

N° d'ordre : 2852

THÈSE

PRÉSENTÉE À

L'UNIVERSITÉ BORDEAUX I

ÉCOLE DOCTORALE DES SCIENCES CHIMIQUES

Par Stéphane ARDITTY

POUR OBTENIR LE GRADE DE

DOCTEUR

SPÉCIALITÉ : Physico-Chimie de la Matière Condensée

**Fabrication, stabilité et propriétés rhéologiques des émulsions
stabilisées par des particules colloïdales**

Soutenue le : 28 Septembre 2004, après avis de :

M. F. Lequeux

Rapporteurs

M. B. Cabane

Devant la commission d'examen formée de :

M. P. Barois

Directeur de Recherche, C.N.R.S.

Président

M. F. Lequeux

Directeur de Recherche, C.N.R.S.

Examineurs

M. B. Cabane

Directeur de Recherche, C.N.R.S.

M. G. Fuller

Professeur, Stanford University

Mlle V. Schmitt

Chargée de Recherche, C.N.R.S.

M. F. Leal-Calderon

Professeur, Université Bordeaux I

M. D. Weitz

Professeur, Harvard University

Membres invités

M. D. Monin

Ingénieur de Recherche Rhodia

Ce travail a été effectué au Centre de Recherche Paul Pascal, dirigé par M. Philippe Barois. Je le remercie de m'y avoir accueilli et d'avoir participé à mon jury.

Merci à Messieurs F. Lequeux et B. Cabane de s'être chargé de la (lourde ?) tâche de rapporteur. Merci à tous les membres du jury, Gerald Fuller, David Weitz et David Monin, d'avoir accepté de venir pour juger cette thèse.

Je tiens à remercier très chaleureusement M^{lle} Véronique Schmitt et M. Fernando Leal-Calderon pour leur disponibilité, leurs conseils avisés, et pour tout le plaisir que j'ai eu à travailler avec eux. Merci également de m'avoir initié aux joies de la formulation, des émulsions et à tout ce que cela comporte. Merci à Joanna Kahn, pour son aide et sa gentillesse. Merci également à Aziz Omari, Serge Ravaine et Stéphane Réculusa pour leur collaboration active.

Merci à Rhodia Recherches d'avoir financé ce travail. Merci aussi à M^{lle} Caroline Mabile, pour sa gentillesse, ainsi qu'à M. David Monin pour ses conseils avisés. Je tiens également à remercier M. Jean-Yves Chane-Ching de m'avoir accueilli dans son laboratoire pour la fonctionnalisation de particules.

Je souhaite remercier ici aussi Nadine Laffargue sans qui la vie au CRPP ne serait pas la même... Enfin, merci à vous tous qui êtes devenus des amis : Alain (dit "Papoulou"), François, Marion & Vincent, Stéphanie, Natacha, les basketteurs du lundi, les joueurs de Bad du mardi, les footeux du mercredi et du vendredi, les plagistes du week end, les spameurs du vendredi, les parieurs du loto foot, la bande des Youky ... et j'en oublie certainement !

INTRODUCTION.....	1
--------------------------	----------

CHAPITRE 1 CONCEPTS GENERAUX

I. Physico-chimie des interfaces	5
I.1. Tension interfaciale γ	5
I.2. Film liquide et pression de disjonction	8
I.3. L'adsorption de tensioactifs aux interfaces et les règles empiriques de formulation	9
I.3.1. Evolution de la tension interfaciale avec la concentration en tensioactif	9
I.3.2. Notion de courbure spontanée	10
I.3.3. Elasticité de courbure des monocouches	11
I.3.4. Règle empirique de formulation ; relation avec la courbure spontanée du tensioactif	12
I.3.5. Notion de balance hydrophile-lipophile (HLB)	14
I.4. L'adsorption des particules solides	16
I.4.1. Notion d'angle de contact	16
I.4.2. Energie d'ancrage	16
I.4.3. Barrière énergétique à l'adsorption	18
I.4.4. Différents modes d'adsorption	22
I.5. Interactions entre particules	23
I.5.1. Interactions entre particules en solution	24
• Forces de Van der Waals	24
• Stabilisation électrostatique et théorie DLVO	25
• Stabilisation stérique	27
I.5.2. Forces entre particules à l'interface liquide/liquide	28
• Interaction dipôle-dipôle	28
• Interactions capillaires	29
I.6. Propriétés mécaniques des interfaces	31
I.6.1. Propriétés viscoélastiques des monocouches de tensioactifs aux interfaces	31
I.6.2. Influence des interactions entre espèces adsorbées sur les propriétés viscoélastiques des interfaces	34
I.7. L'effet Marangoni et son influence sur la stabilité des films	36
I.7.1. Cas des tensioactifs	36
I.7.2. Cas des particules colloïdales	37
II. Les émulsions stabilisées par des particules colloïdales – état de l'art.....	38
II.1. Règles empiriques de formulation	38
II.2. Observations complémentaires	39
II.2.1. Influence de la fraction volumique et inversion catastrophique	39
II.2.2. Influence du milieu de dispersion des particules	40
II.2.3. Caractéristiques des gouttes formées	40
III. Questions abordées dans cette thèse et objectifs.....	41
IV. Matériels et méthodes	41
IV.1. Les particules colloïdales	41
IV.1.1. Principe de fabrication par voie sol-gel	42
IV.1.2. Stratégie de fonctionnalisation	43
IV.1.3. Particules utilisées dans cette étude	44

• Particules S1	44
• Particules S2	47
• Particules S3	48
IV.2. Fabrication des émulsions	48
IV.3. Observation et caractérisation des émulsions et des interfaces	49
IV.3.1. Microscopie optique	49
IV.3.2. Cryofracture	50
IV.3.3. Détermination de la distribution de tailles par diffusion statique de la lumière : granulométrie laser	50
IV.3.4. Mesures de tension interfaciale	53
• Méthode de la goutte tournante	53
• Méthode de la goutte pendante	54

CHAPITRE 2 FABRICATION DES EMULSIONS ET COALESCENCE LIMITEE

I. Particules utilisées et méthode de préparation des émulsions	62
II. Phénoménologie générale	63
III. Evolution cinétique du diamètre des gouttes (macroscopiques)	65
IV. Mesures de fréquences de coalescence	70
V. Modèle cinétique du processus de coalescence limitée	73
VI. Evolution de la granulométrie et origine de la monodispersité	83
VII. Influence du type d'agitation durant l'émulsification	85
VIII. Compacité de la monocouche et stabilité colloïdale	90
IX. Ecart à la linéarité de la relation $1/D_{3,2} = f(m_p)$	94
X. Matériaux accessibles par coalescence limitée	98
X.1. émulsions microscopiques directes et inverses	98
X.2. émulsions macroscopiques, directes et inverses	98
X.3. émulsions multiples	99
X.4. émulsions à base d'huiles cristallisables	100
XI. Résumé des principaux résultats du chapitre 2	103
Annexe Chapitre 2	107

CHAPITRE 3 PROPRIETES DES INTERFACES ET STABILITE DES FILMS

I. Stabilité des émulsions	111
II. étude des films par compression osmotique	114
II.1. Pression osmotique dans une émulsion concentrée	114
II.2. Principe de la mesure de pression osmotique par centrifugation	115
II.3. Résultats obtenus sur les émulsions stabilisées par des tensioactifs	117

II.4. Résultats obtenus sur des émulsions stabilisées par des particules	119
II.4.1. Influence de la floculation sur la valeur de Π mesurée	119
II.4.2. Influence de la taille des gouttes.....	125
• Caractéristiques des émulsions utilisées	125
• Courbes $\Pi(\phi)$ obtenues.....	127
II.4.3. Propriétés mécaniques des interfaces : élasticité et plasticité.....	128
• modèle purement élastique :.....	131
• modèle purement élastique avec déformation non nulle à ϕ_c	132
• modèle avec seuil plastique.....	134
II.4.4. Relation entre la contrainte seuil et l'interaction particule-particule	137
• Systèmes faiblement agrégés	137
• Systèmes fortement agrégés	141
II.4.5. Influence de la nature de l'huile	141
• Caractéristiques des émulsions utilisées	141
• Courbes $\Pi(\phi)$ obtenues.....	143
II.4.6. Influence de la nature de la phase continue.....	145
III. Déformation d'une goutte isolée.....	147
III.1. Etudes sur des émulsions stabilisées par des tensioactifs	148
III.2. Etude sur les émulsions stabilisées par des particules colloïdales	150
IV. Mesure des seuils de coalescence	154
IV.1.1. Scénario macroscopique de destruction.....	155
IV.1.2. Systèmes faiblement agrégés	156
IV.1.3. Systèmes fortement agrégés.....	156
V. Résumé des principaux résultats du chapitre 3.....	157
 CHAPITRE 4 PROPRIETES RHEOLOGIQUES DES EMULSIONS DE PICKERING	
I. Rhéologie, quelques définitions	159
II. Rhéologie des émulsions monodisperses stabilisées par des tensioactifs.....	161
II.1. Evolution des modules G' et G'' en fonction de la déformation ε	161
II.2. Evolution des modules G' et G'' avec la fréquence ω	162
II.3. Evolution des modules G'_p et G''_m avec ϕ	163
III Rhéologie des émulsions de pickering.....	165
III.1. Evolution des modules G' et G'' en fonction de la déformation ε	165
III.2. Influence de la floculation sur les propriétés rhéologiques des émulsions stabilisées par des particules colloïdales en régime dilué.....	166
III.3. Evolution des modules G' et G'' avec la fréquence ω	170
III.4. Evolution du module G'_p avec ϕ	171
IV. Résumé des principaux résultats du chapitre 4	183
 CONCLUSION.....	 185

Introduction

Les émulsions sont des systèmes dispersés métastables constitués d'au moins deux liquides non miscibles et d'un agent amphiphile. L'un des liquides est dispersé dans le second sous forme de petites gouttes sphériques dont la taille varie selon les conditions de 0,1 à quelques dizaines de micromètres. Le système ainsi créé ne correspond pas à un état thermodynamiquement stable, l'état le plus stable consisterait en la séparation macroscopique des deux fluides. Les émulsions sont largement produites et utilisées dans l'industrie. Ce sont aussi bien des produits alimentaires comme le lait, le beurre, les mayonnaises, les vinaigrettes, que des produits cosmétiques ou pharmaceutiques à appliquer sur la peau tels que les crèmes ou les pommades. A l'échelle industrielle, les émulsions sont utilisées pour le revêtement des routes ou l'étanchéité des bâtiments (mastics). Dans tous les domaines, la plupart des formulations traditionnelles sont remises en cause pour faire face à des exigences nouvelles liées à la protection de l'environnement, à la sécurité des utilisateurs, à la facilité de mise en œuvre et aux contraintes de coût. On s'oriente donc vers l'élimination progressive des solvants organiques et des tensioactifs de synthèse, tous deux étant jugés nocifs pour l'environnement.

Pickering et Ramsdem [1,2] ont démontré au début du siècle dernier la faisabilité d'émulsions « sans tensioactif », en présence de particules solides. La stabilisation par des particules solides est toutefois restée un concept, tant les applications de ces matériaux sont encore rares de nos jours. L'amélioration des procédés de synthèse (silices, latex, etc.) et de fonctionnalisation permet aujourd'hui de produire des particules dont la forme, la taille et la mouillabilité sont contrôlées. Dans ce contexte (contraintes écologiques, variété des particules accessibles), les émulsions stabilisées par des particules solides connaissent un net regain d'intérêt.

Sur le plan fondamental, les émulsions posent des questions relatives à leur préparation (émulsification), leur durée de vie (mécanismes et cinétique de destruction), leur propriétés d'écoulement (rhéologie, élasticité des émulsions concentrées), etc. Ces questions ont été abordées en présence de tensioactifs ou de protéines mais rarement en présence de particules solides. Ce mémoire est donc consacré à l'étude des émulsions stabilisées par des particules minérales solides. Par rapport aux tensioactifs, la spécificité de ces systèmes réside dans la nature de l'interface huile-eau : les couches interfaciales ont un caractère « solide » en raison de la très forte attraction latérale entre les particules adsorbées. L'objectif principal de ce travail est de comprendre la relation entre les propriétés mécaniques des interfaces et les propriétés physiques des émulsions (rhéologie, stabilité).

Le mémoire est divisé en quatre chapitres.

Le **chapitre 1** décrit les concepts de physico-chimie des surfaces qui seront utiles dans la suite du manuscrit. Seront développées en particulier les notions relatives à l'adsorption des particules minérales sur une interface huile/eau (angle de contact, énergie d'ancrage), aux interactions bidimensionnelles (dipolaires, capillaires) et aux propriétés mécaniques des interfaces (viscoélasticité à 2 dimensions). Une revue des principales connaissances acquises en matière de stabilisation par des particules minérales est ensuite proposée. Enfin, ce chapitre présente les matériels et méthodes employés pour la fabrication et la caractérisation des émulsions.

La coalescence est l'un des principaux facteurs de destruction dans les émulsions. A l'échelle microscopique, la coalescence procède par rupture du film liquide séparant les gouttes, suivi d'une relaxation de forme qui minimise la surface. La coalescence se traduit habituellement par une croissance chaotique du diamètre des gouttes jusqu'à la séparation macroscopique des liquides non miscibles. Le **chapitre 2** décrit un phénomène tout à fait spécifique des émulsions stabilisées par des particules minérales : la coalescence limitée. Ce phénomène est observé immédiatement après que le mélange d'eau, d'huile et de particules a été soumis à l'agitation. L'émulsion coalesce mais de façon surprenante, la distribution granulométrique reste très resserrée et le processus s'arrête après un temps fini. Nous étudions dans ce chapitre la cinétique de croissance des gouttes dans le but d'obtenir des données quantitatives sur la fréquence de rupture des films. Nous proposons aussi un modèle simple qui relie le diamètre final des gouttes à la masse des particules initialement introduites. De plus, la coalescence limitée permet de fabriquer des émulsions monodisperses qui sont des modèles de choix pour l'étude des propriétés physiques de ces matériaux.

L'objectif du **chapitre 3** est de décrire le comportement mécanique des interfaces couvertes par des particules solides. Une démarche fréquemment adoptée dans la littérature consiste à former une monocouche modèle qui est ensuite soumise à des contraintes d'étirement/compression ou de cisaillement. L'adsorption des particules à l'interface huile/eau nécessite un apport d'énergie parfois considérable. Par ailleurs, la plupart des matériaux cinétiquement stables sont obtenus à partir de particules intrinsèquement agrégées. Le mode d'adsorption (monocouche ou ancrage d'amas) dépend des conditions d'agitation et il est difficile, voire impossible, de reproduire les mêmes conditions d'adsorption au niveau d'une interface macroscopique isolée. Pour toutes ces raisons, nous avons préféré écarter la stratégie qui consiste à étudier des interfaces « modèles ». Nous avons donc opté pour une méthode, certes indirecte, mais permettant de sonder les propriétés interfaciales

caractéristiques des émulsions « réelles ». La méthode consiste à soumettre des émulsions monodisperses à un champ centrifuge susceptible de concentrer les gouttes jusqu'au point où les surfaces se mettent au contact et se déforment. La relation entre la pression osmotique au sommet de l'émulsion et la fraction volumique des gouttes est l'équation d'état du matériau concentré. Celle-ci traduit l'aptitude des surfaces à s'étirer sous l'effet d'une contrainte de compression. Il est alors possible, *via* un modèle, de quantifier la déformation des gouttes et de caractériser l'état de contrainte des surfaces. L'étude des émulsions par compression osmotique a été complétée par des expériences réalisées sur des gouttes isolées. Il s'agit ici de mesurer la contrainte de cisaillement critique qui permet de fragmenter des gouttes dont les surfaces sont initialement couvertes par les particules. La contrainte critique donne une indication précise sur l'extension du domaine de comportement élastique des interfaces.

Le **chapitre 4** est dédié à l'étude des propriétés viscoélastiques linéaires des émulsions stabilisées par des particules minérales. Ces émulsions sont souvent fortement flocculées de sorte qu'elles peuvent stocker de l'énergie et se comporter comme des solides même à faible fraction volumique des gouttes. Se pose alors naturellement la question de l'origine du stockage à faible fraction volumique : est-il lié à une déformation des gouttes ou réside-t-il comme pour les sphères solides indéformables dans la nature du contact ? Pour tenter de répondre à cette question, nous comparons le comportement des gouttes à surface « fluide », c'est-à-dire stabilisées par des tensioactifs et des gouttes à surface « solide » recouvertes par des particules solides.

Dans la **conclusion**, nous dressons le bilan des principaux résultats. Nous proposons des perspectives d'études concernant des questions non résolues et nous présentons quelques domaines d'utilisation potentiels de ces matériaux.

[1] S.U. Pickering, J. Chem. Soc. **91**, 2001 (1907)

[2] W. Ramsden, Proc. R. Soc. **72**, 156 (1903)

Chapitre 1

Concepts Généraux

Dans ce chapitre, nous rappelons quelques concepts généraux relatifs à la physico-chimie et aux propriétés viscoélastiques des interfaces. Les interactions spécifiques entre particules solides adsorbées sont également développées. Nous reviendrons ensuite sur l'état de l'art dans le domaine des émulsions stabilisées par des particules colloïdales. Enfin, nous présenterons les principales questions qui ont motivé ce travail, avant de détailler les systèmes d'étude et les outils utilisés pour la fabrication et la caractérisation des émulsions.

I. PHYSICO-CHIMIE DES INTERFACES

Les matériaux finement divisés tels que les émulsions, les mousses, les suspensions, etc, sont caractérisés par la très grande quantité d'interface qui sépare deux milieux non miscibles. Ces systèmes sont thermodynamiquement instables et l'accroissement de la quantité d'interface entre les phases continue et dispersée s'accompagne d'un accroissement de l'énergie libre totale du système. L'évolution cinétique et les propriétés physiques de ces matériaux sont fortement dépendantes des propriétés de l'interface. Nous allons donc rappeler dans cette partie quelques concepts de physico-chimie des interfaces qui seront utiles dans la suite du manuscrit. Pour un exposé plus détaillé, le lecteur est invité à consulter les ouvrages suivants : « Principles of colloid and surfaces chemistry » [1], « The colloidal domain where physics, chemistry and biology meet » [2] ou encore « Physical chemistry of surfaces » [3]. Plus précisément, il sera question dans ce chapitre d'interfaces entre deux milieux liquides, comme dans le cas des émulsions.

I.1. Tension interfaciale γ

Dans un système à un seul composant, deux phases coexistent à l'équilibre (par exemple un liquide et un gaz), seulement si elles sont séparées par une « frontière » stable. Cette « frontière » est caractérisée (selon Gibbs [4]) par son énergie libre, F_s , associée à la formation d'une surface de contact, A , entre les deux phases :

$$F_s = \frac{\partial F}{\partial A} A = \gamma A \quad (1)$$

La quantité notée γ , appelée tension interfaciale, caractérise la variation d'énergie libre, F , associée à une variation dA de la surface entre les deux milieux. Plus concrètement,

considérons un film liquide suspendu dans un cadre dont l'un des bords est mobile, comme cela est représenté sur la figure 1.1 (expérience de Dupré).

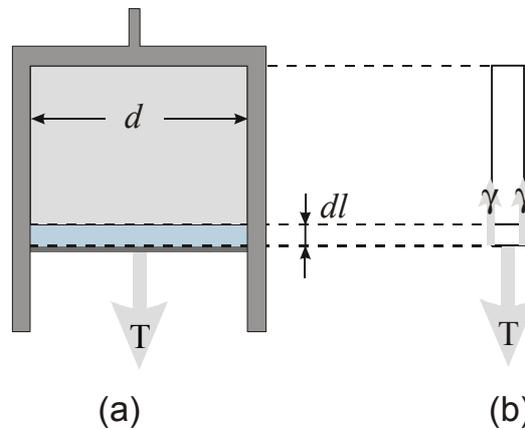


Figure 1.1 : Expérience de Dupré : film liquide suspendu dans un cadre dont l'un des bords est mobile. (a) vue de face. (b) vue de profil.

Lorsque le bord mobile est déplacé d'une distance dl sous l'effet d'une force T , la surface du film est augmentée de $2*d*dl$ (le coefficient 2 venant de la prise en compte des deux faces du film liquide). L'énergie libre est alors augmentée de $dF_s = 2 \gamma d dl$. La force nécessaire pour étirer le film est :

$$T = \frac{dF_s}{dl} = 2\gamma d .$$

La tension interfaciale γ est donc indifféremment définie comme une énergie par unité de surface, ou comme une force par unité de longueur. Par définition, cette force est perpendiculaire au contour et dirigée vers la surface (voir figure 1.1 (b)).

Le traitement thermodynamique des surfaces et des interfaces a été introduit pour la première fois par Gibbs [4]. L'interface réelle de séparation entre deux phases homogènes α et β a une épaisseur non nulle : il s'agit de toute la zone qui est le siège de gradients de concentration (figure 1.2).

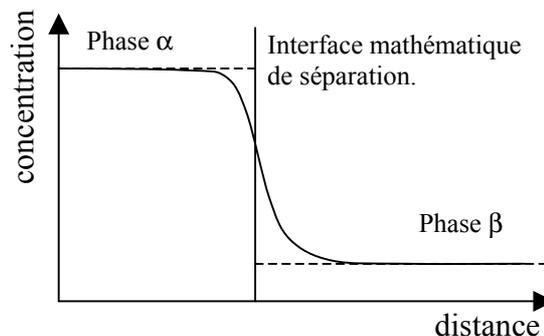


Figure 1.2: Modélisation de l'interface

Selon Gibbs, il convient d'abord d'idéaliser la situation en remplaçant l'interface d'épaisseur non nulle par une surface théorique ou « mathématique » d'épaisseur nulle qui séparerait les deux phases. Ensuite, les propriétés extensives du système ($F^{\alpha,\beta}$, $S^{\alpha,\beta}$, $n^{\alpha,\beta}$, $V^{\alpha,\beta}$) sont définies dans chaque phase. Il leur est attribué des valeurs qu'elles auraient si l'interface n'existait pas et si les volumes des phases étaient infinis. Pour rendre compte globalement de l'interface, il est donc nécessaire d'introduire des grandeurs d'excès qui vont dépendre de la position de l'interface « mathématique » que l'on a choisie. Ainsi on obtient :

- pour le volume $V = V^\alpha + V^\beta$
- pour l'énergie libre $F = F^\alpha + F^\beta + F^\sigma$
- pour l'entropie $S = S^\alpha + S^\beta + S^\sigma$
- pour le nombre de moles de l'espèce i $n_i = n_i^\alpha + n_i^\beta + n_i^\sigma$

Les « exposants » α , β et σ font référence respectivement aux propriétés des phases α , β et de l'interface théorique.

La quantité $\Gamma_i^\sigma = \frac{n_i^\sigma}{A}$ est appelée adsorption du composé i et correspond à la densité de surface d'excès du composé i à l'interface. La convention choisie par Gibbs pour définir complètement les propriétés d'excès est de poser n_i^σ nul pour l'une des espèces i. On peut alors calculer la variation d'énergie libre de surface lors d'une transformation réversible :

$$dF^\sigma = -TdS^\sigma + \gamma dA + \sum_i \mu_i^\sigma dn_i^\sigma \quad (2)$$

où μ_i^σ est le potentiel chimique du composé i à l'interface théorique.

On obtient ainsi pour une transformation réversible à T, A et n_i^σ constants :

$$F^\sigma = -TS^\sigma + \gamma A + \sum_i \mu_i^\sigma n_i^\sigma \quad (3)$$

En différentiant (3) et en remplaçant dans (2), nous obtenons :

$$0 = -S^\sigma dT + Ad\gamma + \sum_i n_i^\sigma d\mu_i^\sigma \quad (4)$$

Pour T fixée, l'équation (4) se réduit à :

$$d\gamma = -\sum_i \Gamma_i^\sigma d\mu_i^\sigma \quad (5),$$

connue comme étant l'équation d'adsorption de Gibbs. Cette équation reflète l'influence des espèces adsorbées sur la tension interfaciale. Elle permet aussi de déterminer la concentration surfacique Γ_i d'une espèce adsorbée à partir de la courbe de variation de γ avec le potentiel chimique dans le volume (voir paragraphe I.3).

I.2. Film liquide et pression de disjonction

Lorsque deux gouttes se rapprochent, elles subissent des interactions de deux sortes : hydrodynamiques et thermodynamiques [5]. Les interactions hydrodynamiques résultent du mouvement des interfaces. Elles deviennent significatives lorsque la distance entre les surfaces est du même ordre de grandeur que la taille des gouttes. Les interactions thermodynamiques sont dues aux forces de Van der Waals, aux forces électrostatiques, stériques ... Elles ne dépendent que de la distance qui sépare les gouttes et persistent même lorsque les gouttes sont au repos. La notion d'interaction a été initialement introduite par Derjaguin [6] avec le concept de « pression de disjonction ». Généralement, les interactions thermodynamiques deviennent importantes lorsque le film qui sépare les gouttes est très mince, d'épaisseur inférieure à 100 nm.

Un film mince est une couche de liquide homogène d'épaisseur h et de tension de surface γ^f (figure 1.3).

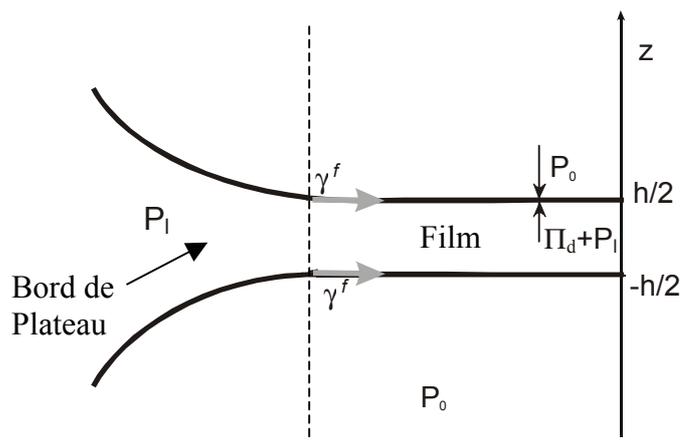


Figure 1.3: Représentation d'un film liquide.

Pour qu'il y ait équilibre mécanique, la différence de pression entre l'intérieur et l'extérieur du film doit être égale à la pression capillaire dans les bords de Plateau entourant le film. Dans cette description, la pression P_0 à l'extérieur du film est plus grande que la pression dans le film. Il faut donc introduire une pression supplémentaire, la pression de disjonction Π_d , qui rend compte des interactions entre les deux interfaces :

$$\Pi_d(h) = P_0 - P_l \quad (6)$$

Π_d est définie comme positive si l'interaction est répulsive (figure 1.3). Cette expression est valable à condition que le système soit à l'équilibre.

I.3. L'adsorption de tensioactifs aux interfaces et les règles empiriques de formulation

Les tensioactifs sont des molécules constituées d'une séquence hydrophile (dite « tête polaire ») et d'une séquence hydrophobe (dite « queue aliphatique ») juxtaposées. Du fait de leur structure amphiphile, les tensioactifs ont tendance à s'adsorber aux interfaces eau/huile pour former des monocouches. L'énergie d'adsorption est de l'ordre de l'énergie thermique kT de sorte qu'il existe un équilibre d'adsorption – désorption. La présence de ces molécules tensioactives modifie considérablement les propriétés de l'interface et a des conséquences majeures sur la stabilité des films.

I.3.1. Evolution de la tension interfaciale avec la concentration en tensioactif

La concentration surfacique du tensioactif Γ_{TA} est un paramètre important puisqu'elle détermine la tension interfaciale de la monocouche. L'évolution de γ avec Γ_{TA} est décrite par l'équation d'adsorption de Gibbs (équation (5)), qui s'écrit dans ce cas : $d\gamma = -\Gamma_{TA}d\mu_{TA}$, où

$$\mu_{TA} \text{ est le potentiel chimique du tensioactif : } \mu_{TA} = \mu_{TA}^0 + RT \ln a_{TA} \quad (7)$$

où a_{TA} est l'activité du tensioactif. En solution diluée, l'activité est égale à la concentration volumique c_{TA} , ce qui permet d'écrire à température constante :

$$d\mu_{TA} = RT d \ln c_{TA} \quad (8)$$

En combinant les équations (5) et (8), on obtient :

$$\frac{d\gamma}{d \ln c_{TA}} = -\Gamma_{TA} RT \quad (9)$$

L'équation (9) décrit la variation de la tension interfaciale γ entre deux milieux non miscibles avec la concentration surfacique du tensioactif, en régime dilué. La figure 1.4 représente l'évolution expérimentale « classique » de γ en fonction de la concentration en tensioactif (dans la phase où il est solubilisé).

Il apparaît qu'au delà d'une concentration seuil, la tension interfaciale reste quasi-constante. Les molécules tensioactives ont la propriété de s'auto-associer dans le volume à partir d'une concentration critique appelée concentration micellaire critique et notée CMC, pour former des agrégats supramoléculaires de quelques nanomètres de diamètre : les micelles. Au delà de la CMC, le potentiel chimique du tensioactif reste quasiment constant car tout tensioactif au-delà de la CMC est consommé pour former des micelles. De ce fait, la tension de surface à la CMC est la plus basse possible.

