de texte au sein d'un paragraphe sont séparées par un interligne simple. L'espacement "avant" les paragraphes est de zéro sauf mention spéciale. Les espacements "après" sont mentionnés entre parenthèses dans ce modèle.

Une feuille de style sera à terme disponible sur le site web du GFR. Après acceptation par le comité éditorial, il est demandé à l'auteur de fournir le texte final de préférence sous forme électronique. Aucune épreuve ni tiré-à-part ne seront envoyés aux auteurs.