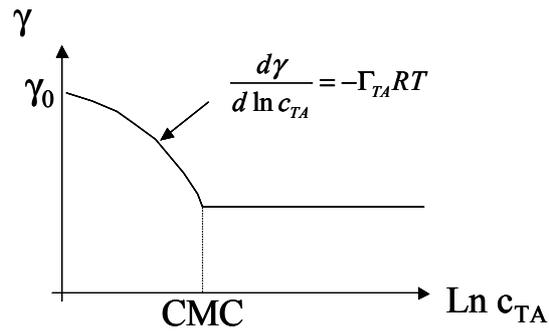


Figure 1.4: Variation de la tension interfaciale en fonction de la concentration volumique du tensioactif

I.3.2. Notion de courbure spontanée

Les micelles ne sont pas les seules structures auto-organisées accessibles aux tensioactifs. Parmi les forces qui gouvernent l'auto-association de molécules tensioactives en solution, la compétition entre l'attraction hydrophobe des chaînes aliphatiques et les répulsions ioniques et stériques des têtes polaires tend à fixer une surface optimale par tête polaire des molécules amphiphiles a_0 . Selon Tanford [7] et Israelachvili [8] la géométrie, ou l'association des molécules en solution, peut être établie en fonction de paramètres géométriques simples qui sont la surface optimale par tête polaire a_0 , la longueur de la chaîne aliphatique, l_c , et le volume v de la molécule. Israelachvili a déterminé un « paramètre de forme » égal à $\frac{v}{a_0 l_c}$ dont la valeur est reliée à la forme du volume occupé par la molécule de tensioactif en solution et conditionne donc le type de phase formée (figure 1.5).

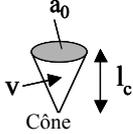
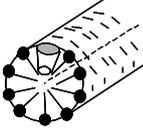
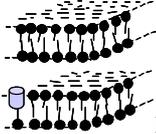
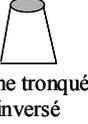
$\frac{v}{a_0 l_c}$	C_0	Forme de la molécule de tensioactif	Structures formées
$< 1/3$	$\gg 0$		 Micelles sphériques
$1/3 - 1/2$	> 0		 Micelles cylindriques
~ 1	~ 0		 Bicouche plane
> 1	< 0		 Micelles inverses

Figure 1.5: Relation entre le paramètre de forme, la courbure spontanée C_0 , la forme de la molécule de tensioactif et les structures formées en solution.

I.3.3. Elasticité de courbure des monocouches

Selon Helfrich [9], il est possible de considérer une monocouche de tensioactifs comme une surface mince élastique dont les propriétés sont dominées par des constantes élastiques. Le développement harmonique de l'énergie élastique de déformation de cette surface autour d'une position d'équilibre s'écrit :

$$F_{elast} = \gamma A_0 + \int_{A_0} dA \left[\frac{1}{2} \kappa (C_1 + C_2 - 2C_0)^2 + \bar{\kappa} C_1 C_2 \right] \quad (10)$$

Dans cette équation, A_0 est la surface à l'équilibre ; C_0 est la courbure spontanée de la monocouche, C_1 et C_2 sont les courbures principales de la surface, respectivement égales à $1/R_1$ et à $1/R_2$ où R_1 et R_2 sont les rayons principaux de courbure (figure 1.6) ; κ et $\bar{\kappa}$ sont les constantes élastiques d'étirement de courbure moyenne et de courbure gaussienne, et ont la dimension d'une énergie (généralement exprimées en unités kT).

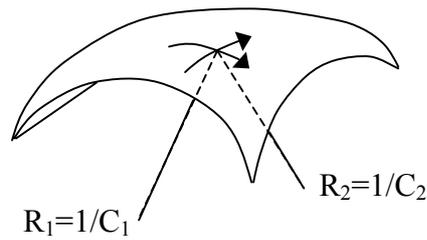


Figure 1.6: Définitions des rayons principaux de courbures R_1 et R_2 d'une surface en un point (où de manière équivalente, des courbures principales C_1 et C_2)

La courbure spontanée de la monocouche, C_0 , est essentiellement fixée par le « paramètre de forme » de la molécule tensioactive, $\frac{v}{a_0 l_c}$. Les trois constantes microscopiques v , a_0 et l_c dépendent de l'environnement chimique au niveau de l'interface (salinité, nature de l'huile, température, etc...).

Le terme de courbure gaussienne (le deuxième terme de l'intégrale) est quant à lui lié à la topologie de la surface. D'après le théorème de Gauss-Bonnet, l'intégrale de la courbure gaussienne sur une surface A_0 est un invariant topologique qui dépend uniquement de la différence entre le nombre de poignées g et le nombre de parties disjointes n dans la surface :

$$\int_{A_0} dA C_1 C_2 = 4\pi(n - g)$$

Le terme d'énergie de courbure gaussienne est donc constant pour une surface donnée : $F_{Gauss} = 4\pi\bar{\kappa}(n - g)$ et il ne joue donc aucun rôle dans les déformations de la surface autour de sa position d'équilibre.

I.3.4. Règle empirique de formulation ; relation avec la courbure spontanée du tensioactif

Dans tous les secteurs qui utilisent des émulsions, il importe de savoir anticiper le type de l'émulsion, eau dans huile ou bien huile dans eau, avant que le mélange eau/huile/tensioactif soit soumis au cisaillement. Bancroft [10] fut le premier à proposer un guide empirique de formulation permettant de prévoir la nature de l'émulsion en fonction du tensioactif utilisé : « la phase continue de l'émulsion sera celle qui solubilise préférentiellement le tensioactif ». Depuis lors, plusieurs modèles ont été proposés pour expliquer cette règle phénoménologique. L'un d'eux est fondé sur l'idée que l'émulsion qui se forme préférentiellement et perdure est celle qui offre la meilleure résistance vis-à-vis du

phénomène de coalescence. La coalescence est un phénomène thermiquement activé qui consiste en la nucléation d'un canal dans le film liquide qui sépare les gouttes. Si le canal atteint une taille critique r^* , il devient instable et croît jusqu'à la fusion complète des gouttes [11]. L'énergie $E(r)$ nécessaire pour former un canal de rayon r est une fonction qui passe par un maximum $E(r^*)=E_a$ pour un rayon critique r^* (figure 1.7) ; l'énergie E_a associée à r^* est appelée énergie d'activation de coalescence.

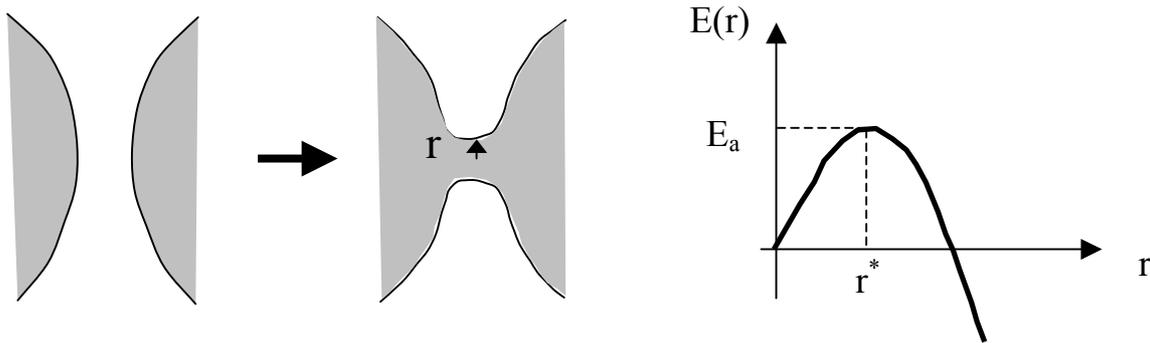


Figure 1.7: Processus de nucléation d'un canal ; évolution de l'énergie du canal en fonction de son rayon r . Adaptée de [12].

Wennerström et Kabalnov proposent un modèle où l'énergie d'activation est déterminée par l'énergie élastique de courbure de la monocouche de tensioactif. En effet, le bord du canal est un zone très fortement courbée ($C=1/R \sim 10^9 \text{ m}^{-1}$) pour laquelle l'énergie de courbure joue un rôle prépondérant [13]. Soit un film d'huile séparant deux gouttes d'eau (figure 1.8) ; supposons de plus que le tensioactif adsorbé à la surface des gouttes soit préférentiellement soluble dans l'huile. Il possède alors une queue aliphatique plus volumineuse que la tête polaire, et la courbure spontanée de la monocouche est négative ($C_0 < 0$). Si un canal est nucléé dans le film, la monocouche qui le recouvre est courbée dans le sens opposé à la courbure spontanée ($C > 0$). De ce fait, l'énergie élastique associée à la formation du canal est élevée et la probabilité de nucléation est faible. En revanche, si le tensioactif est préférentiellement soluble dans l'eau, la courbure spontanée C_0 est positive. La barrière énergétique à franchir sera alors faible voire nulle, et la probabilité de nucléer un canal de rayon critique sera élevée. Il apparaît donc qu'une émulsion de type eau dans huile sera stable si le tensioactif utilisé est soluble dans l'huile, et instable s'il est soluble dans l'eau, conformément à la règle empirique de Bancroft.

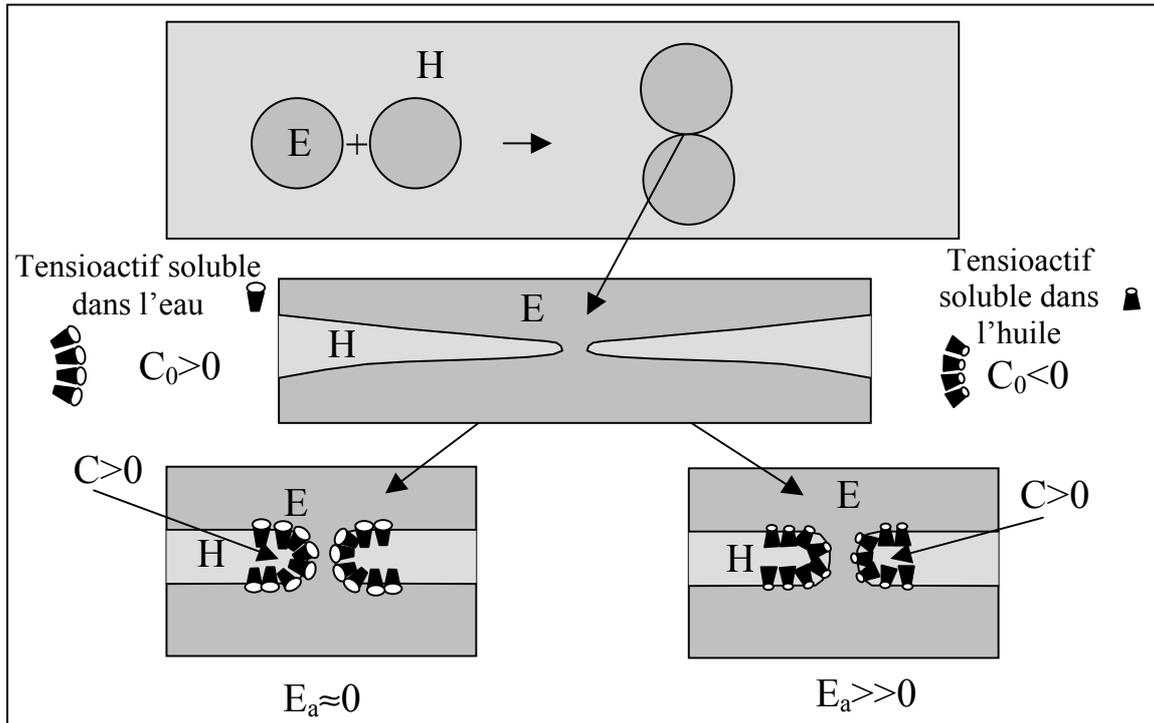


Figure 1.8: Influence de la courbure spontanée sur l'énergie d'activation pour un événement de coalescence dans une émulsion de type eau-dans-huile. Adaptée de [12].

I.3.5. Notion de balance hydrophile-lipophile (HLB)

En 1949, Griffin [14] a introduit le concept de balance hydrophile-lipophile (HLB). La HLB est un nombre qui caractérise la solubilité préférentielle des molécules de tensioactif dans l'eau ou dans l'huile. En 1961, Davies et Rideal [15] proposent une formule empirique permettant de calculer la HLB d'une molécule à partir de la nature chimique des groupements constitutifs (voir tableau ci-dessous) :

$$HLB = 7 + \sum \text{valeurs associées aux groupes hydrophiles} + \sum \text{valeurs associées aux groupes hydrophobes}$$

GROUPES	VALEURS
-SO ₄ Na	38,7
-COONa (K)	19,1 (21,1)
=N-	9,4
-COOR	2,4
-COOR (Sorbitanne)	6,8
-COOH	2,1
-OH	1,9
-OH (Sorbitanne)	0,5
-O-	1,3
=CH-	-0,475
-CH ₂ -	
-CH ₃	
-CH ₂ -CH ₂ -O-	0,33
CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -O-	-0,15

Tableau 1 : Valeurs associées aux différents groupes chimiques pour le calcul de la HLB d'une molécule de tensioactif

La figure 1.9 représente l'échelle HLB, définie par Davies et Rideal et la relation qualitative qui existe entre HLB, solubilité, courbure spontanée et type d'émulsion.

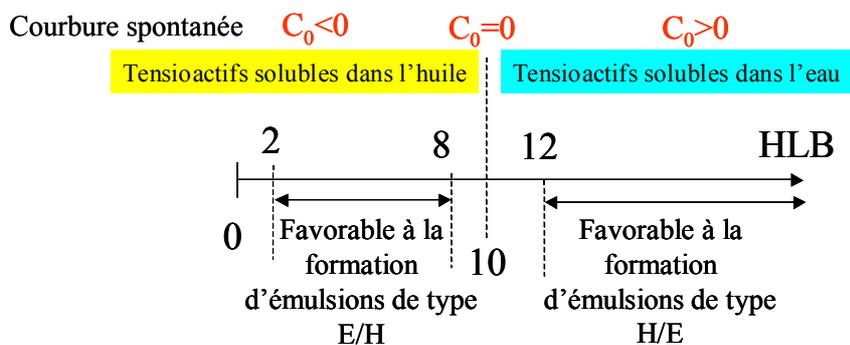


Figure 1.9: propriétés du tensioactif en fonction de sa HLB

Les formules empiriques permettent de calculer le nombre HLB d'une molécule connaissant sa formule chimique. On conçoit les limites de ce concept qui ne tient compte ni de l'environnement chimique de la molécule dans la monocouche, ni de sa conformation. Le concept de HLB n'est donc qu'une traduction très empirique et macroscopique de la courbure spontanée. Un tensioactif très hydrophile est en général à courbure spontanée très positive et

est caractérisé par un nombre HLB très élevé. Au contraire, un tensioactif lipophile est en général à courbure spontanée négative et est caractérisé par un nombre HLB faible.

I.4. L'adsorption des particules solides

Après un paragraphe dédié à l'adsorption et la stabilité des films de tensioactifs, nous abordons maintenant une description microscopique des systèmes qui seront l'objet de notre étude : les interfaces recouvertes par des particules solides.

I.4.1. Notion d'angle de contact

L'adsorption de particules sphériques est caractérisée par l'angle de contact θ défini sur la figure 1.10. Pour des particules hydrophiles telles que des oxydes métalliques, l'angle de contact θ est inférieur à 90° et la particule est majoritairement mouillée par la phase aqueuse. En revanche, pour des particules hydrophobes, $\theta > 90^\circ$ et la majeure partie de la particule sera au contact de la phase huileuse.

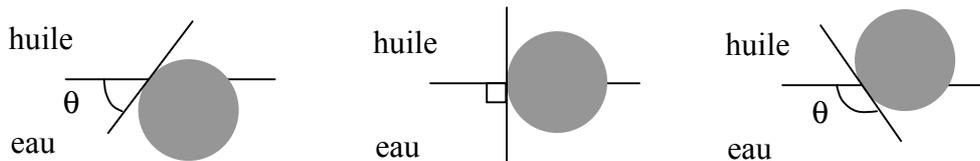


Figure 1.10: Configuration d'une particule sphérique adsorbée sur une interface eau/huile plane pour un angle de contact θ inférieur à 90° (à gauche), égal à 90° (au centre) et supérieur à 90° (à droite)

I.4.2. Energie d'ancrage

Les particules colloïdales sont souvent irréversiblement adsorbées à l'interface eau/huile. Considérons une particule (p) de rayon R, initialement dispersée dans une phase liquide (α), puis adsorbée à l'interface $\alpha\beta$ entre les liquides (α) et (β). Les interfaces $p\alpha$, $p\beta$, et $\alpha\beta$ sont caractérisées par les tensions interfaciales $\gamma_{p\alpha}$, $\gamma_{p\beta}$ et $\gamma_{\alpha\beta}$, respectivement. On admettra par la suite que la particule est de taille suffisamment faible pour que les effets associés à la gravité soient négligeables (typiquement diamètre inférieur au micron). On négligera aussi à ce stade la tension de ligne τ qui s'applique au niveau du contact $p\alpha\beta$ entre les trois milieux. L'adsorption de la particule (p) se traduit par la réduction de la surface de

contact $p\alpha$, au profit de la surface $p\beta$. De plus, la présence de la particule sur l'interface provoque la réduction du contact $\alpha\beta$ (fonction de l'angle de contact θ) sur l'interface plane qui sépare les deux liquides (figure 1.11).

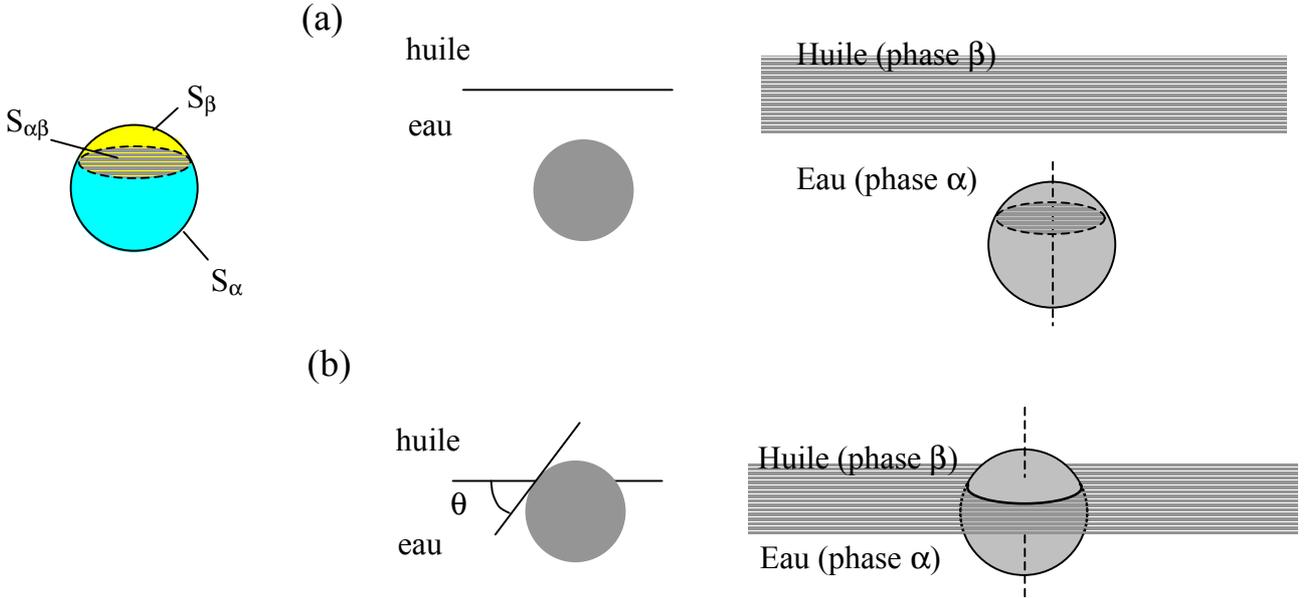


Figure 1.11: (a) : particule dispersée dans la phase α . (b) : particule adsorbée à l'interface $\alpha\beta$. On notera S_α et S_β les surfaces immergées dans les phases α et β dans la situation (b). $S_{\alpha\beta}$ est la surface de contact entre les phases α et β qui est occupée par la particule après adsorption.

Lorsque la particule est dispersée dans la phase α (situation (a)), l'énergie totale s'écrit : $E_a = \gamma_{\alpha\beta}S + \gamma_{p\alpha}(S_\alpha + S_\beta)$ où S est l'aire totale de l'interface $\alpha\beta$ lorsque aucune particule n'est adsorbée.

Lorsque la particule est adsorbée (situation (b)), l'énergie totale du système devient :

$$E_b = \gamma_{\alpha\beta}(S - S_{\alpha\beta}) + \gamma_{p\alpha}S_\alpha + \gamma_{p\beta}S_\beta.$$

La variation ΔE (passage de (b) à (a)), dite énergie d'ancrage, est donnée par :

$$\Delta E = E_a - E_b = \gamma_{\alpha\beta}S_{\alpha\beta} - (\gamma_{p\beta} - \gamma_{p\alpha})S_\beta \quad (11)$$

L'équation d'Young traduit l'équilibre des forces s'exerçant au niveau de la ligne de contact particule-interface, soit : $\gamma_{\alpha\beta} \cos \theta = \gamma_{p\beta} - \gamma_{p\alpha}$ (12)

En combinant (11) et (12), on obtient : $\Delta E = \gamma_{\alpha\beta}S_{\alpha\beta} - \gamma_{\alpha\beta}S_\beta \cos \theta$ (13)

Compte-tenu de la géométrie sphérique de la particule, on peut écrire : $S_{\alpha\beta} = \pi(R \sin \theta)^2$ et $S_{\beta} = 2\pi R^2(1 - \cos \theta)$, d'où en substituant dans l'équation (13) :

$$\Delta E = \gamma_{\alpha\beta} \pi R^2 (1 - \cos \theta)^2 \quad (14)$$

De façon symétrique, l'énergie nécessaire pour désorber une particule de l'interface vers la phase β est donnée par :

$$\Delta E = \gamma_{\alpha\beta} \pi R^2 (1 + \cos \theta)^2 \quad (15)$$

On remarque que cette énergie est toujours positive et varie comme le carré du rayon de la particule.

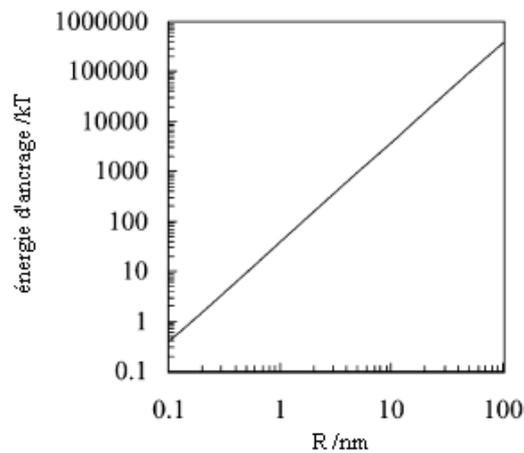


Figure 1.12: Evolution de l'énergie nécessaire pour désorber une particule sphérique de rayon R adsorbée à une interface plane eau/huile ($\gamma_{he}=50 \text{ mN.m}^{-1}$) avec un angle de contact de 90° (T=298 K). Adaptée de [16].

La figure 1.12 représente l'évolution de l'énergie ΔE nécessaire pour désorber une particule de l'interface. Les paramètres choisis pour la figure sont : $\gamma_{he}=50 \text{ mN.m}^{-1}$ et $\theta=90^\circ$. Il apparaît que pour $R=10\text{nm}$, il faut mettre en jeu 1000 kT pour désorber une particule de l'interface ! Dans ce cas l'adsorption des particules est irréversible. Ceci constitue une différence majeure avec les molécules de tensioactif, qui s'adsorbent ou se désorbent réversiblement.

I.4.3. Barrière énergétique à l'adsorption

De nombreuses observations expérimentales suggèrent que l'adsorption des particules aux interfaces est un processus activé. L'ancrage s'effectue en général par application d'une

agitation mécanique ou par voie chimique. Dans ce dernier cas, les particules sont préalablement dissoutes dans un solvant volatile, non miscible à l'eau. La suspension est ensuite délicatement épandue sur l'interface eau/air et l'évaporation force les particules à pénétrer dans la phase aqueuse jusqu'à ce que le mouillage se produise et que l'angle de contact d'équilibre soit atteint. On peut éventuellement déposer sur cette interface une phase huileuse, une fois l'ancrage des particules réalisé. Le film liquide qui sépare les particules et l'interface est en général métastable et le mouillage nécessite le franchissement d'une barrière d'énergie. Parmi les facteurs qui influent sur la hauteur de la barrière, on peut citer les forces dipolaires qui peuvent être globalement répulsives entre deux milieux de nature chimique différente [8].

Nous proposons maintenant d'évaluer l'influence de la tension de ligne τ , car cette contribution engendre aussi une barrière énergétique à l'adsorption. La tension de ligne est l'analogue à une dimension de la tension interfaciale γ , bien que la tension interfaciale soit toujours positive, ce qui n'est pas le cas de τ . La tension de ligne est le résultat des forces qui existent entre l'interface huile/eau et la surface solide de la particule, au niveau de la ligne triple de contact [17-18]. Si cette ligne de contact particule-interface a un rayon r , il faut alors ajouter au bilan des forces de Young (équation (12)) une force due à la courbure de la ligne. Cette force est l'analogue, pour une ligne courbe, de ce qu'est la pression de Laplace pour une surface courbe. Elle est normale à la ligne et d'intensité τ/r . L'ordre de grandeur de τ est donné par le produit d'une tension interfaciale et d'une taille moléculaire caractéristique, soit environ 10^{-11} N. Dans la plupart des cas pratiques, la correction à apporter à l'équation de Young en raison de la tension de ligne est négligeable. Marmur [19] propose l'expression suivante basée sur un modèle simple : $\tau = 4\delta\sqrt{\gamma_{ph}\gamma_{he}} \cos\theta$, où γ_{ph} est la tension interfaciale entre la particule et l'huile, γ_{he} celle entre l'huile et l'eau, θ est l'angle de contact, et δ est un « diamètre » moléculaire caractéristique. Néanmoins, on trouve dans la littérature [20] des valeurs de tension de ligne, positives ou négatives, allant jusqu'à 10^{-6} N, soit 5 ordres de grandeur au dessus des valeurs issues du modèle de Marmur. Il faut admettre que la mesure de τ est très délicate [21-22] et donne en conséquence des valeurs très incertaines. Nous supposons ici que les valeurs acceptables de τ sont comprises entre 10^{-11} et 10^{-10} N.

Soit une particule sphérique de rayon R soumise à une « poussée » verticale à travers une interface liquide-liquide plane. La particule est initialement immergée dans l'une des phases et ΔE désigne la variation d'énergie associée à la pénétration de la particule dans la seconde phase. La pénétration est caractérisée au moyen de la variable h qui désigne la

hauteur d'immersion de la particule dans la première phase. h fixe également la valeur de l'angle de contact θ dans l'hypothèse où l'interface au proche voisinage de la particule n'est pas déformée et reste plane (figure 1.13). En tenant compte de la tension de ligne, l'analyse effectuée au paragraphe I.4.2 donne [23] :

$$\Delta E = -\gamma_{\alpha\beta}\pi R^2 [2 \cos \theta_0 (1 - \cos \theta) - \sin^2 \theta] + 2\pi R \tau \sin \theta \quad (16)$$

où θ_0 est la valeur de l'angle de contact à l'équilibre, en l'absence de tension de ligne. La figure 1.13 représente un exemple de variation de ΔE pour un système où τ est positive :

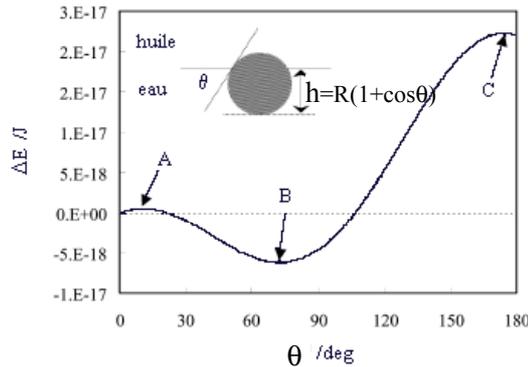


Figure 1.13: Variation de ΔE avec θ pour une particule poussée à travers une interface liquide/liquide plane. Les paramètres choisis pour la figure sont : $R=15$ nm, $\gamma_{he}=30\text{mN.m}^{-1}$, $\theta_0=75^\circ$ et $\tau=6 \cdot 10^{-11}\text{N}$. Adaptation de [24].

On remarque que la courbe présente deux maxima (points A et C) et un minimum (point B). Le minimum correspond à la position d'équilibre de la particule à l'interface. Lorsqu'on augmente la valeur de la tension de ligne τ , la courbe précédente est modifiée : elle évolue vers les énergies croissantes (figure 1.14).

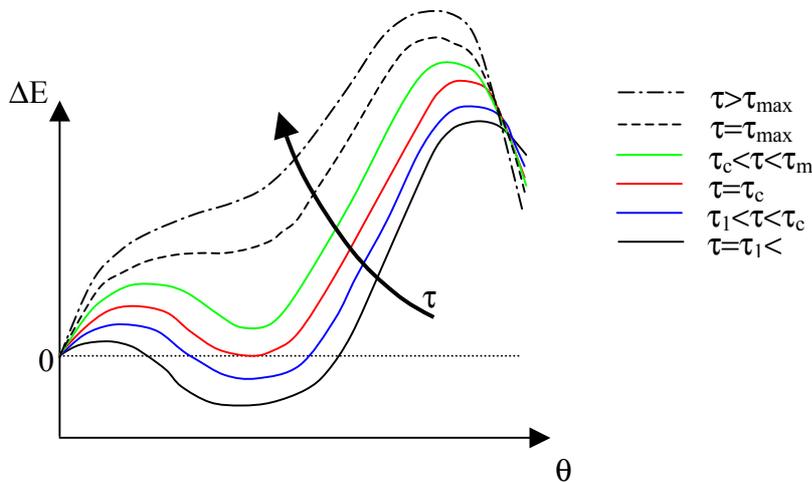


Figure 1.14: Evolution de ΔE avec la tension de ligne τ

Pour une valeur critique $\tau=\tau_c$, le minimum d'énergie (point B) est à $\Delta E=0$. Si l'on augmente encore la valeur de la tension de ligne jusqu'à une valeur τ_{max} , B devient un point d'inflexion. Pour les valeurs de τ comprises entre τ_c et τ_{max} , le minimum en B correspond à une valeur de ΔE positive ; il s'agit alors d'une position métastable de la particule à l'interface. En revanche, pour $\tau > \tau_{max}$, ΔE ne présente plus de minimum et la particule ne peut s'adsorber à l'interface. Cette valeur maximale de la tension de ligne est donnée par [23] :

$$\tau_{max} = \gamma_{he} R \left[1 - (\cos \theta_0)^{\frac{2}{3}} \right]^{\frac{3}{2}} \quad (17)$$

Pour le système présenté sur la figure 1.13, $\tau_{max}=2,3 \cdot 10^{-10}$ N. Le calcul de τ_c est détaillé dans la référence [23] et donne pour ce système $\tau_c=1,4 \cdot 10^{-10}$ N.

Remarquons que même pour les valeurs de tension de ligne inférieures à τ_c , il existe une barrière énergétique (point A) à franchir pour atteindre la position d'équilibre (point B) (figure 1.13). Nous avons représenté, sur la figure 1.15, l'évolution de la barrière d'énergie ainsi que celle du minimum de ΔE (points A et B) en fonction de la tension de ligne lorsque la particule est initialement immergée dans la phase continue (évolution à θ croissant) avec les paramètres utilisés figure 1.13.

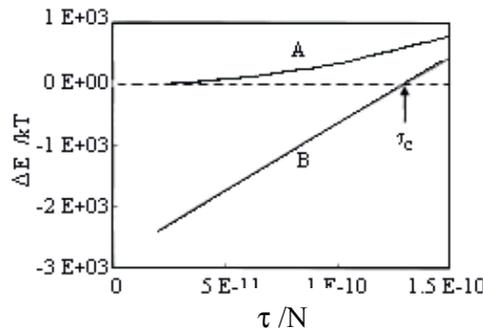


Figure 1.15: Valeurs de ΔE au maximum (points A) et au minimum (points B), en unités kT à 298 K, en fonction de la tension de ligne τ pour une particule poussée à travers une interface liquide/liquide plane. Les paramètres choisis pour la figure sont : $R=15$ nm, $\gamma_{he}=30$ mN.m⁻¹, $\theta_0=75^\circ$. La courbe A correspond donc à la barrière énergétique à franchir pour atteindre la position d'équilibre (courbe B) de la particule à l'interface. Figure adaptée de [24].

Pour la plus faible valeur de τ représentée ($2 \cdot 10^{-11}$ N), la barrière est d'environ 14 kT, et pour $\tau=1,5 \cdot 10^{-10}$ N, elle devient de l'ordre de 800 kT. Ainsi, même de faibles tensions de ligne peuvent retarder voire empêcher l'adsorption des particules.

I.4.4. Différents modes d'adsorption

L'état de dispersion de particules colloïdales en suspension est très variable et dépend des propriétés de la phase continue (pH, force ionique, viscosité...). Sur une interface, les particules peuvent également adopter des arrangements variables selon leur concentration, leur mode d'adsorption ainsi que les interactions latérales qu'elles déploient une fois adsorbées :

- si les interactions latérales sont globalement répulsives et que la densité surfacique est faible, le système est analogue à un gaz bidimensionnel avec des particules disjointes et aléatoirement réparties sur la surface.
- toujours en présence d'interactions répulsives mais à forte densité surfacique, les particules adoptent un arrangement hexagonal.
- si les interactions sont globalement attractives, les sphères se mettent en contact et peuvent éventuellement constituer des amas ramifiés à 2 dimensions analogues aux clusters fractals observés à 3 dimensions [25-26].

Binks et al. [27] ont récemment caractérisé l'état d'adsorption de particules de silice, partiellement hydrophobées, à l'interface eau/toluène. Pour cela, une quantité variable de particules dispersée dans le méthanol est directement épanchée à l'interface entre l'eau et le toluène à l'aide d'une microseringue. Les auteurs décrivent ensuite l'état de la couche de particules à partir des mesures éllipsométriques. Dans ces conditions, il apparaît que les particules forment une monocouche d'autant plus compacte que la quantité de particule déposée est grande. Si la concentration est excessive, les particules tendent à former une bicouche, ou une monocouche « froissée » dont les « aspérités » ont une amplitude inférieure au rayon des particules, les mesures utilisées ne permettant pas de dissocier ces deux situations.

La plupart des études expérimentales ont été menées avec des interfaces modèles où les particules constituent des monocouches. Cette situation n'est pas forcément représentative des conditions réelles. Dans les émulsions de Pickering, les particules sont adsorbées par agitation mécanique. L'état d'agrégation des particules dans le volume avant adsorption, ainsi que l'intensité de l'agitation influencent l'état final de la couche adsorbée. Ainsi, lorsque les particules sont floculées dans le volume et que l'agitation est faible, il est très probable que l'adsorption s'effectue à l'échelle des agrégats et non à l'échelle des particules individuelles. Seules quelques particules sont ancrées à l'interface, le reste du cluster étant immergé dans la

phase continue. Ce cas de figure est analogue à celui d'un polymère dont l'adsorption est médiée par quelques segments.

I.5. Interactions entre particules

Le comportement de phase des suspensions colloïdales est déterminé par les forces entre particules [8, 28]. D'une part, on distingue les interactions attractives de Van der Waals qui, avec le mouvement Brownien, sont à l'origine de la floculation des particules. D'autre part, on peut citer les interactions répulsives qui permettent d'obtenir des suspensions cinétiquement stables. On distingue essentiellement deux types de colloïdes répulsifs.

Le premier type est constitué par les colloïdes chargés en phase aqueuse. La répulsion résulte des forces électrostatiques qui s'exercent entre les surfaces et qui sont écrantées par le nuage de contre-ions qui gravite autour des surfaces. Le potentiel exact d'interaction entre deux colloïdes, tenant compte des interactions de Van der Waals et des forces de répulsion électrostatiques a d'abord été calculé par Derjaguin et Landau [29] puis par Verwey et Overbeek [30], dans le cadre du modèle DLVO.

Le second type est constitué par des colloïdes dont la surface est recouverte par des polymères non chargés. Dans les conditions de bon solvant, les polymères adsorbés représentent une barrière stérique suffisante pour maintenir les colloïdes à l'état dispersé.

Les particules colloïdales adsorbées à une interface liquide/liquide vont développer des interactions différentes de celles des particules en solution. La faible solubilité des ions dans un milieu non-polaire est à l'origine d'une dissymétrie dans le nuage de contre-ions autour d'une particule située à l'interface entre un liquide polaire et un liquide non polaire. L'interaction électrostatique entre deux particules sera alors différente de celle décrite par les modèles classiques. De même, les interactions de Van der Waals seront modifiées en raison des propriétés diélectriques différentes des deux milieux entourant la particule. La présence de colloïdes à l'interface peut également engendrer une déformation de cette interface, à l'origine d'interactions capillaires entre particules. Dans ce qui suit, nous proposons une description plus détaillée des différents types d'interaction, successivement dans le volume et à l'interface entre deux milieux non miscibles.

I.5.1. Interactions entre particules en solution

• Forces de Van der Waals

Les interactions de Van der Waals regroupent toutes les interactions moléculaires d'origine dipolaire. Les interactions dites de Keesom s'exercent entre dipôles permanents et dépendent de l'orientation des dipôles. Les interactions de Debye s'exercent entre le dipôle induit d'une molécule non-polaire et un dipôle permanent. L'expression des interactions moyennées sur tous les angles explorés est [8] :

$$U_{Keesom}(r) = -\frac{u_1^2 u_2^2}{3(4\pi\epsilon_0\epsilon)^2 kTr^6} \quad (18)$$

$$U_{Debye}(r) = -\frac{u^2 \alpha_0}{(4\pi\epsilon_0\epsilon)^2 r^6} \quad (19)$$

où r représente la distance entre les deux dipôles, u_1 et u_2 sont les moments dipolaires permanents des molécules, α_0 est la polarisabilité d'une molécule non-polaire, ϵ_0 est la permittivité du vide, et ϵ est la constante diélectrique du milieu.

Une troisième contribution, dite de London, est toujours présente et correspond à l'interaction de type dipôle induit-dipôle induit. La moyenne temporelle du moment dipolaire d'une molécule non polaire est nulle ; cependant, il peut apparaître, à tout instant, un moment dipolaire spontané lié à des fluctuations de position du cortège électronique autour des noyaux. Ce dipôle induit alors la formation d'un autre dipôle au sein d'une molécule voisine, et l'interaction entre ces deux dipôles est à l'origine de forces attractives. Le calcul exact de ces interactions entre deux molécules à travers le vide donne [8] :

$$U_{dispersion}(r) = -\frac{3}{4} \frac{\alpha_0^2 h\nu}{(4\pi\epsilon_0)^2 r^6} \quad (20)$$

où h est la constante de Planck et $h\nu$ représente l'énergie d'ionisation de la molécule.

En résumé, l'interaction de Van der Waals qui est la somme des trois contributions précédentes peut s'écrire simplement :

$$U(r) = -\frac{C}{r^6} \quad (21)$$

où C est une constante représentative des propriétés moléculaires du matériau.

L'attraction de Van der Waals entre particules colloïdales de taille micronique dispersées dans un solvant résulte de l'interaction de nombreuses molécules constituant les

particules et la phase continue. De plus, lorsque la distance entre molécules est importante, le temps nécessaire à la polarisation d'une molécule par une autre devient important, d'autant que la vitesse de la lumière dans le milieu environnant est plus faible que dans le vide. Ces effets rendent le calcul exact de l'interaction entre deux corps macroscopiques très difficile. Néanmoins, en supposant l'additivité des interactions et en négligeant les effets de retard liés au temps de polarisation et au solvant, on peut calculer par intégration le potentiel d'interaction entre deux sphères de rayon R et de densité ρ , distantes de r (centre à centre) :

$$U_{tot}(r) = -A \frac{R}{12(r-2R)} \quad (22)$$

où $A = \pi^2 C \rho^2$ est la constante de Hamaker ($10^{-21} \text{ J} \leq A \leq 10^{-19} \text{ J}$).

L'interaction de Van der Waals entre deux particules est généralement d'une portée effective de quelques dizaines de nanomètres et présente une évolution divergente au contact ($r=2R$). La constante de Hamaker est toujours positive pour deux corps de même nature chimique (interaction attractive) mais peut être négative pour deux corps de nature chimique différente (interaction répulsive).

- Stabilisation électrostatique et théorie DLVO

Les forces attractives de Van der Waals, couplées au mouvement Brownien, sont à l'origine de la floculation des colloïdes. Pour obtenir des suspensions cinétiquement stables, on peut avoir recours à des particules chargées ; dans un milieu polaire tel que l'eau, les paires d'ions se dissocient et les contre-ions forment avec les surfaces chargées une double couche électrochimique. Il en résulte une répulsion d'origine entropique, dont la portée est donnée par la longueur de Debye, κ^{-1} , elle-même fixée par la concentration des espèces ioniques dans la phase aqueuse :

$$\kappa = \left(\sum_i \frac{\rho_{\infty i} e^2 Z_i^2}{\epsilon \epsilon_0 kT} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (23)$$

où la somme est effectuée sur l'ensemble des espèces ioniques i présentes dans le système ; $\rho_{\infty i}$ est la concentration en ions i à une distance infinie de la surface, et Z_i est la valence de l'espèce ionique i .

Le potentiel de répulsion électrostatique entre deux particules colloïdales sphériques chargées, de rayon R , et distantes de r , est obtenu à partir de l'équation de Poisson-Boltzmann :

$$U_{\text{électrostatique}}(r) = \left(\frac{64\pi kTR\rho_{\infty}\xi^2}{\kappa^2} \right) e^{-\kappa(r-2R)} \quad (24)$$

avec $\xi = \tanh\left(\frac{ze\psi_0}{4kT}\right)$, où ρ_{∞} est la somme de toutes les concentrations en ions loin des surfaces et ψ_0 est le potentiel de surface des particules. L'équation (24) est obtenue en supposant que le potentiel de surface est indépendant de la distance d'approche r .

La somme de l'interaction attractive de Van der Waals et de l'interaction répulsive électrostatique est connue sous le nom de potentiel d'interaction DLVO, présenté sur la figure 1.16. La répulsion électrostatique engendre une barrière d'énergie susceptible d'empêcher les colloïdes de se rapprocher à une distance où les interactions attractives de Van der Waals dominent. Le modèle prend aussi en considération l'interaction stérique qui éventuellement s'exerce à très courte portée, lorsque les nuages électroniques des atomes ou molécules constitutifs des surfaces entrent en contact.

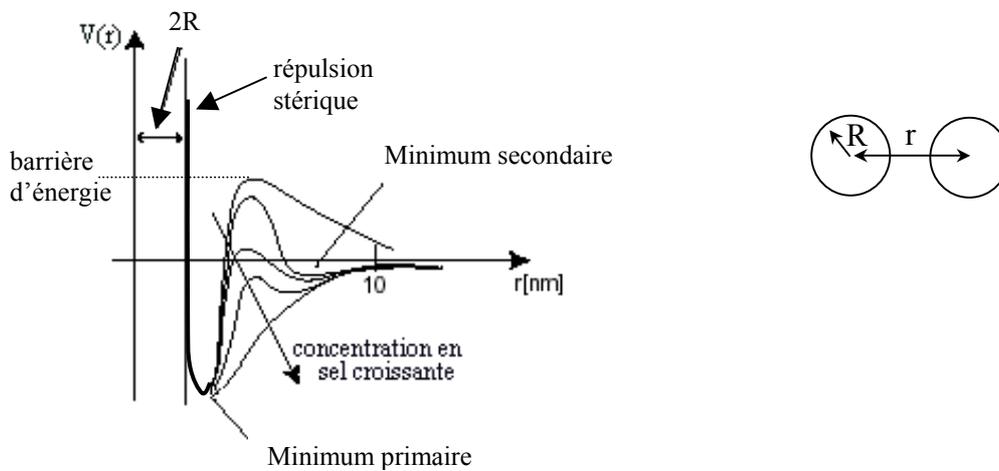


Figure 1.16: Potentiel d'interaction DLVO pour différentes concentrations ioniques. Adaptée de [31].

Si la concentration ionique dépasse une valeur critique ρ_{∞} , la barrière d'énergie devient nulle, provoquant l'agrégation rapide des colloïdes. Lorsque les particules s'agrègent, elles deviennent virtuellement non redispersables car le minimum primaire est généralement très profond ($\gg 10$ kT).

• Stabilisation stérique

Une deuxième méthode pour prévenir l'agrégation des colloïdes consiste à adsorber ou à greffer un polymère à la surface des colloïdes. Les forces répulsives sont d'origine entropique et dépendent du degré de couverture de la surface et de la qualité du solvant.

- Lorsque la densité de chaînes de polymères sur les surfaces est élevée, les interactions latérales ont une influence sur l'extension des chaînes et donc sur les interactions entre les surfaces.

- La qualité du solvant affecte également les interactions répulsives : en bon solvant, les contacts polymère-solvant sont favorables ; lors de l'approche d'une deuxième surface, les chaînes de polymère sont comprimées et perdent en partie leur liberté de mouvement. Il en résulte une répulsion d'origine entropique. Au contraire, en mauvais solvant et dans une certaine gamme de compression, ces interactions peuvent être attractives. Lorsque les surfaces sont très proches, la répulsion stérique domine à nouveau ; le potentiel résultant est donc attractif aux longues distances et répulsif aux courtes distances.

Il est en général difficile de décrire de façon théorique les interactions répulsives entre surfaces couvertes de polymères. Des solutions analytiques ont été développées uniquement dans les conditions de très bon ou très mauvais solvant, et pour de faibles densités d'adsorption [8]. L'évolution du potentiel total $V(h)$ en fonction de la distance h entre les surfaces est représentée sur la figure 1.17 pour différentes qualités de solvant. La transition de bon à mauvais solvant s'effectue à la température notée Θ . R_g désigne le rayon de giration du polymère.

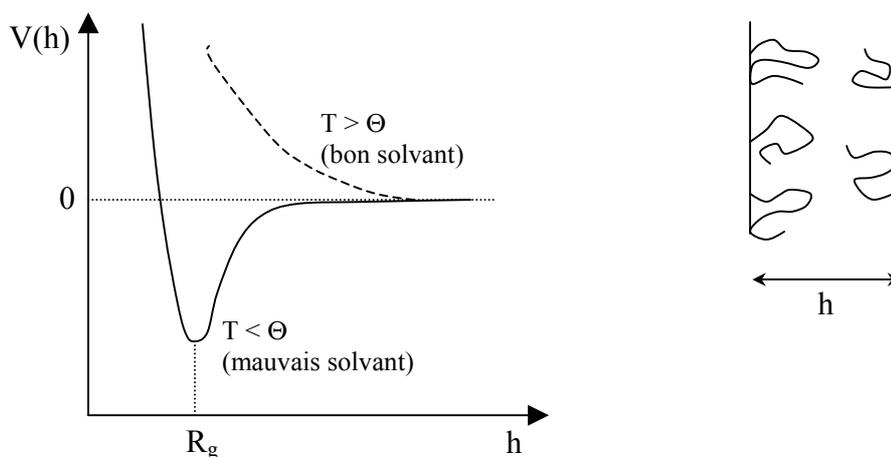


Figure 1.17: Interactions entre surfaces couvertes de polymères en fonction de la qualité du solvant. Adaptée de [8].

I.5.2. Forces entre particules à l'interface liquide/liquide

• Interaction dipôle-dipôle

La figure 1.18 donne une représentation schématique du comportement de deux particules à l'interface entre l'eau et un liquide non-polaire. En milieu non-polaire, la dissociation ionique n'a généralement pas lieu.

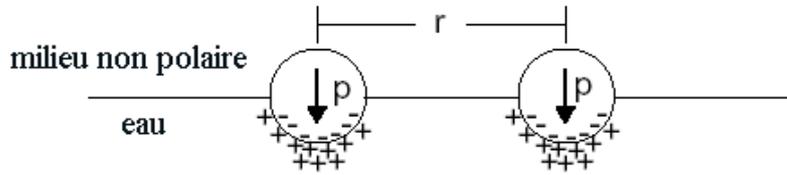


Figure 1.18: Schéma de particules à une interface eau/milieu non polaire. La dissymétrie du nuage de contre-ions autour de la particule crée un moment dipolaire. L'interaction répulsive entre ces moments dipolaires est à longue portée.

De ce fait, la distribution des charges est dissymétrique et engendre un dipôle perpendiculaire à l'interface. Les dipôles voisins se repoussent alors à travers la phase aqueuse et la phase non polaire. Pieranski [32] a estimé cette interaction à partir d'un modèle simple. L'amplitude d'un dipôle est donnée par $Q\kappa^{-1}$, où $Q=Ze$ est la charge globale dissociée dans la phase aqueuse, et κ^{-1} est la longueur de Debye dans cette même phase. Le potentiel d'interaction s'écrit :

$$U_{dip-dip}(r) = \frac{Z^2 e^2}{4\pi\epsilon\epsilon_0\kappa^2} \frac{1}{r^3} \quad (25)$$

où ϵ est une constante diélectrique effective à l'interface donnée par la moyenne des constantes diélectrique des deux milieux. De manière générale, $\epsilon_{huile} \approx 2 \ll \epsilon_{eau} = 80$, donc $\epsilon = (\epsilon_{eau} + \epsilon_{huile})/2 \approx \epsilon_{eau}/2$.

Un calcul plus détaillé, basé sur l'équation de Poisson-Boltzmann linéarisée donne [33] :

$$U_{dip-dip}(r) = \frac{2Z^2 e^2}{4\pi\epsilon\epsilon_0 r} \left(\frac{\epsilon^2}{\epsilon^2 - 1} e^{-\kappa(r-2R)} + \frac{1}{\epsilon\kappa^2 r^2} \right) \quad (26)$$

Pour des distances $r \gg \kappa^{-1}$, le premier terme est négligeable et l'on obtient l'équation (25) à un facteur ϵ près. L'interaction résultante est donc une répulsion à longue portée ($\propto 1/r^3$) qui est à l'origine de l'ordre solide parfois adopté par des particules colloïdales aux interfaces [34].

- Interactions capillaires

Les interactions capillaires peuvent être de natures différentes ; on peut notamment citer [35] les interactions médiées par la gravité, par le mouillage, ou encore les interactions dues aux irrégularités de la ligne de contact (figure 1.19).

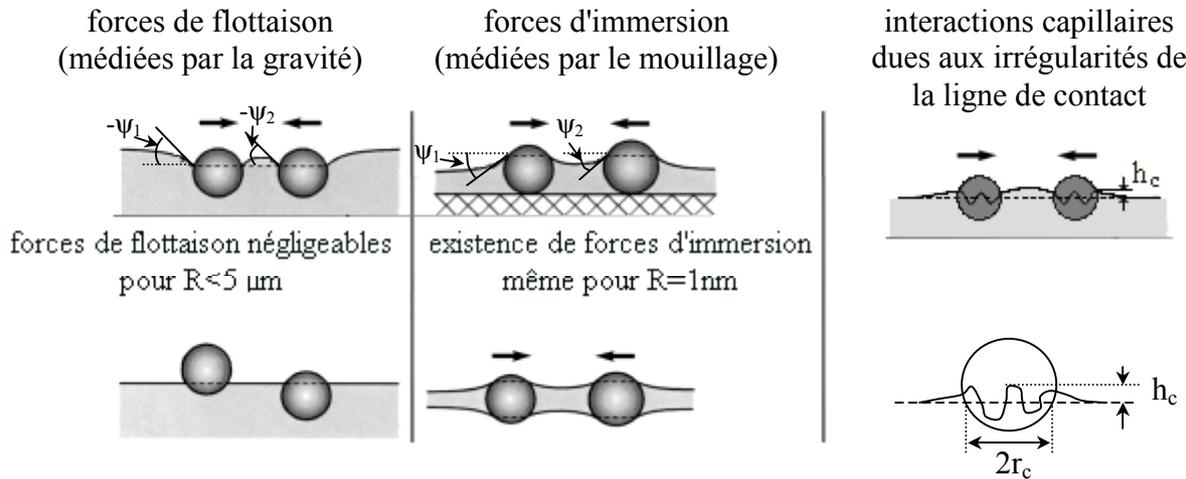


Figure 1.19: interactions capillaires entre particules sur une interface. Adaptée de [35-36].

Dans tous ces cas de figure, les interactions capillaires sont la conséquence d'une déformation de l'interface. Lorsque les particules sont de grande taille ($R > 5 \mu\text{m}$) ou très denses, elles déforment l'interface sous l'effet de la gravité ; les interactions attractives associées sont dites de flottaison et varient en R^6 [31]. Pour des particules de taille inférieure au micron, ces forces deviennent négligeables car le poids des particules n'est pas suffisant pour déformer l'interface. Si les particules sont situées sur un substrat solide ou dans un film liquide mince, l'interface est déformée par le mouillage. Les interactions attractives associées sont alors dites d'immersion et subsistent même pour des particules de rayon inférieur au micron. Ces interactions varient en R^2 [31].

L'évolution des énergies associées à ces interactions en fonction du rayon R des particules au contact est présentée sur la figure 1.20.

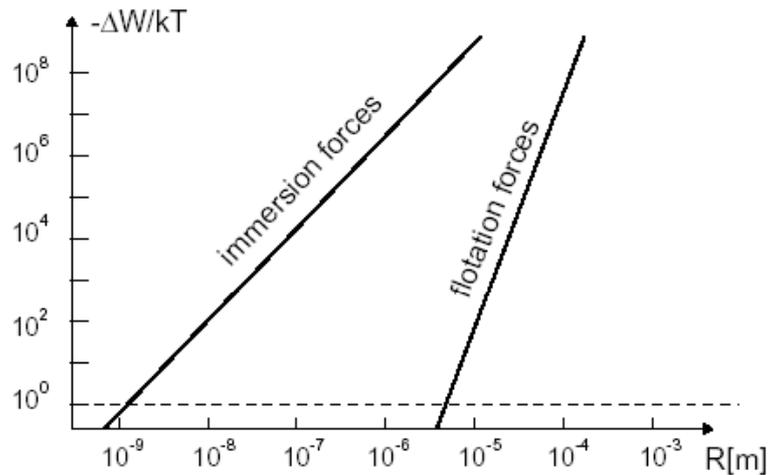


Figure 1.20: Evolution des énergies liées aux différentes interactions capillaires attractives en fonction du rayon des particules au contact. Adaptée de [35].

Les paramètres utilisés pour le calcul des énergie (figure 1.20) sont : la différence de densité entre les deux liquides, $\Delta\rho=1\text{g/cm}^3$, la tension interfaciale, $\gamma=40\text{mN/m}$ et la pente de la ligne de contact, $\psi_{1,2}=60^\circ$. Pour des particules submicroniques ($R<1\mu\text{m}$) situées à une interface liquide/liquide (pas de substrat solide ou de film mince), les interactions de flottaison sont négligeables et les interactions d'immersion n'interviennent pas.

Toutefois, l'interface peut être déformée si la ligne de contact sur la surface des particules présente des irrégularités (figure 1.19). Stamou et al. [37], puis Kralchevsky et al. [36] ont décrit de façon théorique ce type de forces capillaires attractives. Ils obtiennent une énergie d'interaction variant comme $h_c^2 \frac{r_c^4}{r^4}$, où h_c représente l'amplitude de l'ondulation de la ligne de contact liée aux irrégularités, r_c est le rayon moyen de cette ligne de contact et r est la distance entre les centres des particules. Pour deux particules au contact ($r/r_c=2$), orientées de façon optimale, ils obtiennent : $\Delta W = -\frac{3}{4}\pi \gamma h_c^2$, où γ est la tension interfaciale entre les deux milieux. Ainsi, pour une tension interfaciale de $\gamma=30 \text{ mN.m}^{-1}$, cette énergie devient supérieure à l'agitation thermique à 25°C pour une amplitude d'ondulation $h_c > 2.4 \text{ \AA}$. Pour $h_c=7,6\text{nm}$, le calcul donne $\Delta W=-1000 \text{ kT}$! La taille caractéristique des irrégularités de la ligne de contact étant difficile à estimer, l'énergie associée à ces interactions capillaires ne peut être considérée qu'en termes d'ordre de grandeur.

I.6. Propriétés mécaniques des interfaces

Les propriétés des monocouches ne peuvent pas être décrites et interprétées uniquement à partir de grandeurs à l'équilibre, telles que la tension interfaciale ou la concentration surfacique d'une espèce adsorbée. Il est nécessaire de caractériser la réponse d'une interface à des petites perturbations autour de son état d'équilibre, ou encore la manière dont l'interface évolue vers son état d'équilibre. Les interfaces sont des systèmes bidimensionnels qui possèdent des propriétés mécaniques propres (élasticité et viscosité), permettant de décrire leur réponse à différentes perturbations (cisaillement, compression ...). Peu de données ont été reportées sur les propriétés viscoélastiques de monocouches de particules. On peut toutefois citer les récents travaux de Fuller et al [38-39] sur des monocouches de particules sphériques de polystyrène à une interface eau/décane. Les auteurs s'intéressent à l'évolution de la structure de la monocouche lorsqu'elle est soumise à un écoulement de cisaillement ou à un écoulement élongationnel.

En revanche, les monocouches de tensioactifs ont fait l'objet de nombreuses études et leur propriétés élastiques et visqueuses sont mieux décrites.

I.6.1. Propriétés viscoélastiques des monocouches de tensioactifs aux interfaces

La rhéologie de surface [40-42], tout comme son analogue tridimensionnel, étudie les relations entre la contrainte, la déformation et/ou la vitesse de déformation des interfaces. Cependant, l'analogie avec la rhéologie en « 3-D » est à considérer avec précaution car elle peut être source d'erreurs [41]. En effet, les interfaces, contrairement aux fluides tridimensionnels condensés, ne peuvent être considérées comme des milieux incompressibles ; une monocouche de tensioactif peut facilement être comprimée pour réduire la surface accessible par molécule de 1000 \AA^2 à environ 30 \AA^2 . De plus, certaines portions d'interface peuvent entièrement disparaître au cours de l'expérience, tandis que d'autres peuvent apparaître ailleurs. Il est cependant possible, dans certaines conditions, de corrélérer les variations de la contrainte de surface avec la déformation et la vitesse de déformation.

Gibbs [4] a été le premier à définir pour un film liquide stabilisé par des tensioactifs une élasticité de surface ε , comme l'augmentation de la tension interfaciale γ en réponse à une augmentation relative de la surface A :

$$\varepsilon = \frac{d\gamma}{d \ln A} \quad (27)$$

De nombreuses expressions sont employées pour désigner le paramètre ϵ défini par l'équation (27). On trouve notamment « élasticité de Gibbs », « élasticité de surface », « module de compression ou de dilatation », « élasticité de film » [40, 43-49] lorsque ϵ décrit un comportement élastique pur. Le terme « module dilatationnel de surface » est utilisé lorsque la surface a un comportement viscoélastique [4, 40, 43-48, 50-54]. Le module ϵ est une mesure de la résistance à la création de gradients de tension interfaciale. C'est aussi une mesure de la vitesse de relaxation des gradients de tension interfaciale lorsque le système évolue vers l'équilibre.

Depuis Gibbs, une description plus détaillée des propriétés mécaniques d'un film de tensioactifs a été établie, tenant compte notamment de la nature de la perturbation subie par le film (figure 1.21).

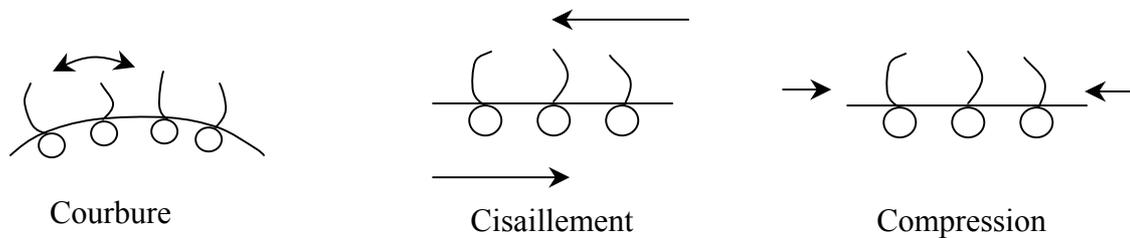


Figure 1.21: perturbations mécaniques à une interface

Les effets de courbure interviennent au travers d'une modification de la tension interfaciale ; la tension interfaciale effective γ_{eff} est alors donnée par $\gamma_{eff} = \gamma + \kappa q^2$, κ étant la constante d'élasticité de courbure et q l'inverse de la longueur d'onde de déformation de la surface. κ étant généralement inférieur à 10 kT , κq^2 est négligeable devant γ et les effets liés à la courbure sont donc également négligeables.

En général, la déformation de surface résulte d'une combinaison entre cisaillement et dilatation (ou compression). Quatre paramètres sont donc *a priori* nécessaires pour décrire le comportement mécanique : l'élasticité dilatationnelle de surface, ϵ_d , la viscosité dilatationnelle de surface, η_d , et les élasticité et viscosité de cisaillement de surface. Cependant, plusieurs études [55-60] ont montré que les propriétés de cisaillement de surface sont dans la plupart des cas inférieures de plusieurs ordres de grandeur aux propriétés dilatationnelles. Les propriétés mécaniques de l'interface couverte d'une monocouche de tensioactif sont donc essentiellement déterminées par les deux paramètres ϵ_d et η_d . Les méthodes permettant de mesurer la viscosité et l'élasticité dilatationnelles consistent à

analyser la réponse de la surface à des perturbations mécaniques. Ces perturbations peuvent être des fluctuations thermiques spontanées qui excitent tout un spectre d'ondes capillaires à l'interface. Ces ondes peuvent être alors détectées par diffusion de la lumière, ce qui donne accès aux modules à fréquences élevées (10 kHz) [61]. Les surfaces peuvent aussi être perturbées mécaniquement à plus basse fréquence (100 Hz – 0,1 Hz), et il s'agit alors de déterminer les caractéristiques des ondes forcées [62-64]. Afin de simplifier davantage le problème, les perturbations appliquées sont généralement soit de très faible amplitude (<1%) (cas i), soit de grande amplitude (~100%) mais à vitesse de déformation constante (cas ii).

- (i) La variation de contrainte de surface $\Delta\sigma$ en réponse à une déformation élémentaire de la surface ΔA est la somme de deux contributions d'origine élastique et visqueuse :

$$\Delta\sigma = \varepsilon_d \Delta \ln A + \eta_d \frac{d \ln A}{dt} \quad (28)$$

Dans la limite où la déformation et la vitesse de déformation sont suffisamment faibles, les paramètres ε_d et η_d restent constants au cours de l'expérience. Il est alors possible de les mesurer en appliquant une déformation sinusoïdale à la monocouche (ondes de surface) [50-51], la tension interfaciale et l'adsorption oscillant alors autour de leur valeur d'équilibre. En comparant les équations (27) et (28), il apparaît que le module dilatationnel ε inclut à la fois les contributions élastique et visqueuse. Si ω est la fréquence des oscillations, on notera : $\Delta \ln A \approx A \exp(i\omega t)$ et $\varepsilon = \varepsilon_d + i\omega\eta_d$. Le module dilatationnel est donc un nombre complexe dont la partie réelle est l'élasticité dilatationnelle et la partie imaginaire est proportionnelle à la viscosité dilatationnelle. Expérimentalement, la nature complexe de ε se traduit par un déphasage entre la contrainte et la déformation.

- (ii) On considèrera ici une monocouche de tensioactif dont la relaxation s'effectue par échange diffusionnel avec le volume (monocouche « soluble ») [65]. Si la déformation relative est appliquée à vitesse constante ($d \ln A/dt = \text{cte}$), le système atteint un état stationnaire dans lequel la création de surface est compensée par la diffusion du tensioactif vers l'interface. On peut alors définir une viscosité stationnaire K :

$$\Delta\gamma = K \frac{d \ln A}{dt} \quad (29)$$

$\Delta\gamma$ est la valeur stationnaire de la variation de la tension interfaciale, obtenue après un laps de temps suffisant pour étirer la surface de l'ordre de 100%. Le terme « viscosité dilatationnelle de surface » est utilisé à la fois pour K et pour η_d , ce qui prête à confusion dans la mesure où ces deux paramètres peuvent avoir des valeurs différentes. En rhéologie « 3-D », cela reviendrait à confondre la viscosité en régime stationnaire d'un matériau soumis à de grandes déformations (analogue de K en 3-D) et sa viscosité dynamique (analogue de η_d en 3-D). Le paramètre K doit donc plutôt être comparé au module complexe de dilatation de surface $|\varepsilon|$, divisée par la fréquence ω [66] :

$$K \approx \frac{|\varepsilon|}{\omega} = \sqrt{\eta_d^2 + \left(\frac{\varepsilon_d}{\omega}\right)^2} \quad (30)$$

On peut finalement définir un dernier paramètre, ε_0 , désigné comme « l'élasticité de Gibbs », et qui correspond à la valeur limite du module élastique dilatationnel, à fréquence nulle. ε_0 quantifie l'élasticité lorsque les échanges diffusionnels entre le volume et l'interface sont très lents (i.e lorsque la quantité de matière adsorbée reste constante à l'échelle de temps exploré. On a alors :

$$|\varepsilon| = \varepsilon_d = \varepsilon_0 = \left(-\frac{d\gamma}{d \ln \Gamma}\right)_{eq} = A \frac{d\gamma}{dA} \quad \text{et} \quad \eta_d = 0 \quad (31)$$

où Γ est l'adsorption du tensioactif. La relation (31) permet de relier l'élasticité limite ε_0 aux propriétés d'équilibre de la monocouche (γ et Γ).

I.6.2. Influence des interactions entre espèces adsorbées sur les propriétés viscoélastiques des interfaces

Qu'il s'agisse de protéines, de polymères ou de particules colloïdales, les temps d'adsorption caractéristiques dans des conditions limitées par la diffusion des espèces sont très différents de ceux des tensioactifs. La taille ou la masse de ces espèces étant en effet bien supérieures à celle d'une molécule de tensioactif, leur mobilité est beaucoup plus faible. Notons également que l'invariance de la tension interfaciale ne signifie pas nécessairement que l'adsorption soit constante : les espèces peuvent en effet s'adsorber en formant des multicouches. Toutes ces différences dans le comportement des espèces sont à l'origine de

propriétés viscoélastiques originales par rapport aux tensioactifs. Enfin, le comportement de ces espèces aux interfaces est parfois très différent du comportement en volume ; les particules colloïdales peuvent s'agréger sous l'effet d'interactions spécifiques (paragraphe I.5.2) capillaires, dipolaires qui n'existent pas dans le volume. Il en est de même pour les polymères et les protéines qui subissent des changements de conformation lors de l'adsorption.

Les études effectuées sur les couches de protéines révèlent que les processus de relaxation dilatationnelle sont associés à des changements de conformation et de structure (formation d'agrégats) [67-68]. Il apparaît notamment que la viscosité de la couche de protéines dépend de la concentration en protéines, ainsi que du délai entre la formation de cette couche et la mesure. Dans la limite où l'adsorption Γ est faible, les couches formées ont un comportement élastique pur, c'est-à-dire $\eta_d=0$ [69]. En revanche, lorsque l'adsorption est élevée, les protéines forment une couche plus compacte à l'interface et les interactions entre molécules adsorbées deviennent significatives. Le comportement devient alors viscoélastique et les valeurs de ε et η_d mesurées sont nettement supérieures à celles obtenues sur des monocouches de tensioactifs.

De la même manière, les études effectuées sur les monocouches de polymères adsorbés [70-71] montrent que les interactions latérales entre molécules (réticulation), influencent fortement les propriétés mécaniques. Brooks et al. [71] ont notamment observé une augmentation de trois ordres de grandeur de l'élasticité dilatationnelle de surface et le passage d'un comportement « liquide » à un comportement « solide » lors de la réticulation bidimensionnelle d'une monocouche de polymère. L'agrégation ou la réticulation des espèces adsorbées a donc une influence considérable sur les propriétés viscoélastiques de la monocouche formée.

Les valeurs reportées pour le module de dilatation de monocouches de polymères ou de protéines sont très supérieures à celles obtenues sur les monocouches de tensioactifs. Cela est une conséquence des interactions latérales attractives qui n'existent pas ou bien sont trop faibles dans le cas des tensioactifs. Compte tenu de la dimension colloïdale et des interactions latérales qui peuvent parfois atteindre quelques milliers de kT , on doit s'attendre à ce que les particules adsorbées confèrent aux interfaces des propriétés viscoélastiques analogues à celles des couches de polymères réticulés ou de protéines.

Ces considérations nous amènent à différencier le comportement d'une interface purement « fluide », c'est-à-dire sans attraction latérale entre les espèces adsorbées (tels que les tensioactifs) de celui d'une interface « solide », avec une forte interaction latérale des particules. A fréquence nulle, l'étirement de la surface « fluide » est gouverné par la tension interfaciale γ . La variation d'énergie ΔE_{fluide} associée à une variation absolue de la surface $\Delta S = S - S_0$ s'écrit : $\Delta E_{\text{fluide}} = \gamma \Delta S$. L'étirement de la surface « solide » n'est pas gouverné par γ , mais par un module qui reflète les propriétés élastiques de l'interface. La variation d'énergie ΔE_{solide} associée à une variation élémentaire de la surface $\Delta \varepsilon = \frac{\Delta S}{S}$ d'une interface « solide » dépend de l'état de contrainte $\sigma(\varepsilon)$ de l'interface et s'écrit : $\Delta E_{\text{solide}} = \sigma(\varepsilon) \cdot \Delta \varepsilon \cdot S = \sigma(\varepsilon) \cdot \Delta S$. Pour ΔS faible, l'étirement de la surface est gouverné par un module élastique k qui résulte des interactions latérales entre particules : $\Delta E_{\text{solide}} = k \frac{\Delta S^2}{S}$. Si le nombre de particules adsorbées reste constant, un étirement excessif de la surface doit provoquer l'apparition de « fractures » ou de défauts d'empilement dans la couche adsorbée et il faut s'attendre alors à ce que le comportement devienne plastique.

I.7. L'effet Marangoni et son influence sur la stabilité des films

Les coefficients viscoélastiques que nous venons de définir mesurent les capacités des films d'amphiphiles à résister aux contraintes mécaniques. Ces propriétés vont donc influencer sur la stabilité des films et le processus de drainage. La vitesse de drainage (ou amincissement) d'un film liquide est naturellement déterminée par la viscosité du liquide, par la composition du film (présence ou non de molécules amphiphiles libres), ainsi que par les propriétés mécaniques des deux monocouches latérales. Ces propriétés fixent en effet les conditions aux limites de l'écoulement du liquide. Généralement les interfaces sont mobiles, et sont de ce fait entraînées par le liquide. Toutefois, la présence d'espèces adsorbées à la surface limite cette mobilité : c'est l'effet Gibbs-Marangoni.

I.7.1. Cas des tensioactifs

Lors de l'approche de deux gouttes sous l'action de la gravité ou de la pression capillaire, le liquide confiné dans le film est entraîné du centre vers les bords de Plateau. Cet écoulement provoque aussi des mouvements de convection dans la monocouche. Si les

coefficients viscoélastiques K ou $|\varepsilon|$ sont élevés, il sera difficile de déplacer le tensioactif à l'interface. La vitesse d'écoulement près de la monocouche sera donc pratiquement nulle et le temps de drainage sera important. Par contre, pour des élasticités faibles, il sera facile de déplacer du tensioactif à l'interface, le fluide pourra être évacué hors du film sans « résistance » hydrodynamique. Sa vitesse sera à peu près constante dans toute l'épaisseur du film et le temps de drainage sera court.

L'effet précédemment décrit a tout naturellement une influence sur la stabilité des films. Par exemple, à l'issue du processus de fragmentation, les surfaces qui séparent deux gouttelettes nouvellement formées ne sont pas encore bien couvertes par le tensioactif (figure 1.22). De plus, la quantité de tensioactif disponible pour être adsorbé sera plus faible dans la zone confinée qui sépare les gouttes. Ceci entraîne l'apparition d'un gradient de tension interfaciale qui sera d'autant plus rapidement compensé que l'élasticité de surface sera grande. Le tensioactif va migrer des régions riches de l'interface vers les régions pauvres en entraînant avec lui du liquide de la phase continue. Cet entraînement hydrodynamique est connu sous le nom d'effet Gibbs-Marangoni et a pour conséquence de séparer les deux gouttes et donc de prévenir la coalescence (figure 1.22). Ce processus lié à la mobilité tangentielle des molécules se manifeste dès lors que les surfaces sont étirées, où chaque fois que des surfaces faiblement protégées se trouvent en vis à vis. Il faut noter que ce mécanisme de stabilisation n'est efficace que si le tensioactif se trouve dans la phase continue.

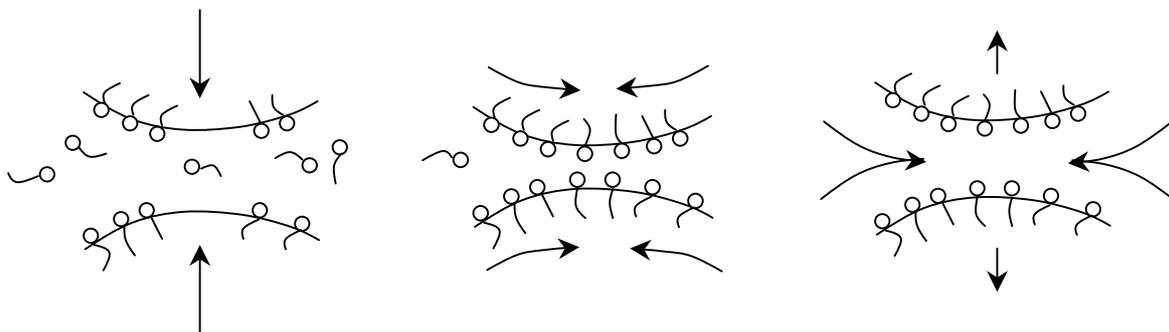


Figure 1.22: Effet Gibbs-Marangoni

I.7.2. Cas des particules colloïdales

Lorsque l'interface est couverte de particules colloïdales, l'effet Gibbs Marangoni peut difficilement avoir lieu. En effet, la mobilité tangentielle de ces objets est très insuffisante en raison de leur dimension caractéristique ($>10\text{nm}$). Comme dans le cas des émulsions

stabilisées par des protéines, seule une très forte élasticité des couches adsorbées peut empêcher la formation de zones non-protégées. Les émulsions de Pickering seront donc cinétiquement stables à condition que la contrainte à appliquer pour étirer les surfaces soit élevée, autrement dit qu'il existe des fortes interactions attractives entre particules adsorbées. Dans le cas contraire, il faut s'attendre à ce que les émulsions soient très instables dès lors que les surfaces sont étirées sous l'effet d'une compression osmotique ou d'un cisaillement.

II. LES EMULSIONS STABILISEES PAR DES PARTICULES COLLOÏDALES – ETAT DE L'ART

Au début du siècle dernier, Ramsden [72] puis Pickering [73] ont montré qu'il était possible de stabiliser des émulsions uniquement avec des particules colloïdales. Depuis lors, de nombreux travaux ont permis d'établir des règles empiriques de formulation de ces systèmes. Nous rappelons brièvement dans ce paragraphe les principales observations et conclusions.

II.1. Règles empiriques de formulation

En présence de tensioactifs, la loi empirique de Bancroft permet de prévoir le type d'émulsion (huile dans l'eau ou eau dans l'huile) en fonction de la balance hydrophile-lipophile (HLB) du tensioactif utilisé. Dans le cas des émulsions stabilisées par des particules colloïdales, Finkle [74] fut le premier en 1923, à essayer d'établir une relation entre la nature des particules colloïdales et le type d'émulsion obtenu préférentiellement. Finkle et al. ont conclu que dans une émulsion de Pickering, la phase qui « mouille le moins bien » les particules solides sera la phase dispersée. Afin de quantifier le mouillage des particules, la notion d'angle de contact a été introduite (voir paragraphe I.4.1). Schulman et Leja [75] ont alors montré avec des systèmes contenant des particules et du tensioactif (afin de varier l'angle de contact θ) que pour $\theta < 90^\circ$, les particules stabilisent les émulsions directes (H/E) tandis que pour $\theta > 90^\circ$, l'émulsion obtenue est inverse (E/H). Récemment, Binks et al. [76-82] ont approfondi et généralisé ces résultats. Pour cela, ils utilisent des particules de silice de diamètre compris entre 10nm et 30nm, traitées en phase gazeuse par du dichlorodiméthylsilane [77]. Afin de quantifier l'hydrophobicité des particules, le pourcentage de silanol (SiOH) en surface des particules est mesuré. Il varie de 100% pour la silice non

traitée à 14% pour la silice la plus hydrophobe. Les auteurs montrent qu'en présence de volumes d'eau et d'huile égaux, l'émulsion formée est de type H/E si les particules sont plutôt hydrophiles, et de type E/H si les particules sont plutôt hydrophobes. Pour des particules d'hydrophobicité « intermédiaire », les deux types d'émulsions sont stables à l'échelle d'au moins trois ans. Il est donc possible de stabiliser avec un même type de particules à la fois des émulsions directes et des émulsions inverses.

Plusieurs études ont également abouti à un résultat qui semble assez général : les émulsions cinétiquement stables sont préférentiellement obtenues avec des particules agrégées en volume. La floculation est souvent provoquée de façon délibérée par addition de sel [83] ou de tensioactifs à faible concentration [84]. Deux hypothèses ont été proposées dans la littérature pour expliquer ce résultat [85-91]. La première est fondée sur l'idée que les particules agrégées constituent des couches denses et rigides autour des gouttes, les empêchant de coalescer. La deuxième attribue la stabilisation cinétique à la formation d'un réseau tridimensionnel de particules dans la phase continue qui « piège » les gouttes et les empêche d'entrer en contact. Cette dernière explication a été proposée notamment pour des systèmes à base d'argiles, dans lesquels les gouttes sont immobilisées à cause de la forte viscosité de la phase aqueuse [86-87].

II.2. Observations complémentaires

II.2.1. Influence de la fraction volumique et inversion catastrophique

En science des émulsions, « l'inversion catastrophique » désigne la transition d'une émulsion de type H/E vers une émulsion de type E/H ou inversement, sous l'effet du cisaillement [92]. Binks et Lumsdon ont montré [77] que l'inversion catastrophique, qui a lieu lorsque la fraction volumique de phase dispersée est augmentée, ne présente aucune hystérèse, contrairement aux émulsions stabilisées par des tensioactifs. Les émulsions obtenues par inversion catastrophique sont en général très instables en présence de tensioactifs, ce qui n'est pas le cas avec des particules colloïdales [77]. La fraction volumique de phase dispersée pour laquelle l'inversion catastrophique se produit est généralement comprise entre 0,35 et 0,8, selon l'hydrophobicité des particules [79].

II.2.2. Influence du milieu de dispersion des particules

Les particules colloïdales étant nettement plus volumineuses que les molécules de tensioactifs, le milieu environnant a une influence déterminante sur leur mobilité et sur le processus d'adsorption à l'interface. Binks et Lumsdon [76] ont montré qu'à volumes d'eau et de toluène égaux, l'émulsion obtenue est inverse (E/H) si les particules sont initialement dispersées dans le toluène. Au contraire, l'émulsion est directe (H/E) si elles sont initialement dispersées dans l'eau. Autrement dit, la phase continue de l'émulsion est celle dans laquelle les particules sont initialement dispersées. Remarquons que ce comportement n'est observable que si les particules sont dispersables dans les deux milieux.

II.2.3. Caractéristiques des gouttes formées

- La taille des gouttes stabilisées par des particules colloïdales est supérieure à la taille des particules d'au moins un ordre de grandeur. Ainsi, pour des particules de quelques centaines de nanomètres, le diamètre caractéristique des gouttes est supérieur au micron.
- Les émulsions de Pickering sont presque toujours floculées.
- La forme des gouttes stabilisées par des particules colloïdales n'est pas toujours sphérique. Ramsden [72], dès 1903, décrivait la formation d'une « membrane de particules solides enveloppant à la fois des bulles d'air dans l'eau et des gouttes d'huile dans l'eau, donnant lieu parfois à des déformations permanentes des globules formés ». Il qualifiait les formes obtenues de « grotesques et pointues ». Depuis, de nombreuses études ont révélé l'existence de ces gouttes déformées de façon permanente.

Toutes ces observations mettent en évidence le caractère original de ces systèmes et des différences de comportement par rapport aux émulsions stabilisées par des tensioactifs. Il est clair que de nombreuses questions subsistent et nous essaierons dans cette thèse d'apporter des éléments de réponse fondés sur des résultats expérimentaux.

III. QUESTIONS ABORDEES DANS CETTE THESE ET OBJECTIFS

Puisque l'effet Gibbs Marangoni susceptible de prévenir de la coalescence des gouttes ne peut *a priori* avoir lieu, il est intéressant de décrire le comportement d'une émulsion de Pickering suite à l'application d'un cisaillement. Nous étudierons notamment la variation de la taille des gouttes en fonction de la quantité de particules introduites et de l'énergie fournie au système.

Afin d'étudier les propriétés des matériaux fabriqués, il est important de maîtriser la taille et la polydispersité des émulsions. Nous chercherons donc à fabriquer des émulsions de Pickering de préférence monodisperses.

Nous tenterons aussi de mettre en évidence l'existence d'une relation entre la résistance des films à la coalescence et l'agrégation des particules aux interfaces. Est-il possible de mesurer l'élasticité de l'interface couverte les particules et de la relier aux interactions entre les particules adsorbées ?

D'autre part, il semble que l'agrégation de particules en volume améliore la stabilité des émulsions formées. Quelles en sont les raisons ?

Peut-on relier les propriétés élastiques des interfaces aux propriétés rhéologiques macroscopiques des émulsions ? Quelles sont alors les différences ou les analogies entre les propriétés rhéologiques d'émulsions à surfaces « fluides » (émulsions stabilisées par des tensioactifs) et à surface « solides » (émulsions de Pickering) ?

L'ensemble des questions précédentes constitue la problématique des travaux présentés dans cette thèse. Notre objectif est de proposer des règles générales qui s'appliquent à des matériaux concentrés (fraction volumique des gouttes $\geq 40\%$) susceptibles d'être employés à l'échelle industrielle.

IV. MATERIELS ET METHODES

IV.1. Les particules colloïdales

Les particules utilisées dans cette étude sont des colloïdes sphériques à base de silice. Nous détaillons ici le principe de fabrication des particules, puis la stratégie de fonctionnalisation, afin qu'elles puissent s'adsorber aux interfaces. Nous préciserons ensuite les différents types de particules utilisées.

IV.1.1. Principe de fabrication par voie sol-gel

Les précurseurs de silice de type alkoxydes sont très peu réactifs ; il est donc nécessaire d'utiliser un catalyseur qui peut être un acide ou une base, les mécanismes réactionnels étant alors très différents. En milieu acide, la réaction d'hydrolyse est accélérée, et conduit à la formation d'oligomères, puis de chaînes polymères faiblement ramifiées et enfin à un gel de polymère en fin de réaction. A l'inverse, en milieu basique, les réseaux de polymères formés sont beaucoup plus ramifiés et denses, et l'on récupère en fin de réaction une suspension d'objets individuels de morphologie sphérique, chaque particule ayant poursuivi sa croissance indépendamment de ses voisines, de façon isotrope.

En s'inspirant des travaux antérieurs de Kolbe [93], Stöber, Fink et Bohn ont décrit en 1968 un procédé, bien connu depuis sous le nom de procédé Stöber, qui consiste en une réaction d'hydrolyse-condensation de tétraalkoxysilanes, en milieu alcoolique et avec pour catalyseur une solution aqueuse d'ammoniaque [94]. Cette méthode est un moyen simple et peu onéreux d'obtenir des particules monodisperses de façon reproductible. Depuis cette étude, souvent prise comme référence, de nombreux travaux complémentaires ont été effectués afin de mieux comprendre les mécanismes de formation des particules et l'influence d'autres variables [95-102].

Certaines des particules utilisées dans cette étude ont donc été synthétisées suivant un protocole standard, utilisant comme précurseur le tétraéthoxysilane (TEOS). Par exemple, afin de produire des particules de silice d'environ 200nm de diamètre, on introduit dans un ballon de taille appropriée les réactifs suivants (dans cet ordre) [103] :

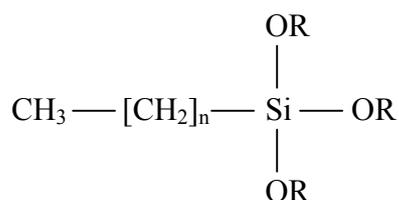
- 1000 mL d'éthanol absolu
- 75 mL de solution aqueuse d'ammoniaque NH_4OH dont le pourcentage massique en ammoniac (NH_3) est compris entre 28 et 30%
- 30 mL de TEOS

Avant d'ajouter le TEOS, le milieu réactionnel est agité vigoureusement pour assurer une bonne homogénéisation. La réaction s'opère sous agitation contrôlée (environ $400 \text{ trs. min}^{-1}$) et à température ambiante. Après une quinzaine de minutes, le milieu réactionnel, initialement incolore et parfaitement transparent, commence à s'opacifier, traduisant la présence de particules qui diffusent la lumière. Le milieu réactionnel est maintenu sous agitation pendant au moins douze heures pour s'assurer que tous les réactifs ont bien été consommés, une solution blanche et totalement opaque étant finalement obtenue. Tan et al. [100] ont montré

qu'il est possible de diminuer la taille des particules en faisant évoluer la réaction à des températures supérieures à la température ambiante, toutes choses égales par ailleurs.

IV.1.2. Stratégie de fonctionnalisation

Afin de conférer aux particules une affinité pour la phase huileuse, nous avons choisi de les fonctionnaliser à l'aide de molécules de type trialkoxysilane dont la formule générale est rappelée :



R est un groupement alkyle à courte chaîne (éthyle typiquement). Le protocole de fonctionnalisation est inspiré de celui décrit par Westcott et al [104]. Il est basé sur une hydrolyse totale ou partielle des groupements Si-OR en Si-OH, ces derniers étant susceptibles de se condenser à la surface des sphères de silice. Cette réaction de condensation des espèces Si-OH en Si-O-Si, catalysée en milieu basique, peut se produire selon deux mécanismes. D'un côté la réaction particule-molécule, qui conduit à l'ancrage du silane à la surface de la silice, et de l'autre, la réaction intermoléculaire entre deux monomères inorganiques. Cette deuxième réaction « parasite » n'est pas trop perturbante car, dans la mesure où le silane est trisubstitué, il reste des groupements capables de réagir avec la surface des objets. Dans ce cas, ce sont cependant des petits agrégats moléculaires qui se condensent à la surface des particules de silice, et la formation d'une monocouche de groupements fonctionnels est donc peu probable.

Dans ce qui suit, on décrit un exemple de protocole de fonctionnalisation de particules de silice précipitées commerciales par du n-octyltriéthoxysilane (greffage de chaînes en C₈). On introduit dans un réacteur de 2 litres, muni d'un réfrigérant, les réactifs suivants :

- 100g de solution SiO₂ Klébosol® 30R25 (Clariant), soit 30g de SiO₂ en sec, les particules ayant un diamètre primaire de 25 nm.
- 300g d'eau millipore
- 750 mL d'éthanol absolu
- 280 mL de solution aqueuse d'ammoniaque NH₄OH dont le pourcentage massique en ammoniac (NH₃) est compris entre 28 et 30%

On homogénéise le mélange par agitation mécanique pendant quelques minutes. On dilue 8,52g de solution à 97% de n-octyltriéthoxysilane (ce qui correspond à un taux de greffage de 5 molécules.nm⁻² en l'absence de polycondensation) dans 100 mL d'éthanol absolu, et l'on ajoute progressivement cette solution dans le réacteur (addition à vitesse contrôlée, en 4 heures). Le milieu réactionnel est laissé sous agitation pendant une heure après la fin de l'addition pour s'assurer que tous les réactifs ont bien été consommés. Les particules ainsi obtenues peuvent alors être transférées dans l'éthanol pur ou dans l'eau par simple lavage.

IV.1.3. Particules utilisées dans cette étude

- Particules S1

Les particules notées S1 dans la suite de ce manuscrit sont des particules de silice sphériques, monodisperses, partiellement hydrophobées. Il s'agit initialement de silices précipitées commercialisées sous le nom de Klébosol® 30R25 par la société Clariant. Ces particules de 25 nm de diamètre sont en solution aqueuse (pH=9) à 30% en masse de SiO₂. Leur densité à 20°C est de 2,1 et leur surface spécifique de 120 m².g⁻¹ (informations fournies par le fabricant).

Ces particules sont partiellement hydrophobées par greffage de n-octyltriéthoxysilane à un taux de 5 molécules.nm⁻², suivant le protocole standard décrit au paragraphe IV.1.2. Notons que le silane étant trisubstitué, la quantité de 5 chaînes.nm⁻² de surface correspond à la quantité de molécules introduites mais en aucun cas à l'état de surface de la particule après condensation : ce sont des petits agrégats moléculaires qui se condensent à la surface des particules de silice, et la formation d'une monocouche de groupements fonctionnels est donc peu probable. Après greffage, les particules sont transférées en solution aqueuse (pH=7).

La figure 1.23 est un cliché de microscopie électronique à transmission effectué sur ces particules avant greffage. On remarque que les particules sont monodisperses, et que leur diamètre est proche de 25 nm.

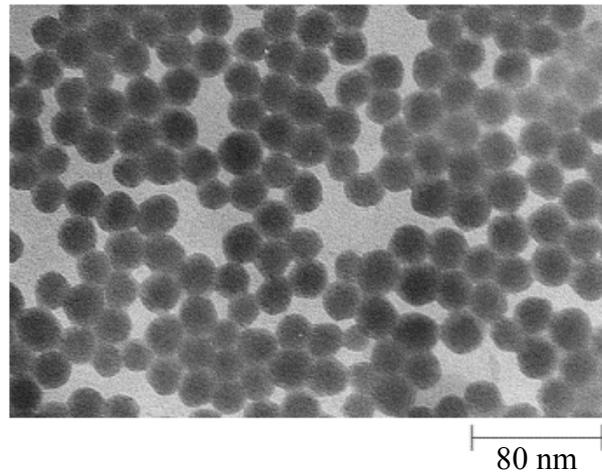


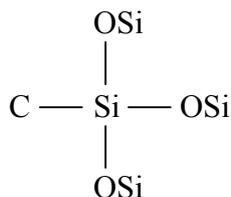
Figure 1.23: Cliché de microscopie électronique à transmission effectué sur les particules de silice précipitée commerciales Klébosol® 30R25 utilisées dans la préparation des particules S1. Adaptée de [105].

Les particules S1 ont ensuite été caractérisées (après greffage) du point de vue chimique et structural. L'analyse thermogravimétrique (ATG) a révélé une perte de masse de 2,3% entre 20°C et 160°C (liée à l'eau), puis de 8,2% entre 160°C et 1000°C (liée au silane). On en déduit donc un pourcentage SiO₂ de 89,5% et un rapport %C / %SiO₂ de 0,09.

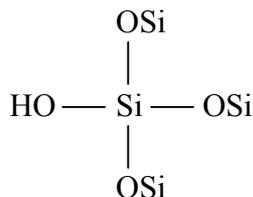
Par une analyse chimique (dosage carbone et SiO₂), on obtient un pourcentage SiO₂ de 89,1% et un pourcentage C de 7,1%, soit un rapport %C / %SiO₂ de 0,08. En supposant qu'une tête silane occupe une surface de 20 \AA^2 , la surface spécifique des particules étant de $120 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, une quantité de 5 molécules de silane par nm² de surface correspond environ à 1mM de silane pour 1g de silice. La masse de carbone par mole d'octylsilane étant de 96g, on trouve une masse théorique de silane de 0,096 par gramme de silice, soit un rapport théorique %C / %SiO₂ de 0,096 dans le cas où toutes les molécules de silane ont réagi. Cette valeur théorique proche des résultats obtenus par ATG et par analyse chimique permet de conclure que le greffage est efficace, même s'il donne lieu à de la polycondensation.

Les particules ont enfin été caractérisées par RMN du silicium. Cela nous permet d'obtenir des informations sur l'environnement des atomes de silicium dans les particules. Les différents environnements des atomes de silicium dans la silice et les silanes ont les dénominations suivantes :

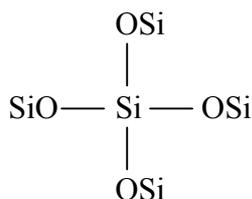
- site T3 : 3 liaisons Si-O-Si et une liaison Si-C



- site Q3 : 3 liaisons Si-O-Si et une liaison silanol Si-OH



- site Q4 : 4 liaisons Si-O-Si



Ces différents sites sont clairement identifiés par la RMN du silicium. La figure 1.24 est un spectre acquis sur la silice S1, normalisé à l'unité par le pic Q4.

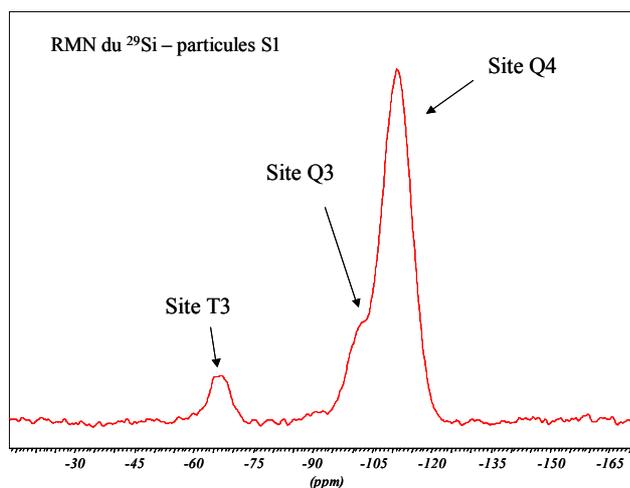


Figure 1.24: Spectre de RMN du silicium acquis sur les particules S1, normalisé à l'unité sur le pic Q4.

La présence du pic T3 sur le spectre traduit à nouveau l'efficacité du greffage des chaînes octyl en surface des particules S1. D'autre part, les motifs T qui correspondent au silane sont tous T3 (absence de sites T2 ou T1), c'est-à-dire que toutes les molécules de silane ont réagi par leurs trois groupes Si-OH. Enfin, les intensités relatives des pics Q3 et Q4 permettent de conclure que le nombre de groupes Si-OH en surface de la silice est encore assez important. Le greffage de l'octylsilane est donc beaucoup moins important que l'homocondensation du silane sur lui-même. Une fois encore, le résultat permet de conclure que les molécules de silane se sont condensées en surface des particules de silice sous la forme de petits agrégats moléculaires, plutôt que sous la forme d'une monocouche, ayant ainsi substitué moins de groupes Si-OH.

La taille des particules S1 après greffage a été mesurée par diffusion de la lumière, après dilution dans l'éthanol et sonication. La taille obtenue est de 240-250 nm, ce qui prouve que les particules d'environ 25nm de diamètre sont agrégées en solution.

- Particules S2

Les particules notées S2 dans la suite de ce manuscrit sont des particules de silice hydrophobes commercialisées sous le nom d'Aérosil® R972 par Degussa. Ces particules sont obtenues par hydrolyse à haute température d'un chlorosilane dans une flamme oxydrique. Le dioxyde de silicium ainsi fabriqué, sous forme d'aérosol, est séparé de la phase gazeuse. Les traces d'acide chlorhydrique encore présentes à la surface de l'Aérosil® sont ensuite éliminées par un procédé spécifique. Les propriétés de ces particules peuvent être variées de façon ciblée en utilisant des conditions adéquates pour modifier leur surface [106]. L'Aérosil® R972 est obtenu après traitement des particules de SiO₂ avec des groupements dichlorodiméthylsilane. Ce traitement stable à l'hydrolyse permet de donner un caractère hydrophobe à la surface des particules de silice. Les particules S2 se présentent sous la forme d'une poudre blanche légère composée de particules primaires sphériques dont le diamètre moyen est de 16nm. Il n'existe cependant pas de particules primaires isolées ; ces particules forment des agrégats et des agglomérats (données fabricant). La surface spécifique des particules S2 est de 110 m².g⁻¹, et le pourcentage de SiO₂ est supérieur à 99,8% (données fabricant). Les dispersions de particules S2 dans l'huile sont simplement préparées par agitation mécanique.

- Particules S3

Les particules notées S3 dans la suite de ce manuscrit sont des particules de silice sphériques, monodisperses, de diamètre moyen 70nm, préparées suivant le procédé de type Stöber décrit au paragraphe IV.1.1. La figure 1.25 est un cliché de microscopie électronique à transmission des particules S3.

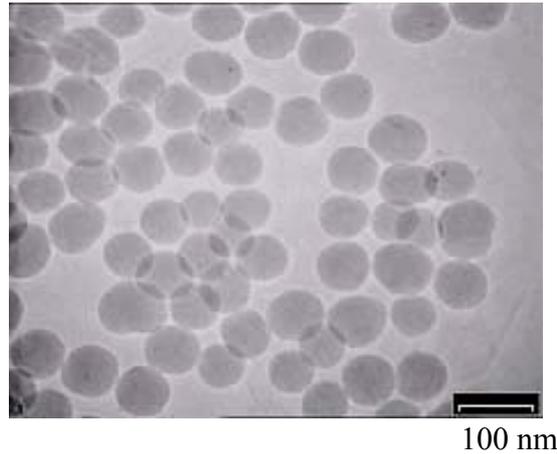


Figure 1.25: Cliché de microscopie électronique à transmission des particules S3.

Ces particules sont ensuite partiellement hydrophobées par greffage de n-octyltriéthoxysilane à un taux de 4 molécules.nm⁻², suivant le protocole standard décrit au paragraphe IV.1.2. Tout comme pour les particules S1, les molécules de silane se condensent sur la surface des particules sous la forme d'agrégats moléculaires, plutôt que sous forme d'une monocouche.

IV.2. Fabrication des émulsions

Les émulsions sont fabriquées à partir d'un mélange macroscopique d'eau et d'huile, l'une des deux phases contenant des particules colloïdales. La fragmentation des gouttes de phase dispersée est produite par agitation manuelle, par agitation à l'ultra-turrax, ou encore à l'aide d'un homogénéisateur haute pression Microfluidics M110S (HHP). Le principe de fonctionnement de cet appareil est le suivant :

- la partie « amont » de l'appareil permet de générer de très fortes pressions : pour cela, un moteur à air entraîne un large piston, qui lui-même pousse un piston de section plus faible. Ce dernier, en effectuant des va-et-vient, va pomper puis pousser le mélange. La pression qui s'exerce sur le piston large est considérablement amplifiée lorsqu'elle est transférée sur le piston de section plus faible. Cela permet d'obtenir un facteur 230

entre la pression d'air appliquée au moteur et la pression effective appliquée au mélange.

- la partie « aval » de l'appareil est constituée de microcanaux et d'une chambre de mélange de forme bien définie. Le mélange eau/huile contenant des particules colloïdales est poussé à très forte pression (jusqu'à 1610 bars) à travers ces canaux. Il est alors soumis à :
 - des forces de cisaillement, au niveau du contact entre le liquide circulant à très grande vitesse et les parois immobiles des canaux
 - des collisions
 - de la cavitation

L'absence de parties mobiles à l'intérieur des canaux et de la chambre de mélange assure une très bonne reproductibilité des conditions de fragmentation. Il en résulte donc, après plusieurs passages du mélange à travers le circuit, une dispersion en gouttelettes très fines et monodisperses.

Notre objectif étant d'étudier la stabilité et les propriétés rhéologiques de ces émulsions, il est indispensable de bien caractériser les distributions de tailles et la polydispersité.

IV.3. Observation et caractérisation des émulsions et des interfaces

IV.3.1. Microscopie optique

La microscopie optique est une technique très performante pour la caractérisation des systèmes colloïdaux. Elle permet d'obtenir des informations, certes qualitatives, mais souvent essentielles à la compréhension générale des systèmes. Dans le cas des émulsions de Pickering, cette technique permet d'évaluer la taille des gouttes, d'observer leur forme, d'estimer les dispersions de tailles, de déterminer l'état d'agrégation, et d'identifier certaines instabilités comme la coalescence.

Les observations microscopiques sont effectuées avec un microscope à contraste de phase (Axiovert 100, Zeiss) dont la résolution est de 200 nm.

IV.3.2. Cryofracture

Les clichés de cryofracture permettent d'observer l'arrangement des particules sur l'interface. La cryofracture est une technique très résolutive qui permet l'observation par microscopie électronique à transmission d'échantillons initialement liquides. Ceux-ci sont très rapidement congelés à environ -200°C afin de figer la structure microscopique de l'échantillon et d'éviter la formation de cristaux d'eau. De façon courante, les échantillons sont plongés brutalement dans du propane liquide. La seconde étape consiste à les transférer dans une enceinte également refroidie, et d'y faire le vide (de 10^{-6} à 10^{-8} mmHg). Il s'agit ensuite de fracturer l'échantillon en écartant brusquement les portes-objets en cuivre qui l'entourent. La zone fracturée ainsi formée a typiquement une surface de 1 mm^2 . Un métal, en général du platine, est alors sublimé et projeté sur cette surface par un canon situé à l'intérieur de l'enceinte, sous un angle de projection de 30° à 45° . La durée de cette projection est d'environ 10 secondes. Cette opération permet l'ombrage de la surface fracturée, le platine s'accumulant sur les « obstacles » et se trouvant en moins grande quantité derrière ces mêmes « obstacles ». De la même façon, un canon à carbone va ensuite projeter une couche de carbone, avec cette fois un angle de 90° . Cette couche, quasi-transparente aux électrons, donnera la rigidité mécanique nécessaire à la réplique platine-carbone. Après cette opération d'ombrage, l'échantillon est retiré de l'enceinte sous vide et plongé dans un solvant adapté qui permettra la redilution de l'échantillon congelé. La réplique carbone-platine alors désolidarisée de l'échantillon peut être récupérée et placée sur la grille du microscope électronique.

L'observation en microscopie électronique à transmission de la réplique va mettre en évidence la structure de l'échantillon. Les différences d'épaisseur du platine projeté sur la réplique donneront le contraste nécessaire, les zones de forte épaisseur de platine laissant moins bien passer les électrons que les zones de faible épaisseur.

IV.3.3. Détermination de la distribution de tailles par diffusion statique de la lumière : granulométrie laser

L'appareil utilisé pour caractériser les distributions de tailles des émulsions stabilisées par des particules colloïdales est un appareil commercial (Mastersizer S, Malvern) doté d'un système de mesure des diamètres par diffusion statique de la lumière.

Lorsqu'un élément de matière est soumis à un rayonnement lumineux, certains rayons interagissent avec le moment dipolaire des molécules. Ces molécules sont alors excitées et répondent au champ électro-magnétique par une oscillation de leur densité électronique. Chaque molécule se comporte alors comme un petit dipôle oscillant qui rayonne dans tout l'espace un champ électromagnétique diffusé : c'est le phénomène de diffusion du rayonnement.

Considérons alors un système modèle, constitué de gouttes de même taille. Dans la technique de diffusion statique de la lumière, la moyenne temporelle de l'intensité diffusée, $I(\theta)$, est mesurée en fonction de l'angle de diffusion θ (figure 1.26).

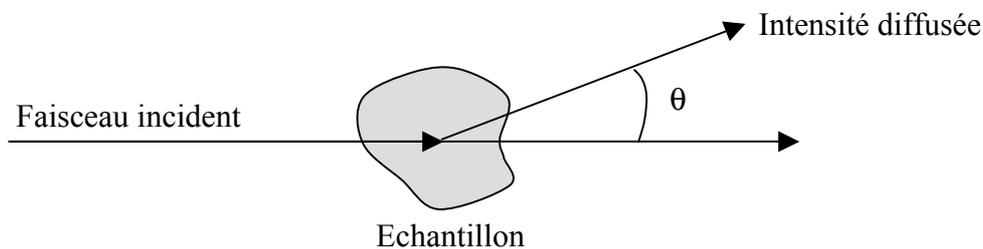


Figure 1.26: Schéma de principe d'une expérience de diffusion statique de la lumière

Cette moyenne se décompose en un produit de trois termes : $I(\theta) = K.P(\theta).S(\theta)$, où $P(\theta)$ est le facteur de forme, $S(\theta)$, le facteur de structure et K , une constante de proportionnalité indépendante de θ :

$$K \propto \frac{v\phi}{\lambda^4}$$

où v est le volume d'une particule et ϕ la fraction volumique.

$P(\theta)$ est une fonction qui dépend de la forme, de la taille des objets diffusants et $S(\theta)$ une fonction rendant compte des interférences qui résultent des interactions entre les gouttes.

Dans le cas d'un échantillon très dilué ($\phi \rightarrow 0$), il n'y a plus de corrélation spatiale entre les gouttes qui se comportent alors comme des émetteurs incohérents. Dans ce régime, le facteur de structure devient égal à 1 ($S(\theta) \rightarrow 1$). La mesure de $I(\theta)$ permet alors de déterminer à une constante près le facteur de forme $P(\theta)$ des gouttes.

En faisant coïncider le facteur de forme expérimental avec le facteur théorique, issu de la théorie exacte de MIE, le diamètre des gouttes peut être déterminé.

En général, les échantillons ne sont pas monodisperses, mais sont constitués d'un mélange de gouttes de diamètres différents : chaque goutte diffuse la lumière, ce qui se traduit par un diagramme de diffusion $P_i(\theta)$, caractéristique de son diamètre d_i . L'intensité diffusée mesurée correspond donc à la somme des facteurs de forme pondérée par la fraction volumique des gouttes de diamètre d_i . Une déconvolution mathématique de ce signal complexe est réalisée par l'appareil pour obtenir la distribution granulométrique de l'échantillon.

Par la suite, nous utiliserons principalement deux grandeurs pour caractériser la granulométrie des émulsions :

- le diamètre moyen en surface, noté $D(3,2)$, défini par :

$$D(3,2) = \frac{\sum_i V_i}{\sum_i \frac{V_i}{d_i}} = \frac{\sum_i N_i d_i^3}{\sum_i N_i d_i^2}$$

où V_i et N_i sont respectivement le volume et le nombre des gouttes de diamètre d_i .

- un indicateur de polydispersité de l'émulsion, l'uniformité en surface U , définie par :

$$U = \frac{1}{\bar{d}} \frac{\sum_i \frac{V_i}{d_i} |\bar{d} - d_i|}{\sum_i \frac{V_i}{d_i}}$$

où \bar{d} est le diamètre médian de la distribution (50% de la distribution en surface possède un diamètre inférieur ou égal à \bar{d}). Nous considérerons qu'une émulsion est monodisperse lorsque son uniformité U est inférieure à 30%.

Lorsque les gouttes sont floculées dans la phase aqueuse, comme c'est le cas pour les émulsions de Pickering, l'appareil va déterminer la taille moyenne des agrégats et non le diamètre des gouttes primaires qui les constituent. Afin de surmonter cette difficulté, les mesures granulométriques ont été effectuées dans l'éthanol ; il apparaît en effet que les agrégats de gouttes se redispersent assez facilement dans l'éthanol sous faible agitation (les agrégats se reforment rapidement dès que l'agitation est interrompue). Notons toutefois que la méthode n'est applicable que si la phase dispersée est insoluble dans l'éthanol (ex : huile de

silicone). La figure 1.27 est un granulogramme obtenu avec une émulsion flocculée dans l'eau, et dispersée dans l'éthanol.

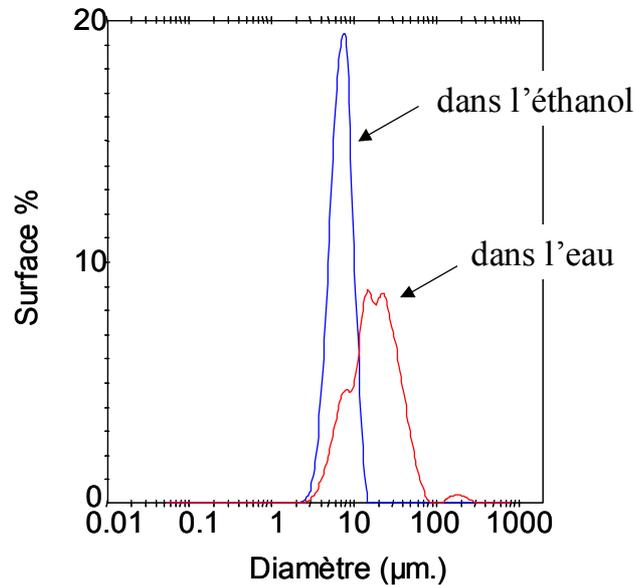


Figure 1.27: Granulogramme d'une même émulsion d'huile de silicone dans l'eau stabilisée par des particules colloïdales mesuré dans l'eau et dans l'éthanol.

La mesure dans l'eau est perturbée par l'agrégation des gouttes tandis que la dilution dans l'éthanol sous agitation permet d'obtenir le diamètre des gouttes individuelles. Le diamètre moyen mesuré est systématiquement vérifié par observation directe au microscope optique.

IV.3.4. Mesures de tension interfaciale

Il existe de nombreuses méthodes de mesure de tensions interfaciales entre deux liquides. Un certain nombre repose sur l'analyse des caractéristiques d'une goutte placée dans un champ de force. C'est le cas des deux méthodes utilisées dans cette étude : la méthode dite de la goutte tournante et celle de la goutte pendante. La première est adaptée à la mesure des tensions interfaciales faibles (inférieures à 5 mN/m) et la seconde permet d'accéder aux tensions plus élevées.

- Méthode de la goutte tournante

La méthode consiste à placer une goutte de liquide dans un tube capillaire rempli d'un liquide plus dense [107-108]. Une rotation rapide du cylindre autour de son axe entraîne la

déformation de la goutte, dont la forme d'équilibre résulte d'une compétition entre l'énergie cinétique de rotation, qui tend à l'allonger, et la tension interfaciale, qui tend à minimiser sa surface. A grande vitesse (2000 à 6000 tours par minute), la goutte devient cylindrique [109].

Dans cette limite, la tension interfaciale γ est reliée au diamètre d du cylindre par :

$$\gamma = \frac{d^3 \Delta \rho \omega^2}{32}$$

où $\Delta \rho$ est la différence de densité entre les deux liquides et ω la vitesse de rotation.

rotation.

- Méthode de la goutte pendante

Une goutte de liquide est formée à l'extrémité d'une aiguille. La forme de cette goutte est déterminée par la compétition entre les forces de pesanteur et les forces capillaires. Le contour de la goutte en tout point M d'ordonnée y (figure 1.28) est décrit par l'équation de Laplace :

$$\gamma \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right) = \Delta \rho g (y - h) + \frac{2\gamma}{b}$$

h et b sont respectivement l'ordonnée et le rayon

de courbure au sommet de la goutte, R_1 et R_2 sont les deux rayons de courbure principaux au point considéré et $\Delta \rho$ est la différence de densité entre les deux liquides. Il est donc possible, en déterminant le profil de la goutte à l'équilibre (par numérisation d'image), de calculer la valeur de la tension interfaciale γ . Cette mesure est d'autant plus précise que la goutte formée est volumineuse.

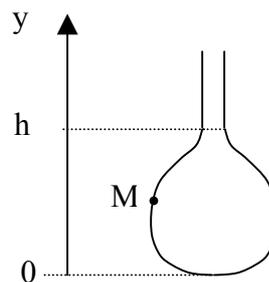


Figure 1.28: Profil d'une goutte

Références bibliographiques

- [1] P.C. Hiemenz, R. Rajagopalan, Principles of colloid and surfaces chemistry, third edition, M. Dekker, N.Y. (1997)
- [2] D.F. Evans, H. Wennerström, The colloidal domain where physics, chemistry and biology meet, second edition, Wiley (1999)
- [3] A.W. Adamson, « Physical chemistry of surfaces », 5th edition, Wiley Interscience (1990)
- [4] J.W. Gibbs, « The collected works of J.W. Gibbs », Longmans, Green, NY, **1**, 219 (1931)
- [5] I.B. Ivanov (Ed.), D.S. Dimitrov, Thin liquid films, chapter 7, M. Dekker, NY (1988)
- [6] B.V. Derjaguin, M. Kussakov, Acta Physicochem, USSR, **10**, 25 (1939)
- [7] C. Tanford, « the hydrophobic effect », Wiley, NY (1976)
- [8] J. Israelachvili, Intermolecular & Surface Forces, academic press, London (1991)
- [9] W. Helfrich, Z. Naturforsch **28c**, 693 (1973)
- [10] W.D. Bancroft, J. Phys. Chem. **17**, 501 (1913)
- [11] A.J. De Vries, Recl. Trav. Chim. Pays-Bas **77**, 383 (1958)
- [12] V. Schmitt, S. Arditty, F. Leal-Calderon, Emulsions : Structure, Stability and Interactions, Ch. 17, Elsevier (2004)
- [13] A.S. Kabalnov, H. Wennerström, Langmuir **12**, 276 (1996)
- [14] W.C. Griffin, J. Soc. Cosmetic. Chem. **1**, 311 (1949)
- [15] J.T. Davies, E.K. Rideal, Interfacial Phenomena, Academic Press, N.Y. (1961)
- [16] B.P. Binks, Current Opinion in Colloid and Interface Science **7**, 21 (2002)
- [17] J.S. Rowlinson, B. Widom, Molecular theory of capillarity, Oxford Science Publications, Oxford (1984)
- [18] R. Aveyard, J.H. Clint, D. Nees, V. Paunov, Colloids Surf. A **146**, 95 (1999)
- [19] A. Marmur, Colloids Surf. A **136**, 81 (1998)
- [20] Y. Gu, Colloids Surf. A **181**, 215 (2001)
- [21] J. Mingins, A. Scheludko, J. Chem. Soc. Faraday Trans. I **75**, 1 (1979)
- [22] R. Aveyard, B.D. Beake, J.H. Clint, J. Chem. Soc. Faraday Trans. **92**, 4271 (1996)
- [23] R. Aveyard, J.H. Clint, J. Chem. Soc. Faraday Trans. **92**, 85 (1996)
- [24] R. Aveyard, B.P. Binks, J.H. Clint, Advances in Colloid and Interface Science **100-102**, 503 (2003)

- [25] A.E. Gonzalez, F. Martinez-Lopez, A. Moncho-Jorda, R. Hidalgo-Alvarez, J. Colloid Interface Sci. **246**, 227 (2002)
- [26] A. Moncho-Jorda, F. Martinez-Lopez, R. Hidalgo-Alvarez, Physica A **282**, 50 (2000)
- [27] B.P. Binks, J.H. Clint, A.K.F. Dyab, P.D.I. Fletcher, M. Kirkland, C.P. Whitby, Langmuir **19**, 8888 (2003)
- [28] W.B. Russel, D.A. Saville, W.R. Schowalter, Colloidal Dispersions, Cambridge University press, NY (1991)
- [29] B.V. Derjaguin, L. Landau, Acta Physicochim. URSS. **14**, 633 (1941)
- [30] E.J.W Verwey, J.T.G. Overbeek, Theory of Stability of Lyophobic Colloids, Elsevier, Amsterdam (1948)
- [31] M. Nikolaidis, Diplomarbeit, Technische Universität München (2001)
- [32] P. Pieranski, Physical Review Letters **45**, 569 (1980)
- [33] A.J. Hurd, Journal de Physique A. **18**, L1055 (1985)
- [34] R. Aveyard, B.P. Binks, J.H. Clint, P.D.I. Fletcher, T.S. Horozov, B. Neumann, V.N. Paunov, J. Annesley, S.W. Botchway, D. Nees, A.W. Parker, A.D. Ward, A.N. Burgess, Physical Review Letters **88**, 246102 (2002)
- [35] P.A. Kralchevsky, K. Nagayama, Adv. Coll. Int. Sci. **85**, 145 (2000)
- [36] P.A. Kralchevsky, N.D. Denkov Curr. Op. in Colloid & Int. Sci. **6**, 383 (2001)
- [37] D. Stamou, C. Duschl, D. Johannsmann, Phys. Rev. E **62**, 5263 (2000)
- [38] E.J. Stancik, M.J.O. Widenbrant, A.T. Laschitsch, J. Vermant, G.G. Fuller, Langmuir **18**, 4372 (2002)
- [39] E.J. Stancik, G.T. Gavranovic, M.J.O. Widenbrant, A.T. Laschitsch, J. Vermant, G.G. Fuller, Faraday Discuss. **123**, 145 (2003)
- [40] B. Stuke, Chem.-Ing.-Tech. **33**, 173 (1961)
- [41] M. van den Tempel, J. Non-Newt. Fluid Mech. **2**, 205 (1977)
- [42] L.E. Scriven, Chem. Eng. Sci. **12**, 98 (1960)
- [43] F.C. Goodrich, J. Phys. Chem. **66**, 1858 (1962)
- [44] K.J. Mysels, J. Phys. Chem. **66**, 1862 (1962)
- [45] R.S. Hansen, J.A. Mann, J. Appl. Phys. **35**, 152 (1964)
- [46] V.G. Levich, Acta Physicochem. **14**, 307 (1941)
- [47] V.G. Levich, Physicochemical Hydrodynamics, Prentice-Hall, Englewood Cliffs, N.J. (1962)
- [48] M. van den Tempel, R.P. van de Riet, J. Chem. Phys. **42**, 2769 (1965)
- [49] R. Dorrestein, Koninkl. Ned. Acad. Wetenschap. Proc. **B54**, 260 (1951)

- [50] E.H. Lucassen-Reynders, J. Lucassen, *Advan. Colloid Interfac. Sci.* **2**, 347 (1969)
- [51] R.S. Hansen, J. Ahmad, *Progr. Surface Memb. Sci.* **4**, 1 (1971)
- [52] C. Marangoni, *Nuovo Cimento, Ser. 2*, **5/6**, 239 (1872)
- [53] J.A.F. Plateau, *Phil. Mag., Ser. 4*, **38**, 445 (1869)
- [54] Lord Rayleigh, *Proc. Roy. Soc., Ser. A*, **48**, 127 (1890)
- [55] N.F. Djabbarah, D.T. Wasan, *Chem. Eng. Sci.* **37**, 175 (1982)
- [56] S. Whitaker, *Ind. Eng. Chem. Fundam.* **5**, 379 (1966)
- [57] J.C. Berg, *Recent Developments in Separation Science*, vol. 2, CRC Press, Cleveland (1972)
- [58] F.C. Goodrich, L.H. Allen, A. Poskanzer, *J. Colloid Interfac. Sci.* **52**, 201 (1975)
- [59] V. Mohan, B.K. Malvija, D.T. Wasan, *Can. J. Chem. Eng.* **54**, 515 (1976)
- [60] H.C. Maru, *The interfacial viscoelastic properties from longitudinal wave measurements*, Ph.D. Thesis, Illinois Institute of Technology (1975)
- [61] D. Langevin, *Thèse d'état*, Paris
- [62] C. Stenvot, D. Langevin, *Langmuir* **4**, 1179 (1988)
- [63] C. Lemaire, D. Langevin, *Langmuir* **65**, 101 (1992)
- [64] C.F. Brooks, G.G. Fuller, C.W. Franck, C.R. Robertson, *Langmuir* **15**, 2450 (1999)
- [65] F. van Voorst Vader, T.F. Erkens, M. van den Tempel, *Trans. Faraday Soc.* **60**, 1170 (1964)
- [66] E.H. Lucassen-Reynders (Ed.), *Anionic Surfactant : Physical Chemistry of Surfactant Action*, M. Dekker, NY (1981)
- [67] E. Dickinson, S.E. Rolfe, D.G. Dalgleish, *Int. J. Biol. Macromol.* **12**, 189 (1990)
- [68] D.E. Graham, M.C. Phillips, *J. Colloid Interface Sci.* **76**, 417 (1980)
- [69] J. Benjamins, A. Cagna, E.H. Lucassen-Reynders, *Colloids and Surfaces A* **114**, 245 (1996)
- [70] K. Miyano, M. Veyssié, *Phys. Rev. Lett.* **52**, 1318 (1984)
- [71] C.F. Brooks, J. Thiele, C.W. Franck, D.F. O'Brien, W. Knoll, G.G. Fuller, C.R. Robertson, *Langmuir* **18**, 2166 (2002)
- [72] W. Ramsden, *Proc. R. Soc.* **72**, 156 (1903)
- [73] S.U. Pickering, *J. Chem. Soc.* **91**, 2001 (1907)
- [74] P. Finkle, H.D. Draper, J.H. Hildebrand, *J. Am. Chem. Soc.* **45**, 2780 (1923)
- [75] J.H. Schulman, J. Leja, *Trans. Far. Soc.* **50**, 598 (1954)
- [76] B.P. Binks, S.O. Lumsdon, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2**, 2959 (2000)
- [77] B.P. Binks, S.O. Lumsdon, *Langmuir* **16**, 2539 (2000)

- [78] B.P. Binks, S.O. Lumsdon, *Langmuir* **16**, 3748 (2000)
- [79] B.P. Binks, S.O. Lumsdon, *Langmuir* **16**, 8622 (2000)
- [80] N.P. Ashby, B.P. Binks, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2**, 5640 (2000)
- [81] B.P. Binks, S.O. Lumsdon, *Langmuir* **17**, 4540 (2001)
- [82] B.P. Binks, J.H. Clint, *Langmuir* **18**, 1270 (2002)
- [83] B.P. Binks, S.O. Lumsdon, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **1**, 3007 (1999)
- [84] E.H. Lucassen-Reynders, M. Van den Tempel, *J. Phys. Chem.* **67**, 731 (1963)
- [85] N. Yan, J.H. Masliyah, *Colloid Surf. A* **96**, 229 (1995)
- [86] S. Abend, N. Bonnke, U. Gutschner, G. Lagaly, *Colloid Polym. Sci.* **276**, 730 (1998)
- [87] G. Lagaly, M. Reese, S. Abend, *Appl. Clay Sci.* **14**, 83 (1999)
- [88] D.E. Tambe, M.M. Sharma, *Adv. Colloid Interface Sci.* **52**, 1 (1994)
- [89] Z. Zhai, S. Efrima, *J. Phys. Chem.* **100**, 11019 (1996)
- [90] B.R. Midmore, *Colloids Surf. A* **132**, 257 (1998)
- [91] B.R. Midmore, *J. Colloid Interface Sci.* **213**, 352 (1999)
- [92] J.-L. Salager, *Encyclopedia of Emulsion Technology*, vol. 3, p. 79, P. Becher (Ed.), M. Dekker, N.Y. (1988)
- [93] G. Kolbe, *Das Komplechemische Verhalten der Kieselsäure*, Dissertation, Jena (1956)
- [94] W. Stöber, A. Fink, E. Bohn, *J. Colloid Interface Sci.* **26**, 62 (1968)
- [95] A. Van Blaaderen, J. Van Geest, A. Vrij, *J. Colloid Interface Sci.* **154**, 481 (1992)
- [96] T. Matsoukas, E. Gulari, *J. Colloid Interface Sci.* **124**, 252 (1988)
- [97] T. Matsoukas, E. Gulari, *J. Colloid Interface Sci.* **132**, 13 (1989)
- [98] G.H. Bogush, C.F. Zukoski, *J. Colloid Interface Sci.* **142**, 19 (1991)
- [99] G.H. Bogush, C.F. Zukoski, *J. Colloid Interface Sci.* **142**, 1 (1991)
- [100] C.G. Tan, B.D. Bowen, N. Epstein, *J. Colloid Interface Sci.* **118**, 290 (1987)
- [101] R. Lindberg, G. Sundholm, B. Pettersen, J. Sjöblom, S.E. Friberg, *Colloid Surfaces A* **123-124**, 549 (1997)
- [102] A.K. van Helden, J.W. Jansen, A. Vrij, *J. Colloid Interface Sci.* **81**, 354 (1981)
- [103] S. Reculosa, thèse de l'Université Bordeaux I, Ch. 1 (2004)
- [104] S.L. Westcott, S.J. Oldenburg, T.R. Lee, N.J. Halas, *Langmuir* **14**, 5396 (1998)
- [105] S. Arditty, C.P. Whitby, B.P. Binks, V. Schmitt, F. Leal-Calderon, *Eur. Phys. J. E* **11**, 273 (2003)
- [106] *Bulletin Technique Pigments*, n°11, Principes fondamentaux de l'Aérosil®, Degussa AG, Frankfurt/Main
- [107] S. Torza, *Rev. Sci. Instrum.* **46**, 778 (1975)

- [108] J.L. Cayas, R.S. Schechter, W. Wade, « adsorption at interface », K. Mittal, Symposium ACS, serie 8, Washington D.C. (1975)
- [109] B. Vonnegut, Rev. Sci. Instrum. **13**, 6 (1942)

Chapitre 2

Fabrication des émulsions et coalescence limitée

Dans une émulsion de Pickering, la barrière qui s'oppose à la coalescence est constituée par la couche de particules colloïdales irréversiblement ancrées à la surface des gouttes. En supposant que les particules forment une monocouche avec un angle de contact de 90° , il est possible de déterminer la masse minimale de particules de diamètre d_p nécessaire pour stabiliser une émulsion de diamètre moyen D :

$$m_{pa} = \frac{4C\rho_p d_p V_d}{D}$$

où V_d est le volume de phase dispersée et ρ_p la masse volumique des particules. C représente la compacité minimale de la monocouche de particules pour que l'émulsion soit stable. Les valeurs caractéristiques des différents paramètres permettent d'évaluer la quantité de particules nécessaire pour obtenir une émulsion de Pickering constituée de gouttes de diamètre $D=10\mu\text{m}$:

$$\rho_p = 2,1 \text{ g.cm}^{-3}$$

$$d_p = 25 \text{ nm}$$

$$0,5 < C < 0,9$$

soit pour un volume $V_d = 10 \text{ cm}^3$ de phase dispersée, $105 \text{ mg} < m_{pa} < 190 \text{ mg}$.

Si la fabrication d'une émulsion s'effectue en présence d'une masse m_p proche de m_{pa} , deux cas de figure sont à considérer :

- i. L'écoulement appliqué à l'échantillon fragmente les gouttes en une taille moyenne très inférieure à D . La quantité d'interface huile/eau est alors plus élevée que la surface susceptible d'être couverte par les particules colloïdales. Il existe donc initialement une fraction de surface « vierge » c'est-à-dire non protégée par les particules. Ainsi, après l'arrêt de l'agitation, les gouttes vont coalescer et la quantité totale d'interface va diminuer. L'adsorption des particules solides étant irréversible, la coalescence s'arrêtera lorsque les gouttes auront atteint un diamètre égal à D (ou supérieur à D si les particules ne forment pas une monocouche ou ne sont pas toutes adsorbées) et seront entièrement couvertes. Ce phénomène de « coalescence partielle » ou « coalescence limitée » a été décrit pour la première fois par Wiley [1] en 1954 et sera détaillé dans la suite de ce chapitre.
- ii. L'agitation est faible et engendre des gouttes de taille moyenne supérieure à D . Les surfaces sont alors saturées et les gouttes ne coalescent pas. Les émulsions produites sont stables et la distribution granulométrique dépend des

conditions de fragmentation (homogénéité du cisaillement, viscosité des phases dispersée et continue) ainsi que des propriétés d'adsorption des particules sur l'interface. Ce cas de figure ne sera pas traité dans ce manuscrit. Il se peut cependant que les surfaces ne soient pas entièrement saturées, notamment si l'adsorption des particules n'est pas totale, ou si elle s'effectue sous la forme d'agrégats tridimensionnels. Dans ce cas, il existe également de la surface « vierge » au départ et le phénomène de coalescence limitée (voir i.) se produit.

Dans ce chapitre, nous allons décrire le mécanisme de coalescence limitée qui a lieu après l'arrêt de l'agitation lorsque la masse de particules introduite n'est pas suffisante pour recouvrir toute la surface créée. De façon surprenante, ce phénomène engendre des distributions de taille très resserrées si bien qu'il devient possible de suivre l'évolution cinétique d'une émulsion soumise à la coalescence dans des conditions optimales. De plus, la coalescence limitée permet de produire des matériaux calibrés qui sont des modèles pour l'étude des propriétés physiques des émulsions de Pickering.

I. PARTICULES UTILISEES ET METHODE DE PREPARATION DES EMULSIONS

Pour illustrer la généralité de nos conclusions, nous avons choisi d'étudier deux émulsions de natures différentes :

- Des émulsions directes (H/E) constituées de gouttes d'huile PDMS (polydiméthylsiloxane) de viscosité 350 cP (Rhodorsil 47V350) ou 100 cP (Fluka DC200) dispersées dans l'eau millipore. Les particules colloïdales utilisées pour stabiliser ces émulsions sont des silices monodisperses partiellement hydrophobées suivant le mode opératoire détaillé au chapitre 1, paragraphe IV.1.3 (particules notées S1). Afin d'observer l'état des particules colloïdales sur l'interface, nous avons également utilisé des particules de diamètre plus important (d'un diamètre de 60nm, 100nm et 1 μ m) synthétisées et hydrophobées selon le même protocole (particules S3). Avant d'agiter, les particules sont toujours agrégées dans la phase aqueuse.

- Des émulsions inverses (E/H) constituées de gouttes d'eau millipore dispersées dans de l'huile PDMS de viscosité 10 cP (Fluka DC200). Ces émulsions sont stabilisées par des particules commerciales de silice partiellement hydrophobées par traitement au dichlorodiméthylsilane (Aerosil® R972). Les particules ont un diamètre primaire d_p de 16nm et forment des agrégats dans la phase huileuse. Les caractéristiques sont détaillées au chapitre 1, paragraphe IV.1.3 (particules S2).

L'agitation est imposée au mélange huile-eau-particules par un homogénéisateur haute pression, ou bien par un ultra-turrax, ou encore par simple agitation manuelle. L'influence du type d'agitation sur les caractéristiques des émulsions formées sera examinée au paragraphe VII.

II. PHENOMENOLOGIE GENERALE

Pour illustrer le phénomène de coalescence limitée, nous présentons dans un premier temps l'évolution d'un système constitué de gouttes visibles à l'œil nu. La préparation s'effectue selon le protocole suivant : une émulsion à fraction massique de phase dispersée $\phi=0,5$ est préparée par simple agitation manuelle du mélange phase dispersée / phase continue contenant les particules. Lorsque l'agitation manuelle est interrompue, les gouttes coalescent et deviennent observables à l'œil nu. Le cisaillement produit par agitation manuelle est faible, mais suffisant pour fragmenter la phase dispersée dans la phase continue. La taille initiale des gouttes ainsi formées est de l'ordre de quelques dixièmes de millimètres. Nous avons ensuite augmenté la fraction massique de phase dispersée par ajouts progressifs suivis d'agitations manuelles jusqu'à atteindre des valeurs de ϕ proches de 0,9. L'addition de la phase dispersée en une seule fois est à éviter car elle peut provoquer l'inversion soudaine de l'émulsion. Une fois l'émulsion obtenue (à fraction volumique fixée), une nouvelle agitation manuelle permet de fragmenter à nouveau les gouttes et donc de créer des surfaces « vierges ». Le phénomène de coalescence limitée se déclenche à nouveau et la taille finale des gouttes obtenues est la même que précédemment. Nous avons pu filmer l'évolution de ces émulsions (directes et inverses) juste après interruption du cisaillement à l'aide d'une caméra CCD (COHU High Performance CCD).

L'évolution temporelle caractéristique d'un échantillon est présentée sur la figure 2.1. La taille moyenne des gouttes croît d'abord très rapidement avant de saturer autour d'une valeur limite qui dépend de la quantité de particules colloïdales introduite. On peut notamment observer sur la figure 2.2 la taille moyenne finale des gouttes pour des émulsions directes contenant des quantités de particules colloïdales S1 variables. Il apparaît clairement que la taille finale est d'autant plus faible que la masse de particules introduite est grande.

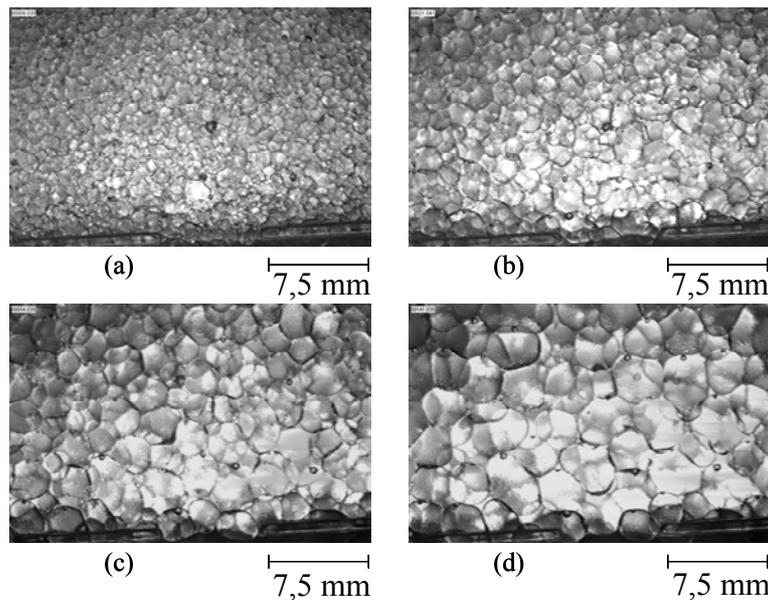


Figure 2.1: Images d'une émulsion directe contenant 45 g d'huile PDMS de viscosité 100 cP, 5 g d'eau et 24,4 mg de particules S1 à différents instants après l'arrêt de l'agitation ($\phi = 0,9$). (a) 9s, (b) 21s, (c) 54s, (d) 141s.

On remarque sur les figures 2.1 et 2.2 que les distributions de tailles sont très resserrées, et ce durant tout le processus de croissance par coalescence limitée. Ce résultat semble *a priori* surprenant, la destruction d'une émulsion par coalescence étant en général un phénomène catastrophique et inhomogène au cours duquel un nombre limité de gouttes de gros diamètre croît plus rapidement que la moyenne. L'origine de cette « monodispersité » sera discutée dans le paragraphe VI.

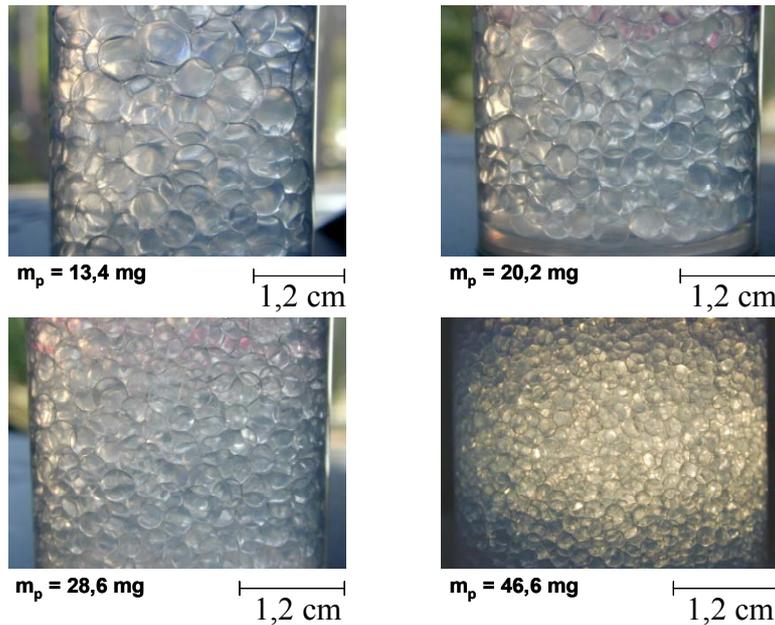


Figure 2.2: Images d'émulsions directes contenant 40 g d'huile PDMS de viscosité 350 cP, 10 g d'eau et différentes masses m_p de particules S1 longtemps après l'arrêt de l'agitation ($\phi = 0,8$).

III. EVOLUTION CINETIQUE DU DIAMETRE DES GOUTTES (MACROSCOPIQUES)

En mesurant le diamètre moyen des gouttes à intervalles de temps réguliers, nous avons pu reconstituer l'évolution cinétique du diamètre moyen en surface $\overline{D_{3,2}}$ défini par :

$$\overline{D_{3,2}} = \frac{\sum_i N_i D_i^3}{\sum_i N_i D_i^2} \quad (1)$$

où N_i est le nombre de gouttes de diamètre D_i . L'incertitude dans la mesure du diamètre des gouttes est de $\pm 0,1$ mm. Chaque valeur moyenne de $\overline{D_{3,2}}$ repose sur une statistique d'environ 100 gouttes. Les figures 2.3 et 2.4 correspondent à des émulsions directes et inverses respectivement. Les courbes confirment l'évolution qualitative décrite précédemment : la croissance des gouttes est très rapide dans les premiers instants, puis le diamètre moyen tend

vers une valeur asymptotique aux temps longs. L'influence de la masse de particules colloïdales introduite sur la valeur limite du diamètre des gouttes est aussi mise en évidence.

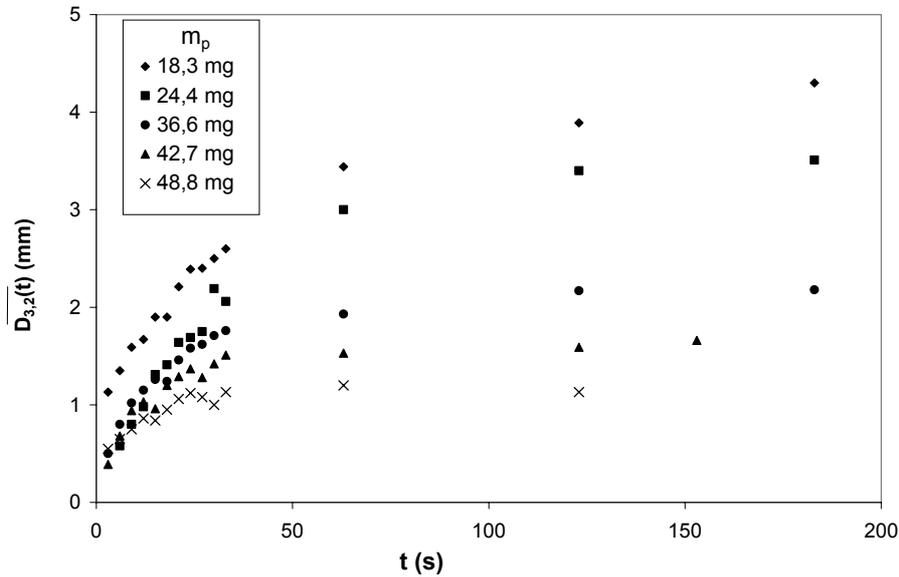


Figure 2.3: Evolution cinétique du diamètre moyen en surface d'émulsions H/E contenant une fraction massique de 0,9 d'huile PDMS de viscosité 100 cP et différentes masses m_p de particules S1.

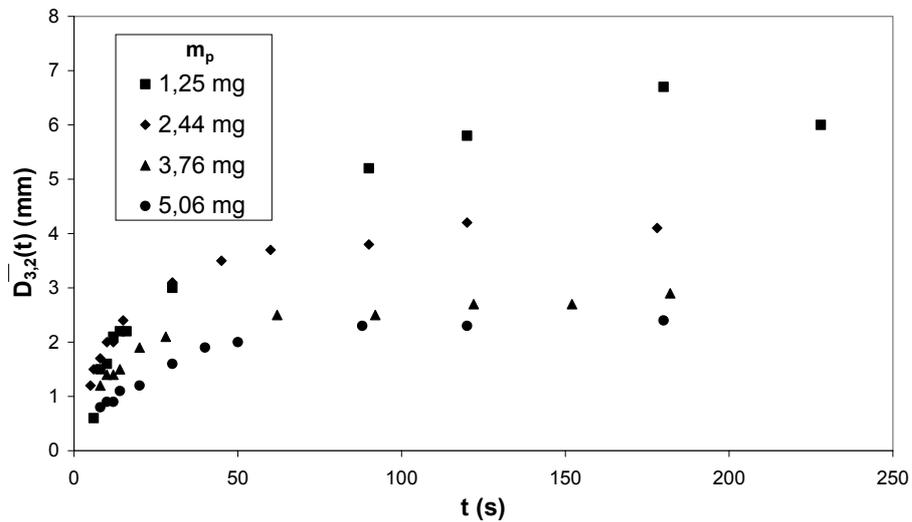


Figure 2.4: Evolution cinétique du diamètre moyen en surface d'émulsions E/H contenant une fraction massique de 0,75 d'eau dans de l'huile PDMS de viscosité 10 cP et différentes masses m_p de particules S2.

Il est également possible de calculer, à partir du diamètre moyen, le nombre total de gouttes $N(t)$ à chaque instant par la relation :

$$N(t) = \frac{6V_d}{\pi(\overline{D_{3,2}}(t))^3} \quad (2)$$

où V_d est le volume de phase dispersée, constant durant l'expérience. Nous pouvons alors définir $\overline{D_f}$ et N_f comme le diamètre moyen en surface et le nombre de gouttes aux temps longs. Compte-tenu de la conservation du volume de phase dispersée, on obtient :

$$\frac{N_f}{N(t)} = \left(\frac{\overline{D_{3,2}}(t)}{\overline{D_f}} \right)^3 \quad (3)$$

L'adsorption des particules sur l'interface étant totale et irréversible, on peut exprimer à chaque instant le taux de couverture $\tau(t)$ de la surface des gouttes par les particules comme le rapport de la surface des gouttes aux temps longs, S_f , à la surface des gouttes à l'instant t , $S(t)$:

$$\tau(t) = \frac{S_f}{S(t)} = \frac{N_f (\overline{D_f})^2}{N(t) (\overline{D_{3,2}}(t))^2} \quad (4)$$

En combinant cette expression avec la conservation du volume de phase dispersée, on obtient : $\tau(t) = \frac{\overline{D_{3,2}}(t)}{\overline{D_f}}$.

On définit également la surface spécifique couverte par les particules, $s(t)$, comme le rapport de la surface totale des gouttes à l'instant t , $S(t)$, à la masse de particules colloïdales introduite, m_p :

$$s(t) = \frac{S(t)}{m_p} = \frac{S_f}{\tau(t)}, \quad (5)$$

s_f étant la limite asymptotique de $s(t)$ aux temps longs. En supposant que la coalescence cesse lorsqu'un taux de couverture seuil est atteint ($\tau=1$), l'état d'adsorption final des particules est indépendant de la masse m_p et est caractérisé seulement par s_f . Le diamètre moyen en surface des gouttes est quant à lui déterminé par la masse de particules introduite m_p et par le taux de couverture τ suivant la relation :

$$\frac{1}{\overline{D_{3,2}}(t)} = \frac{s(t)m_p}{6V_d} = \frac{s_f}{6V_d \tau(t)} m_p \quad (6)$$

En d'autres termes, le diamètre moyen des gouttes est à chaque instant proportionnel au taux de couverture instantané $\tau(t)$ et inversement proportionnel à la masse totale de particules m_p . Une relation similaire entre le diamètre final \overline{D}_f et la masse de particules a été proposée par Wiley [1] en s'appuyant sur l'hypothèse que les particules forment une monocouche en empilement hexagonal compact à l'interface eau-huile. La relation (6) peut être considérée comme la généralisation de l'expression établie par Wiley, sans émettre d'hypothèse quant à l'arrangement des particules colloïdales à l'interface. Sur la figure 2.5 sont retracées les données de la figure 2.3 dans le système de coordonnées $(1/\overline{D}_{3,2}(t), m_p)$. Chaque série correspond à une valeur différente de τ .

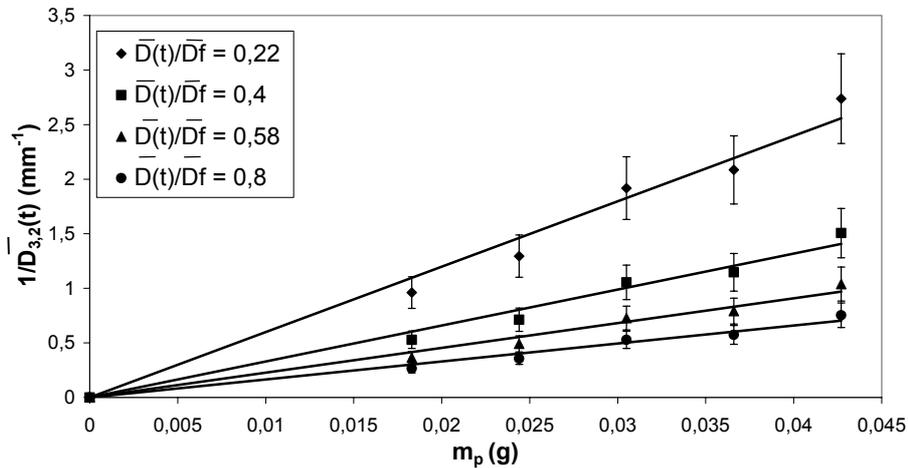


Figure 2.5: Evolution de $1/\overline{D}_{3,2}(t)$ en fonction de la masse m_p de particules S1 pour différentes valeurs du taux de couverture τ (indiquées sur le graphique) pour des émulsions directes contenant une fraction massique $\phi=0,9$ d'huile PDMS de viscosité 100 cP.

La linéarité des courbes est en accord avec l'équation (6) et confirme l'hypothèse d'adsorption irréversible des particules. De plus, à partir des pentes et des valeurs de τ correspondantes, on obtient une seule et unique valeur du paramètre $s_f = 3,1 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ pour ces émulsions directes. De manière analogue, les émulsions inverses d'eau dans l'huile de PDMS de viscosité 10 cP ($\phi=0,75$) stabilisées par les particules S2 (diamètre 16nm) donnent $s_f = 4,9 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$. Pour comparaison, une monocouche de particules sphériques de 25nm de diamètre en empilement hexagonal compact (compacité $\approx 0,9$) et formant un angle de contact de 90° avec l'interface donne une valeur de s_f dix fois plus élevée ($s_{f \text{ monocouche}} = 32 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$). Il faut donc

admettre que l'arrangement des particules dans ces émulsions diffère de la monocouche hexagonale compacte. Compte-tenu de l'état d'agrégation des particules dans la phase continue avant émulsification, il est probable que ce soient des agrégats de particules et non les particules primaires qui stabilisent l'interface. En effet, l'agitation manuelle est certainement insuffisante pour défaire les agrégats de sorte que ceux-ci s'adsorbent à la surface des gouttes via quelques points d'ancrage, la majeure partie de l'agrégat restant immergée dans la phase continue.

Afin de vérifier cette hypothèse, nous avons préparé une émulsion directe d'huile polymérisable stabilisée par les particules S1 de taille macroscopique, suivant le même processus de coalescence limitée (agitation manuelle). Une fois l'huile polymérisée, nous pouvons isoler une goutte et l'observer en microscopie électronique à balayage (figure 2.6). Sur ces clichés, les taches blanches correspondent à des amas de particules qui protubèrent au-dessus de la surface. Le fond sombre présente une texture granuleuse caractéristique des amas. On note aussi la présence de lacunes dans la couche adsorbée. La taille caractéristique de ces agrégats est de plusieurs centaines de nanomètres, tandis que les particules primaires ont un diamètre de 25nm. Pour comparaison, une monocouche de particules sphériques de 250nm de diamètre en empilement hexagonal compact et formant un angle de contact de 90° avec l'interface donnerait une valeur de s_f de $3,1 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$.

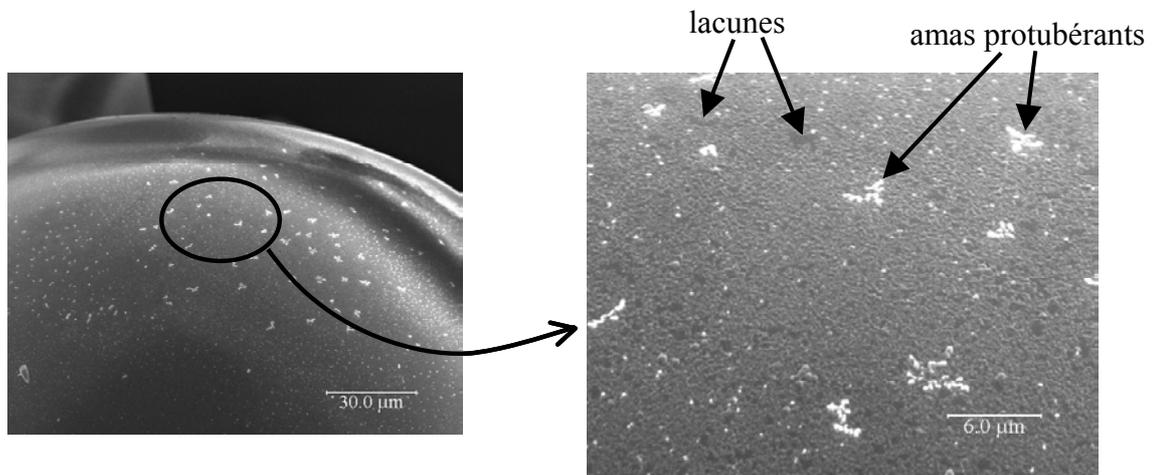


Figure 2.6: Cliché de microscopie électronique à balayage effectué sur une goutte d'huile polymérisable stabilisée par des particules colloïdales S1.

IV. MESURES DE FREQUENCES DE COALESCENCE

La cinétique du processus de coalescence peut être caractérisée par une fréquence ω qui décrit le nombre d'événements de coalescence par unité de surface des gouttes et par unité de temps [2]. ω quantifie donc la stabilité cinétique des films. En général, l'évolution très chaotique et polydisperse de la distribution de tailles compromet le comptage du nombre d'événements de coalescence et empêche la détermination précise de ω . Dans le cas présent, les émulsions restent calibrées tout au long du processus, de sorte qu'il est possible de mesurer les fréquences ω avec une bonne précision. L'équation (2) relie à chaque instant le nombre de gouttes $N(t)$ et leur diamètre moyen $\overline{D_{3,2}}$. La variation $\Delta N = N(t + \Delta t) - N(t)$ donne exactement le nombre d'événements de coalescence puisque chaque événement réduit le nombre de gouttes d'une unité. En effectuant une dérivation numérique des courbes $N(t)$ expérimentales, on obtient donc la fréquence de coalescence caractéristique, $\omega(t)$, définie par :

$$\omega(t) = -\frac{1}{S(t)} \frac{dN(t)}{dt} = -\frac{1}{N(t)\pi(\overline{D_{3,2}}(t))^2} \frac{dN(t)}{dt} \quad (7)$$

L'évolution de ω en fonction de τ est représentée sur les figures 2.7 et 2.8 pour des émulsions directes et inverses respectivement et pour différentes masses de particules m_p .

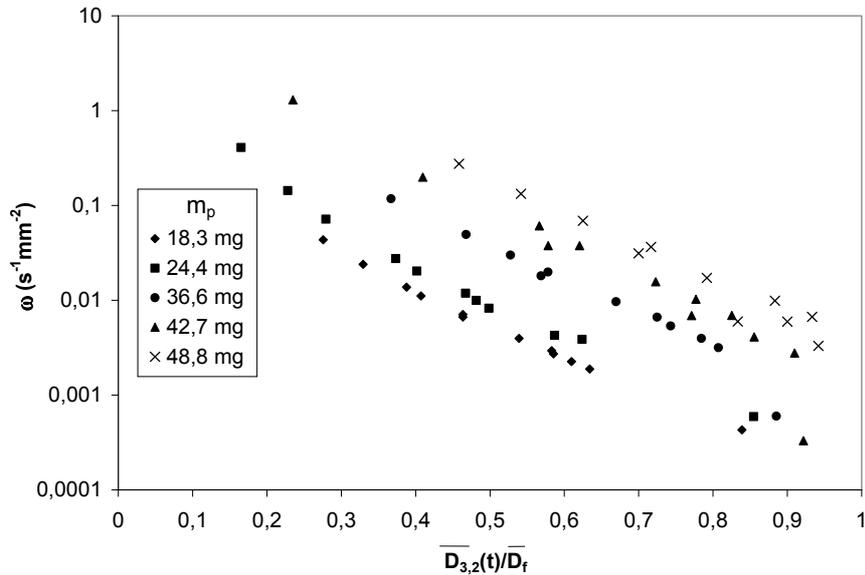


Figure 2.7: Variation de la fréquence de coalescence ω en fonction de τ pour des émulsions directes contenant une fraction massique $\phi=0,9$ d'huile PDMS de viscosité 100 cP et différentes masses m_p de particules S1.

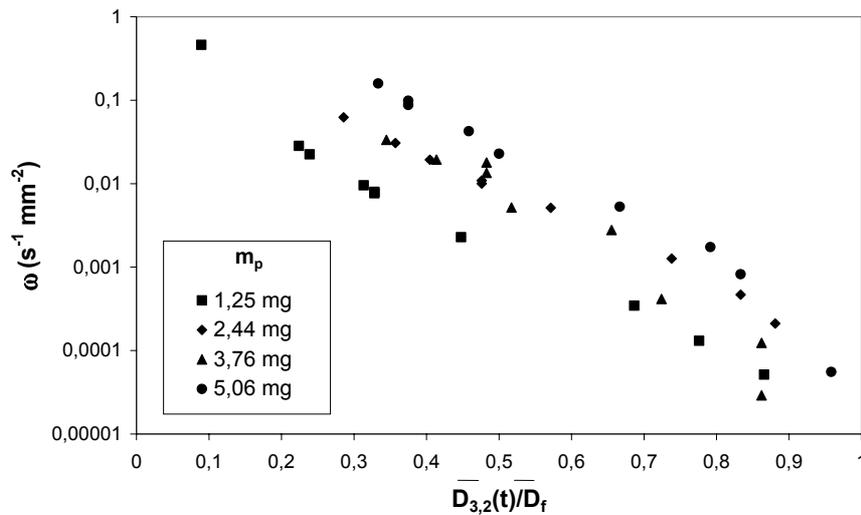


Figure 2.8: Variation de la fréquence de coalescence ω en fonction de τ pour des émulsions inverses contenant une fraction massique $\phi=0,75$ d'eau dans de l'huile PDMS de viscosité 10 cP et différentes masses m_p de particules S2.

On observe une forte décroissance de ω lorsque τ augmente. Cette variation suggère à nouveau que l'adsorption des particules sur l'interface est irréversible et que la probabilité de coalescence diminue au fur et à mesure que la recombinaison des gouttes fait croître le taux de couverture. Lorsque τ tend vers 1, nous n'observons plus d'évolution du système, et ω atteint des valeurs faibles mais non nulles, la stabilité de l'émulsion n'étant que d'ordre cinétique. Ainsi, sur les figures 2.7 et 2.8, l'incertitude sur les valeurs de ω reportées pour $\tau > 0,9$ est importante car ces mesures correspondent à de faibles variations du diamètre moyen de l'émulsion.

Nous avons représenté sur la figure 2.9 la variation de ω en fonction de $\overline{D_{3,2}}(t)$ à taux de couverture constant ($\tau = 0,2$ et $\tau = 0,8$). Cette courbe met nettement en évidence une dépendance de la fréquence de coalescence vis à vis du diamètre des gouttes : à taux de couverture constant ω décroît lorsque $\overline{D_{3,2}}(t)$ augmente. La même évolution est observée avec les émulsions inverses (figure 2.10). Ainsi, le changement du taux de couverture n'explique pas à lui seul l'évolution de ω au cours du processus. Cette évolution de ω avec $\overline{D_{3,2}}$ est intéressante car elle peut éventuellement nous éclairer sur le mécanisme mis en jeu lors d'un événement de coalescence.

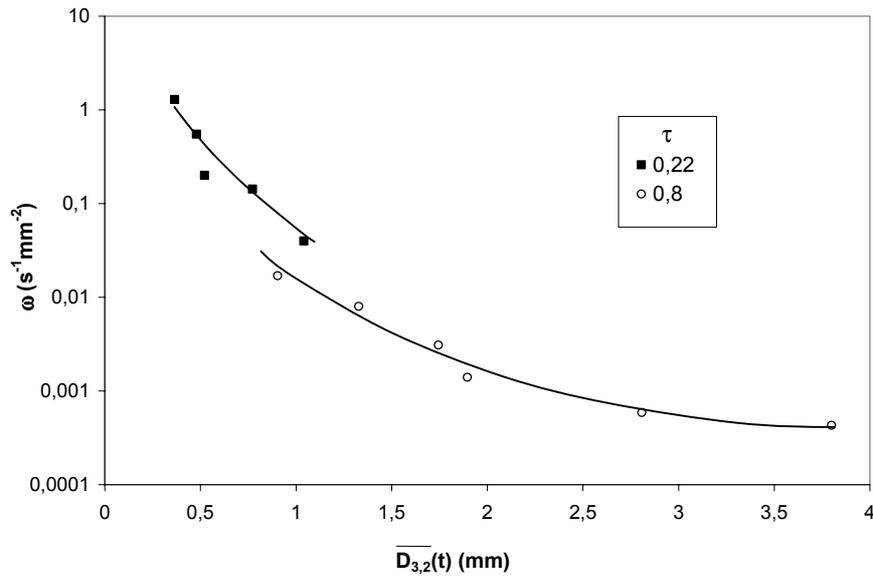


Figure 2.9: Variation de la fréquence de coalescence ω en fonction de $\overline{D}_{3,2}(t)$ à des taux de couverture constants τ , pour des émulsions directes contenant une fraction massique de 0,9 d'huile PDMS de viscosité 100 cP.

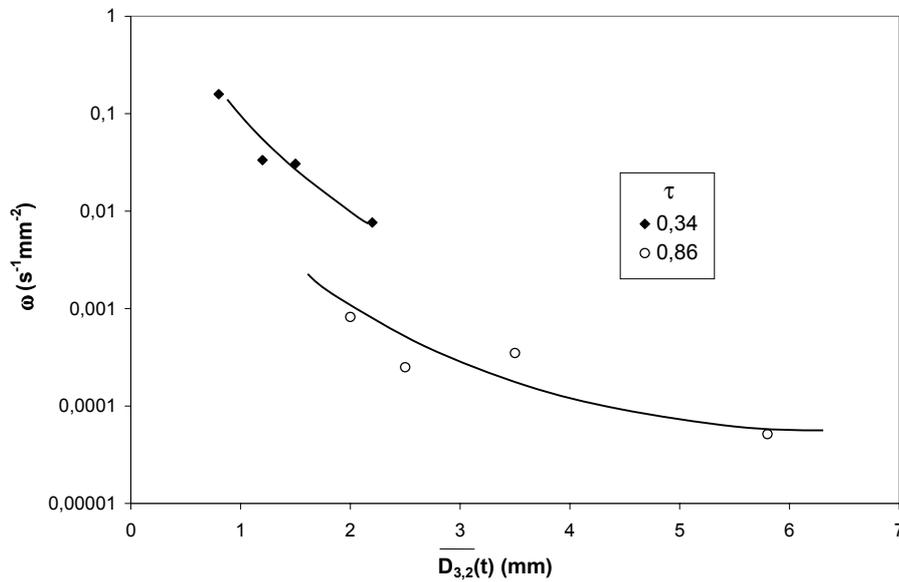


Figure 2.10: Variation de la fréquence de coalescence ω en fonction de $\overline{D}_{3,2}(t)$ à des taux de couverture constants τ , pour des émulsions inverses contenant une fraction massique $\phi=0,75$ d'eau dans l'huile de PDMS de viscosité 10 cP.

V. MODELE CINETIQUE DU PROCESSUS DE COALESCENCE LIMITEE

La cinétique d'un événement de coalescence peut être gouvernée par de nombreux mécanismes, chacun mettant en jeu des temps caractéristiques différents, mais dépendant tous du diamètre des gouttes. On peut notamment citer :

- i. le drainage du film entre les gouttes qui a lieu avant tout événement de coalescence.
- ii. la relaxation de forme qui a lieu après chaque événement de coalescence pour minimiser la surface résultant de la fusion des deux gouttes de départ.
- iii. les réarrangements locaux consécutifs à la formation d'une goutte à partir de deux gouttes plus petites.

Chacun de ces mécanismes met en jeu des transferts de matière dissipatifs (de phase continue ou dispersée) sur des échelles caractéristiques de l'ordre de $\overline{D_{3,2}}(t)$. Or, les temps caractéristiques associés à ces transferts sont *a priori* des fonctions croissantes du diamètre moyen des gouttes. Cela explique donc l'évolution qualitative, à τ constant, de la fréquence de coalescence (définie comme l'inverse d'un temps caractéristique par unité de surface).

Les données expérimentales relatives à l'évolution de ω en fonction de $\overline{D_{3,2}}$ pour différents τ sont représentées sur la figure 2.11. La forme linéaire de ces courbes en échelle log-log suggère que l'on peut décrire l'évolution de ω avec $\overline{D_{3,2}}$ à τ constant sous la forme

d'une loi de puissance $\omega(t) \propto \frac{1}{(\overline{D_{3,2}}(t))^\alpha}$ avec α proche de 3.

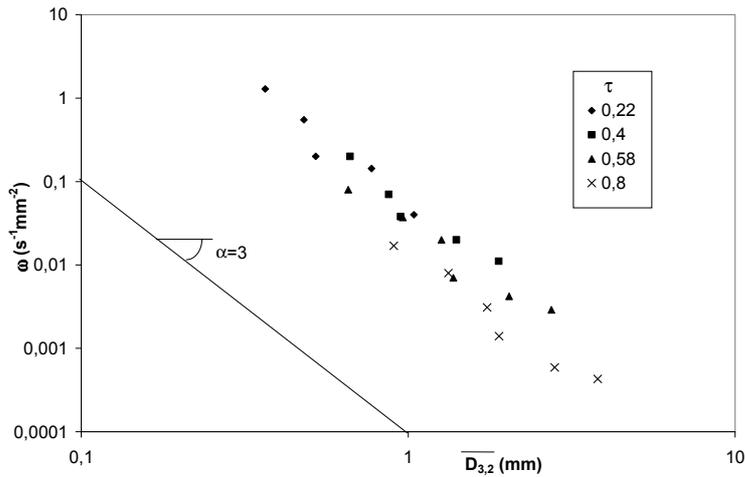


Figure 2.11: Variation de la fréquence de coalescence ω en fonction de $\overline{D}_{3,2}$ pour des émulsions directes contenant une fraction massique $\phi=0,9$ d'huile PDMS de viscosité 100 cP pour différentes valeurs de τ .

Pour évaluer la dépendance en τ , nous avons représenté sur les figures 2.12 et 2.13 les variations expérimentales de $\omega \overline{D}_{3,2}^3$ en fonction de τ pour des émulsions directes et inverses.

Il apparaît alors que la fréquence de coalescence peut s'écrire comme :

$$\omega(t) = \omega_0 \frac{(1 - \tau(t))}{(\overline{D}_{3,2}(t))^3} \quad (8)$$

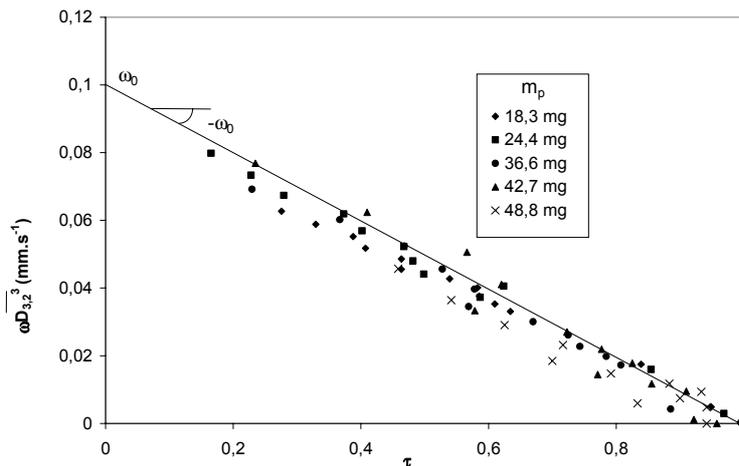


Figure 2.12: Variation de $\omega \overline{D}_{3,2}^3$ en fonction de τ pour des émulsions directes contenant une fraction massique $\phi=0,9$ d'huile PDMS de viscosité 100 cP et différentes masses m_p de particules S1. On obtient pour ce système $\omega_0 = 0,1 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$.

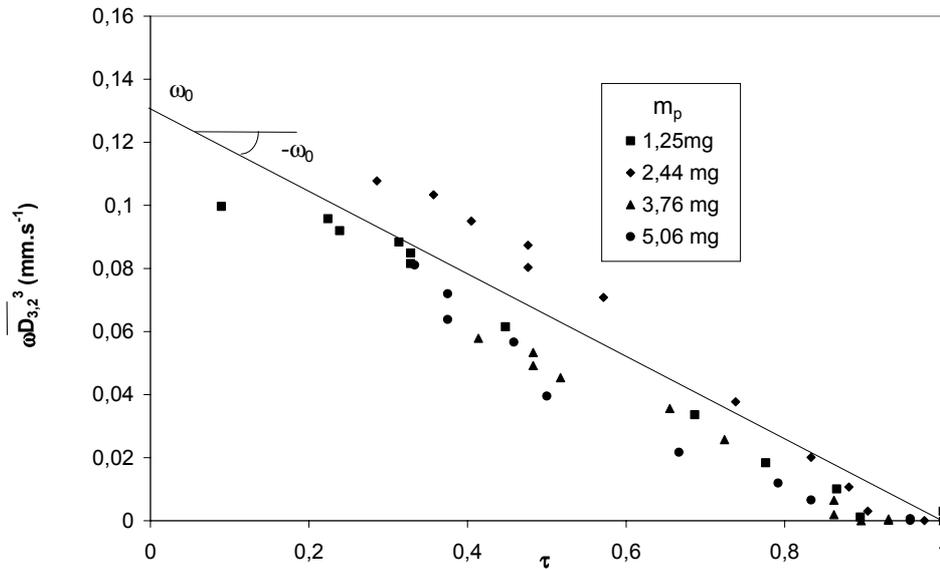


Figure 2.13: Variation de $\overline{\omega D_{3,2}}^3$ en fonction de τ pour des émulsions inverses contenant une fraction massique $\phi=0,75$ d'eau dans de l'huile PDMS de viscosité 10 cP et différentes masses m_p de particules S2. On obtient pour ce système $\omega_0 = 0,13 \text{ mm.s}^{-1}$.

En combinant l'équation (7) et la conservation du volume de phase dispersée, on

obtient :

$$\frac{d\overline{D_{3,2}}(t)}{dt} = \frac{\pi}{3} \left(\overline{D_{3,2}}(t) \right)^3 \omega(t) \quad (9)$$

A partir des équations (8) et (9), il est possible de modéliser les évolutions expérimentales de $\overline{D_{3,2}}$ en fonction du temps sans aucun paramètre ajustable puisque les valeurs de α et ω_0 ont pu être évaluées indépendamment à partir des données issues du régime asymptotique ($\tau \rightarrow 1$). Les résultats sont présentés sur les figures 2.14 à 2.16.

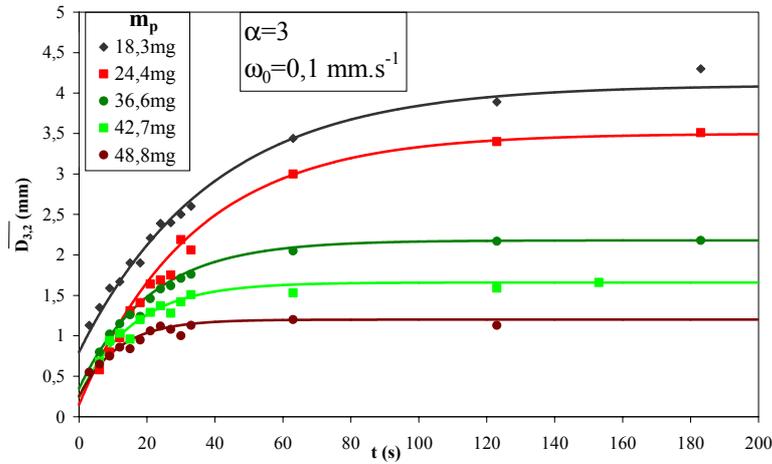


Figure 2.14: : Modélisation de l'évolution cinétique de $\overline{D}_{3,2}$ pour des émulsions directes contenant une fraction massique $\phi=0,9$ d'huile PDMS de viscosité 100 cP et différentes masses m_p de particules S1. Les points correspondent aux données expérimentales, et les courbes théoriques sont en trait plein.

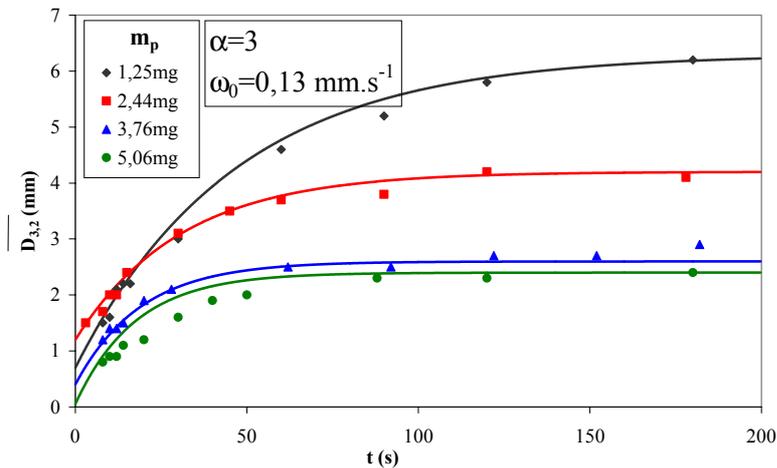


Figure 2.15: : Modélisation de l'évolution cinétique de $\overline{D}_{3,2}$ pour des émulsions inverses contenant une fraction massique $\phi=0,75$ d'eau dans de l'huile PDMS de viscosité 10 cP et différentes masses m_p de particules S2. Les points correspondent aux données expérimentales, et les courbes théoriques sont en trait plein.

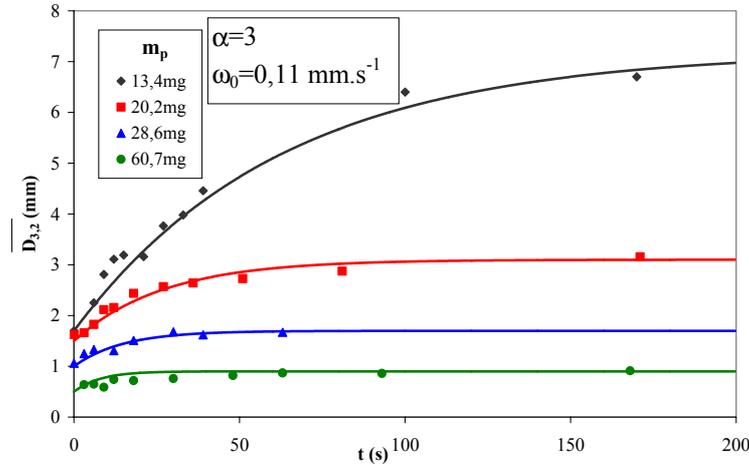


Figure 2.16: Modélisation de l'évolution cinétique de $\overline{D}_{3,2}$ pour des émulsions directes contenant une fraction massique $\phi=0,8$ d'huile PDMS de viscosité 350 cP et différentes masses m_p de particules S1. Les points correspondent aux données expérimentales, et les courbes théoriques sont en trait plein.

L'excellent accord entre les données expérimentales et le modèle confirme que la fréquence de coalescence $\omega(t)$ varie bien comme :

$$\omega(t) = \omega_0 \frac{1 - \tau(t)}{\left(\overline{D}_{3,2}(t)\right)^3} \quad (8)$$

La dépendance en $1-\tau$ mérite un commentaire. En effet, si la cinétique était contrôlée uniquement par la coalescence entre deux surfaces vierges, la variation attendue serait plutôt en $(1-\tau)^2$. Il faut donc admettre que les contacts entre surface vierge et surface couverte influencent la cinétique de rupture des films. Il a été récemment démontré qu'une seule couche de particules entre deux gouttes d'huile suffit à stabiliser le film [3-4]. En revanche, les contacts entre surfaces « couvertes » et « non-couvertes » peuvent induire des pontages capillaires qui accélèrent le drainage des films. Ainsi, ce serait le couplage des deux types de contact, « non-couvert »/« non-couvert » et « couvert »/« non-couvert », qui conduirait à la variation effective en $1-\tau$ évaluée expérimentalement.

Le temps caractéristique qui sépare deux événements de coalescence, t_{exp} , est proportionnel à l'inverse de la fréquence ω mesurée expérimentalement :

$$t_{\text{exp}} = \frac{1}{\omega \pi \overline{D}_{3,2}^2} = \frac{\overline{D}_{3,2}}{\omega_0 (1 - \tau) \pi} \quad (10)$$

Afin de déterminer le(s) mécanisme(s) prédominant(s) dans le processus de coalescence limitée, nous avons évalué la dépendance en $\overline{D_{3,2}}$ du temps caractéristique associé à la relaxation de forme des gouttes et au drainage des films :

- i) La relaxation de forme est le processus d'évolution vers la surface minimale (sphère) suite à un événement de coalescence entre deux gouttes. Il est improbable que ce processus soit déterminant car la coalescence peut *a priori* se produire sans que la relaxation soit achevée. De plus, la simple observation visuelle des échantillons permet de conclure sans ambiguïté que le temps de relaxation de forme est beaucoup plus court que le temps séparant deux événements de coalescence : dans le cas contraire, nous n'aurions pu observer les gouttes aussi distinctement car elles coalesceraient avant même qu'elles aient pu retrouver une forme quasi-sphérique. Le temps caractéristique t_R associé à la relaxation de forme peut être évalué en écrivant que la réduction d'énergie de surface par unité de temps est égale à la dissipation visqueuse. Dans ce mécanisme, l'essentiel de la dissipation a lieu dans la phase la plus visqueuse, d'où l'expression :

$$t_R \approx \frac{\eta_{\max} \overline{D_{3,2}}}{\gamma} \quad (11)$$

où η_{\max} est la viscosité de la phase la plus visqueuse et γ la tension interfaciale entre les deux milieux. Nous avons estimé l'ordre de grandeur de t_{exp} et de t_R pour un système et une taille de gouttes donnés.

- Pour l'émulsion directe (PDMS 100cP dans l'eau, particules S1), $\phi = 0,9$, $\gamma = 3 \cdot 10^{-2} \text{ N.m}^{-1}$, $\eta_{\max} = 0,1 \text{ Pa.s}$:

$\overline{D_{3,2}}$ (mm)	ω ($\text{mm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$)	t_{exp} (s) d'après (10)	t_R (s) d'après (11)
1,13	$4,3 \cdot 10^{-2}$	6	$4 \cdot 10^{-3}$
1,6	$1,3 \cdot 10^{-2}$	10	$5 \cdot 10^{-3}$
2,4	$2,9 \cdot 10^{-3}$	19	$8 \cdot 10^{-3}$
3,9	$8,3 \cdot 10^{-5}$	252	10^{-2}

Il apparaît clairement dans le tableau précédent que t_R est de 3 à 4 ordres de grandeur inférieur à t_{exp} . Sans aucune réserve, on peut conclure que la

relaxation de forme s'effectue sur une échelle de temps trop courte pour être en mesure d'influencer la cinétique de coalescence.

- ii) Le drainage d'un film consiste en l'évacuation du liquide confiné entre les gouttes jusqu'à ce que le rapprochement des surfaces autorise la nucléation d'un canal de coalescence. Pour simplifier, le film entre les gouttes sera supposé plat et cylindrique, de rayon R_f constant au cours du processus d'amincissement. L'épaisseur du film, $h(t)$, décroît au cours du temps par écoulement du fluide et la vitesse tangentielle au niveau des surfaces est supposée nulle (figure 2.17). Cette situation a été étudiée et modélisée par Reynolds [5] pour des surfaces simples, c'est-à-dire dépourvues de molécules tensioactives ou de particules colloïdales.

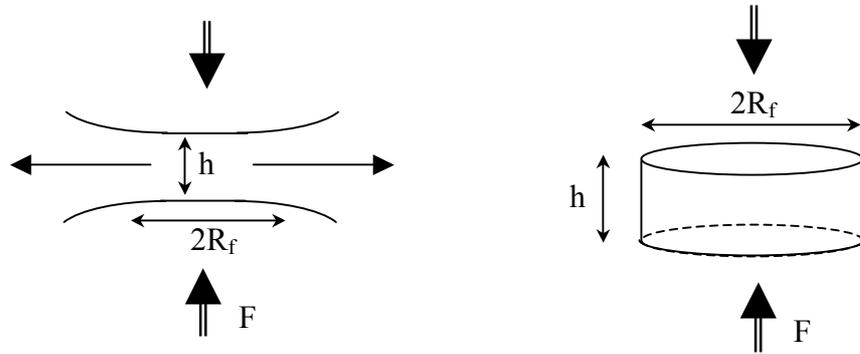


Figure 2.17: schéma du drainage d'un film entre deux gouttes. F est la force motrice du drainage, h est l'épaisseur du film et R_f le rayon du film supposé plat et cylindrique.

Ce dernier a établi la loi d'évolution cinétique de l'épaisseur du film en fonction des différents paramètres du système :

$$V_{Re} = -\frac{dh}{dt} = \frac{2\Delta P h^3}{3\eta_c R_f^2} \quad (12)$$

où η_c est la viscosité de la phase continue. ΔP est la pression « motrice » du drainage qui s'écrit comme la somme de deux contributions [5, 9] :

$$\Delta P = \frac{2\gamma}{R} - \Pi \quad (13)$$

La principale contribution est la pression de Laplace $2\gamma/R$ qui tend à minimiser la surface des gouttes en comprimant les films plats. La pression de disjonction rend compte des interactions entre les deux surfaces (voir chapitre 1,

paragraphe I.2). Dans notre système, la seule contribution à la pression de disjonction provient des interactions de Van der Waals entre les surfaces (il n'y a pas de répulsion électrostatique). Compte-tenu des paramètres de notre système ($\gamma=3 \cdot 10^{-2} \text{N.m}^{-1}$, R de l'ordre de 1mm), on peut évaluer les deux termes intervenant dans ΔP . La pression capillaire $2\gamma/R$ est de l'ordre de 60 Pa. La pression de disjonction est quant à elle donnée par [6-7] : $\Pi(h) = -\frac{A}{6\pi h^3}$, où A est la constante de Hamaker entre les deux phases ($A = 4 \cdot 10^{-21}$ J pour deux gouttes d'huile de silicone dans l'eau). Il apparaît alors que pour des distances $h > 35 \text{nm}$, on peut négliger Π devant la pression capillaire (pour $h=35 \text{nm}$, $\Pi = 5$ Pa).

Il n'existe dans la littérature que peu de données expérimentales relatives à la coalescence des films à courte durée de vie. Nous retiendrons cependant les travaux de Scheele et Leng [8] effectués sur les films d'émulsions dépourvus de tensioactifs. Ivanov et Traykov [9] ont repris les données expérimentales de ces auteurs pour proposer un modèle de coalescence cinétiquement limité par le drainage. D'après la formule de Reynolds, le temps de vie d'un film serait quasi-infini puisque la vitesse de drainage tend vers 0 au contact des surfaces. Pour expliquer les temps de vie finis mesurés expérimentalement [8], force est d'admettre que la coalescence se produit lorsque l'épaisseur $h(t)$ devient inférieure à une valeur critique h_r de l'ordre de quelques dizaines de nanomètres [10]. D'un point de vue microscopique, un événement de coalescence résulte de la croissance d'un canal dans le film liquide séparant deux gouttes, nucléé par les fluctuations thermiques (voir chapitre 1, paragraphe I.3.4). L'épaisseur critique du film h_r est donc suffisamment faible pour qu'un canal puisse être formé à cette échelle.

On obtient à partir des équations (12) et (13) :

$$-\frac{dh}{dt} = \frac{4\gamma}{3\eta_c R R_f^2} h^3 + \frac{2A}{18\pi\eta_c R_f^2} = Kh^3 + K' \quad (14)$$

avec $K = \frac{4\gamma}{3\eta_c R R_f^2}$ et $K' = \frac{2A}{18\pi\eta_c R_f^2}$.

Par ailleurs, Princen [11] a montré que dans une émulsion polydisperse, le rayon d'un film entre deux gouttes, R_f , est directement relié au diamètre des

gouttes par une fonction qui ne dépend que de la fraction volumique en phase dispersée : $R_f = f(\phi)\overline{D}_{3,2}$ (voir en annexe pour la formule exacte de $f(\phi)$). Le temps caractéristique de drainage t_d est obtenu par intégration de l'équation (14). L'épaisseur critique de coalescence h_r , a été ajustée pour que l'ordre de grandeur de t_d soit comparable à t_{exp} . Quelques valeurs issues du calcul sont reportées sur le tableau suivant et comparées aux valeurs expérimentales mesurées pour des diamètres de gouttes équivalents. Dans le calcul de $f(\phi)$, nous avons adopté une coordinence de 12 pour les gouttes concentrées (voir annexe).

- Pour une émulsion directe (PDMS 100cP dans l'eau, particules S1), $\phi = 0,9$, $\gamma = 3 \cdot 10^{-2} \text{ N.m}^{-1}$:

$\overline{D}_{3,2}$ (mm)	ω ($\text{mm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$)	t_{exp} (s) d'après (10)	t_d (s) ($\frac{1}{h_0^2} \ll \frac{1}{h_r^2}$, $h_r=250\text{nm}$)	t_d (s) ($\frac{1}{h_0^2} \ll \frac{1}{h_r^2}$, $h_r=10\text{nm}$)
1,13	$4,3 \cdot 10^{-2}$	6	6	3670
1,6	$1,3 \cdot 10^{-2}$	10	16	10430
2,4	$2,9 \cdot 10^{-3}$	19	56	35140
3,9	$8,3 \cdot 10^{-5}$	252	241	150970

La valeur adoptée, $h_r=250\text{nm}$, permet une bonne adéquation entre le modèle et l'expérience. Cependant, l'ordre de grandeur de h_r n'est pas physiquement satisfaisant. La variation de surface ΔS associée à la formation d'un canal de rayon r dans un film d'épaisseur h varie de façon non monotone avec r (voir figure 2.18). Le maximum de cette fonction permet de calculer la barrière énergétique à franchir pour qu'un canal de taille critique, susceptible de produire un événement de coalescence, puisse être nucléé : $\Delta E_{max} = \gamma \Delta S_{max} = 0,5h^2\gamma$. Ainsi, pour $\gamma=0,03 \text{ N.m}^{-1}$ et $h_r=250\text{nm}$, on obtient $\Delta E_{max} \approx 2 \cdot 10^5 \text{ kT}$. Une telle barrière est bien entendu infranchissable à l'aide des simples fluctuations thermiques. Pour des valeurs plus faibles de h_r (de l'ordre de 10nm), les temps de drainage sont de 2 à 3 ordres de grandeurs supérieurs aux temps caractéristiques expérimentaux (voir dernière colonne du tableau précédent).

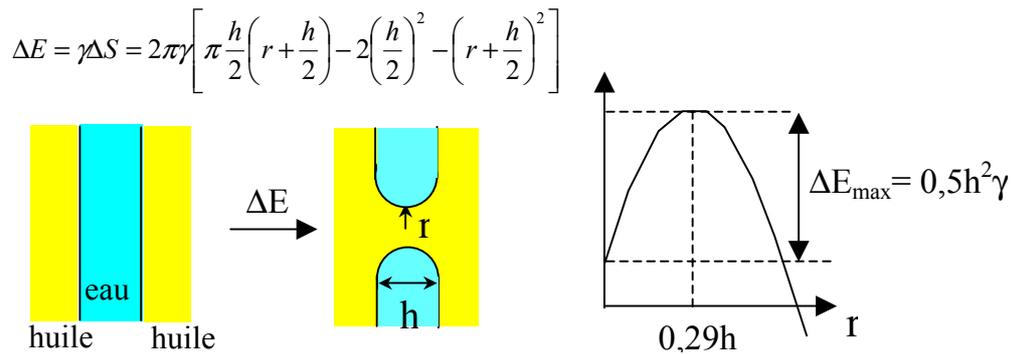


Figure 2.18: barrière énergétique associée à la formation d'un canal de rayon r à travers un film liquide d'épaisseur h .

Pour expliquer ces écarts, il est utile de revenir sur les hypothèses adoptées pour obtenir l'équation (14). Ivanov et Dimitrov [12] ont étudié les causes principales de déviation entre l'expérience et le modèle de Reynolds. Ils concluent que l'existence d'une vitesse tangentielle non nulle des surfaces peut augmenter la vitesse de drainage d'un facteur 10^5 si aucune espèce n'est adsorbée. D'autre part, nous avons implicitement supposé jusqu'ici que le drainage s'effectue entre deux surfaces non-couvertes (description de Reynolds). Or, la dépendance expérimentale de ω en $(1-\tau)$ suggère que les contacts entre surface « vierge » et surface couverte contribuent activement à la cinétique du processus de coalescence limitée. Il est alors envisageable qu'une surface « vierge » puisse se « coller » par capillarité sur une surface déjà couverte, accélérant ainsi le rapprochement des gouttes et donc le mécanisme de drainage. Compte-tenu de la taille des particules colloïdales (diamètre 25nm) et de leur état d'agrégation, le modèle de Reynolds s'applique probablement pour des épaisseurs de film supérieures à quelques centaines de nanomètres. Lorsque l'épaisseur des films devient inférieure, les particules ou agrégats adsorbés à l'interface peuvent accélérer le processus en pontant les surfaces et le modèle de Reynolds n'est plus pertinent.

Pour conclure, la cinétique du processus de coalescence limitée est assez complexe et ne peut être simplement modélisée par les phénomènes de relaxation de forme ou par le drainage des films à mobilité tangentielle nulle (Reynolds). La présence de particules adsorbées à l'interface doit être prise en compte et complique considérablement la description.

VI. EVOLUTION DE LA GRANULOMETRIE ET ORIGINE DE LA MONODISPERSITE

Au paragraphe II, nous avons observé que les distributions de tailles des gouttes étaient assez resserrées durant tout le processus de croissance. A partir des images vidéo, nous pouvons retracer l'évolution de la distribution des tailles. En pratique, nous avons mesuré à différents temps t les diamètres d'une centaine de gouttes. L'intervalle entre le diamètre de la plus petite goutte mesurée, D_{\min} (limite inférieure de la distribution), et celui de la plus grosse, D_{\max} (limite supérieure), est ensuite divisé en 15 classes. Le diamètre, D_i , représentatif de la classe i ($1 \leq i \leq 15$) est défini par $D_i = D_{\min} + (2i - 1)\frac{\varepsilon}{2}$ avec $\varepsilon = \frac{D_{\max} - D_{\min}}{15}$. La population

de chacune des classes i (gouttes ayant un diamètre D tel que $D_i - \frac{\varepsilon}{2} \leq D \leq D_i + \frac{\varepsilon}{2}$) est ensuite dénombrée et la distribution en nombre est convertie en une distribution en % de surface. Pour plus de lisibilité, l'histogramme obtenu est remplacé par une courbe continue. Il est également possible de calculer la polydispersité U de la distribution en surface définie

comme :
$$U = \frac{\sum_i \frac{V_i}{D_i} |\bar{D} - D_i|}{\bar{D} \sum_i \frac{V_i}{D_i}}$$
 où \bar{D} est le diamètre médian de la distribution (diamètre pour

lequel le cumul des surfaces des gouttes ayant un diamètre inférieur représente la moitié de la surface totale des gouttes), et D_i (resp. V_i) est le diamètre (resp. le volume) représentatif de la classe i . U est généralement exprimée en %. De manière qualitative, plus la distribution de taille de l'émulsion est resserrée, plus U est faible. On considère généralement qu'une émulsion est monodisperse lorsque $U < 30\%$.

L'évolution de la distribution des tailles d'une émulsion H/E composée de 45g d'huile PDMS de viscosité 100 cP, 5g d'eau et 24,4 mg de particules S1 ($\phi = 0,9$) est représentée sur la figure 2.19.

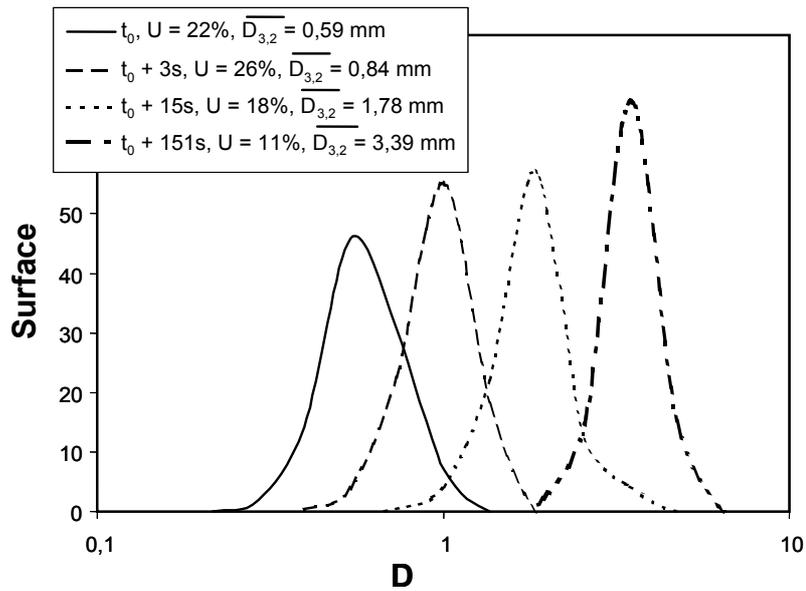


Figure 2.19: Evolution de la distribution des tailles en surface d'une émulsion directe contenant 45 g d'huile PDMS de viscosité 100 cP, 5 g d'eau et 24,4 mg de particules S1 ($\phi = 0,9$) au cours du processus de coalescence limitée. t_0 est de l'ordre de quelques secondes.

Le phénomène de coalescence limitée permet d'obtenir des émulsions monodisperses. Ce résultat peut paraître surprenant dans la mesure où la coalescence est connue comme étant un processus inhomogène et catastrophique. Des simulations numériques ont été effectuées sur des matériaux cellulaires à 2 dimensions, en considérant une fréquence de coalescence unique, indépendante de la taille des cellules. Il a été démontré que la destruction de ces matériaux s'effectue selon un scénario de percolation [13]. La distribution des tailles de cellules est très large et on note la formation de très gros nucléi dans le matériau. Dans un système concentré, les cellules voisines sont en contact permanent : les grosses cellules développent une aire de contact plus importante avec les cellules voisines et de ce fait croissent plus rapidement. En première approximation ce modèle décrit assez bien la destruction par coalescence des émulsions stabilisées par des tensioactifs. En effet, dans ces systèmes l'hypothèse d'une fréquence unique de coalescence est *a priori* défendable car l'adsorption du tensioactif à l'interface est réversible et la composition de la monocouche reste inchangée au cours du temps.

Dans le cas d'émulsions stabilisées par des particules colloïdales, nous avons montré que la fréquence de coalescence dépend de la taille et du taux de couverture des gouttes (voir

paragraphe IV). L'hypothèse d'une fréquence de coalescence unique n'est pas pertinente dans ce cas, l'état de surface des gouttes variant au cours du processus (le taux de couverture augmente). Whitesides et Ross [14] ont proposé une analyse théorique du phénomène de coalescence limitée en régime diffusionnel et turbulent. Dans leur modèle, la probabilité de coalescence au cours d'une collision entre deux gouttes est proportionnelle à $(1-\tau_1)(1-\tau_2)$ où τ_1 et τ_2 sont les taux de couverture des surfaces de chacune des gouttes. Les simulations de Monte-Carlo donnent des distributions de tailles beaucoup plus resserrées que celles obtenues à partir d'une fréquence de coalescence unique, et cela en très bon accord avec les résultats expérimentaux [14]. Ces simulations montrent également que le mécanisme à l'origine des collisions (diffusion ou turbulence) ainsi que les caractéristiques de la distribution de tailles initiale du système (uniformité, taux de couverture) ont très peu d'influence sur la distribution obtenue à l'issue du processus de coalescence limitée. Nos résultats expérimentaux confirment globalement les tendances prédites par les simulations de Whitesides et Ross bien que dans nos systèmes les contacts entre gouttes soient permanents (émulsions concentrées) et non provoqués par la diffusion ou la turbulence. Sur le plan qualitatif, la monodispersité peut s'expliquer simplement. D'une part, la coalescence favorise l'émergence de gouttes de diamètre supérieur à la moyenne pour les raisons expliquées précédemment. D'autre part, une fois formées ces mêmes gouttes seront mieux protégées de la coalescence que la moyenne. En effet, elles résultent de la fusion d'un nombre plus important de gouttes et ont de ce fait accumulé à leur surface une concentration plus élevée de particules solides pour les protéger. Ainsi, il faut s'attendre à ce que les nucléi de grande taille croissent à des vitesses plus faibles que la moyenne et soient rapidement « rattrapés ». En d'autres termes, la diminution de la fréquence de coalescence avec τ atténue toute fluctuation « par le haut » de la distribution granulométrique.

VII. INFLUENCE DU TYPE D'AGITATION DURANT L'EMULSIFICATION

Pour des raisons de commodité, nous avons présenté jusqu'ici des « mousses » biliquides obtenues par agitation manuelle. Cette méthode d'agitation ne permet pas d'obtenir des gouttes de taille colloïdale, le diamètre moyen obtenu juste après fragmentation étant toujours supérieur à 100 μm . Pour fabriquer des émulsions fines, nous avons eu recours à un homogénéisateur haute pression (Microfluidiseur M110S décrit chapitre 1, paragraphe IV.2).

Les systèmes étudiés sont des émulsions directes obtenues en mélangeant de l'huile PDMS de viscosité 350 cP et de l'eau contenant des particules de silice de type S1. La pression exercée dans la chambre d'homogénéisation varie de 230 bars (correspondant à une pression d'air de 1 bar) à 1610 bars (pression d'air de 7 bars).

L'influence de la pression d'émulsification est présentée sur la figure 2.20. Les émulsions ont toutes la même composition : 3,5g d'huile PDMS, 21,5 g d'eau et 100mg de particules S1. La pression appliquée (dans la gamme 230-1610 bars) n'a que peu d'influence sur la taille de l'émulsion formée. Ce résultat est à nouveau en accord avec les simulations numériques effectuées par Whitesides [14] : la distribution des tailles issue du processus de fragmentation a peu d'influence sur la granulométrie de l'émulsion finale. Notons toutefois que l'état de floculation du système semble quant à lui dépendre de la pression appliquée. Une pression suffisamment importante permet en effet de disperser les amas de gouttes.

Sur la figure 2.21, la pression d'émulsification est fixée à 1610 bars et seule la quantité de particules introduite varie. Le diamètre des émulsions obtenues est alors d'autant plus faible que la masse de particules introduite est élevée. Nous avons reporté sur la figure 2.22 l'inverse du diamètre moyen des émulsions obtenues en fonction de la masse de particules introduite.

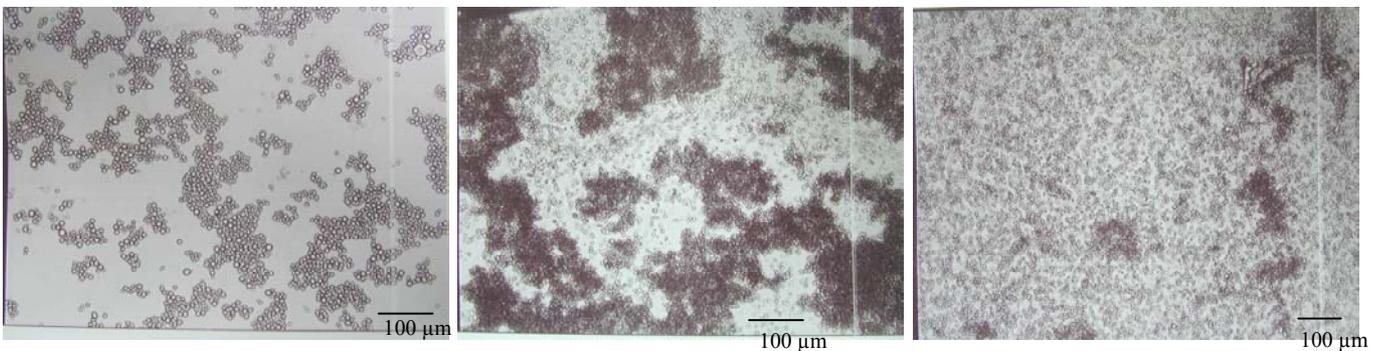


Figure 2.20: Influence de la pression d'émulsification sur des émulsions H/E contenant 3,5g d'huile PDMS de viscosité 350 cP, 21,5g d'eau et 100mg de particules S1 ($\phi=0,14$). P = 230 bars, 690 bars et 1610 bars, de gauche à droite. Observation en microscopie optique.

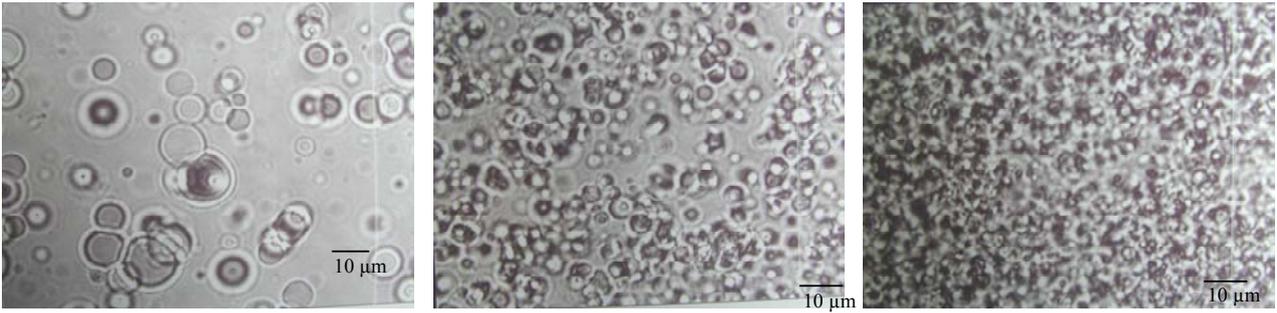


Figure 2.21: Emulsions H/E contenant 3,5g d'huile PDMS de viscosité 350 cP, 21,5g d'eau et différentes masses m_p de particules S1 ($\phi=0,14$) fabriquées à l'homogénéisateur haute pression à 1610 bars. $m_p = 73\text{mg}$, 145mg et 291mg de gauche à droite. Observation en microscopie optique.

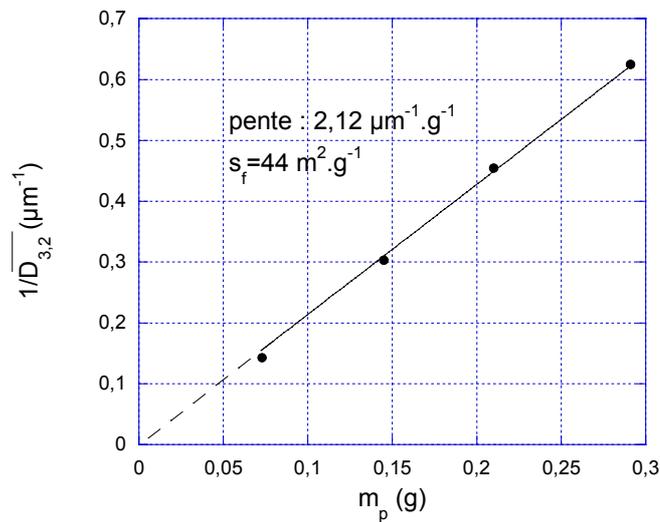


Figure 2.22: Evolution de $1/\overline{D}_{3,2}$ en fonction de la masse m_p de particules S1 pour des émulsions H/E contenant 3,5g d'huile PDMS de viscosité 350 cP et 21,5g d'eau ($\phi=0,14$) fabriquées à l'homogénéisateur haute pression à 1610 bars.

La relation linéaire ainsi obtenue est la signature du phénomène de coalescence limitée. Ces émulsions de taille micrométrique sont également monodisperses, tout comme les émulsions millimétriques étudiées précédemment. Un exemple de distribution mesurée au granulomètre (voir chapitre 1, paragraphe IV.3.3) est présenté sur la figure 2.23.

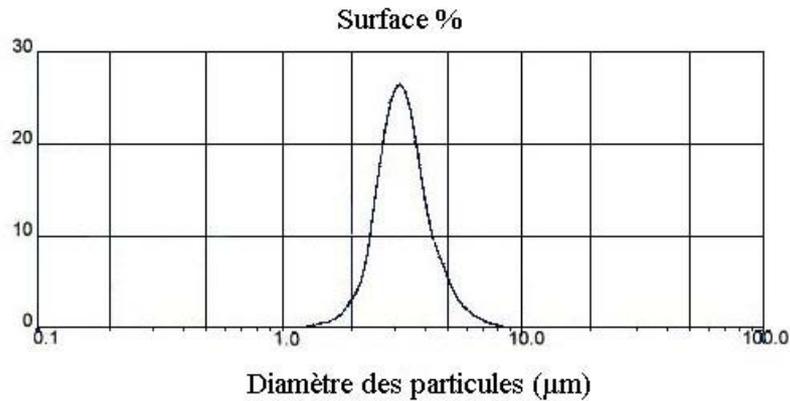


Figure 2.23: Distribution granulométrique d'une émulsion H/E contenant 3,5g d'huile de PDMS de viscosité 350 cP, 21,5g d'eau et 145 mg de particules S1 ($\phi=0,14$) fabriquée à l'homogénéisateur haute pression à 1610 bars. La polydispersité U est de 20%.

Sur la figure 2.22, la surface spécifique s_f est de $44 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$. Rappelons que par agitation manuelle, nous avons obtenu des gouttes de taille millimétrique stabilisées par des agrégats de quelques centaines de nanomètres, et la surface spécifique s_f était de l'ordre de $3\text{-}4 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ (voir paragraphe III). Pour des particules de diamètre 25nm, la surface spécifique théorique d'une monocouche en empilement hexagonal compact (compacité $\approx 0,9$) est de $32 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ en supposant un angle de contact de 90° . Il semble donc que le très fort cisaillement exercé par l'homogénéisateur haute pression ait permis de fragmenter les agrégats de particules. Ce sont alors les particules primaires qui stabilisent l'interface, formant une monocouche avec une forte capacité de couverture. La valeur de s_f obtenue ($44 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$) est même supérieure à la valeur correspondant à la monocouche compacte ($32 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$). Cela est probablement lié à la compacité de la monocouche formée, légèrement inférieure à 0,9 : une monocouche de compacité égale à 0,65 donne $s_f = 44 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$. Afin d'observer l'arrangement des particules sur l'interface, nous avons effectué des expériences de cryofracture. Les répliques obtenues sont ensuite observées au microscope électronique à transmission (figure 2.24). La résolution de l'instrument ne permet pas de distinguer nettement les particules de 25nm de diamètre. Cependant, l'existence d'une fine couche stabilisatrice en surface des gouttes est clairement mise en évidence.

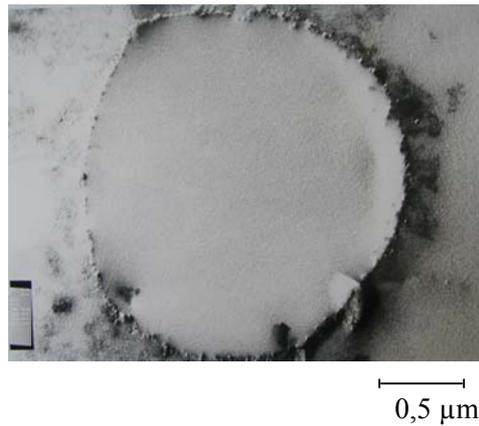


Figure 2.24: Cliché de microscopie électronique à transmission effectué sur une réplique après cryofracture. Le diamètre des particules est de 25nm.

Nous avons aussi fabriqué à l'homogénéisateur haute pression des émulsions directes d'huile de PDMS de viscosité 350 cP dans l'eau stabilisées par des particules de silice de 70nm de diamètre, synthétisées et partiellement hydrophobées (particules notées S3), suivant les modes opératoires décrits au chapitre 1, paragraphe IV.1. Les images obtenues en microscopie électronique à transmission après cryofracture (figure 2.25) permettent de distinguer sans ambiguïté les particules primaires formant une monocouche sur l'interface.

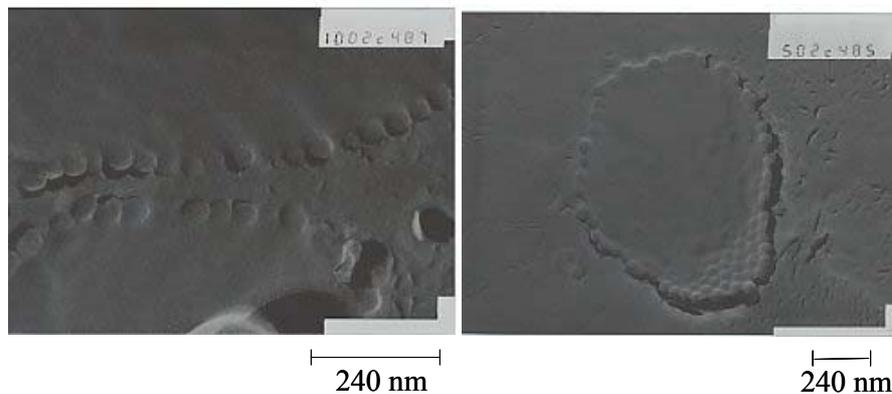


Figure 2.25: Clichés de microscopie électronique à transmission effectués sur une réplique après cryofracture. Le diamètre des particules est de 70 nm.

La photo de droite révèle l'arrangement hexagonal des particules sur une partie de calotte sphérique restée intacte lors de la fracture de l'échantillon.

Ces résultats mettent en évidence l'influence du mode d'agitation sur les caractéristiques de l'émulsion finale. D'autres exemples sont reportés sur la figure 2.26. Il s'agit d'émulsions de type H/E stabilisées par des particules S1 et soumises à des modes d'agitation variables (manuel, ultra-turrax, homogénéisateur haute pression). Les émulsions formées par agitation manuelle sont plutôt stabilisées par des agrégats de particules comme en témoignent les faibles valeurs de s_f . Quand l'agitation est suffisamment forte, s_f se rapproche de la valeur théorique correspondant à la monocouche compacte. Ainsi, à partir des mêmes constituants dans les mêmes proportions, il est possible de stabiliser aussi bien des gouttes millimétriques que microniques, en variant simplement le mode d'agitation.

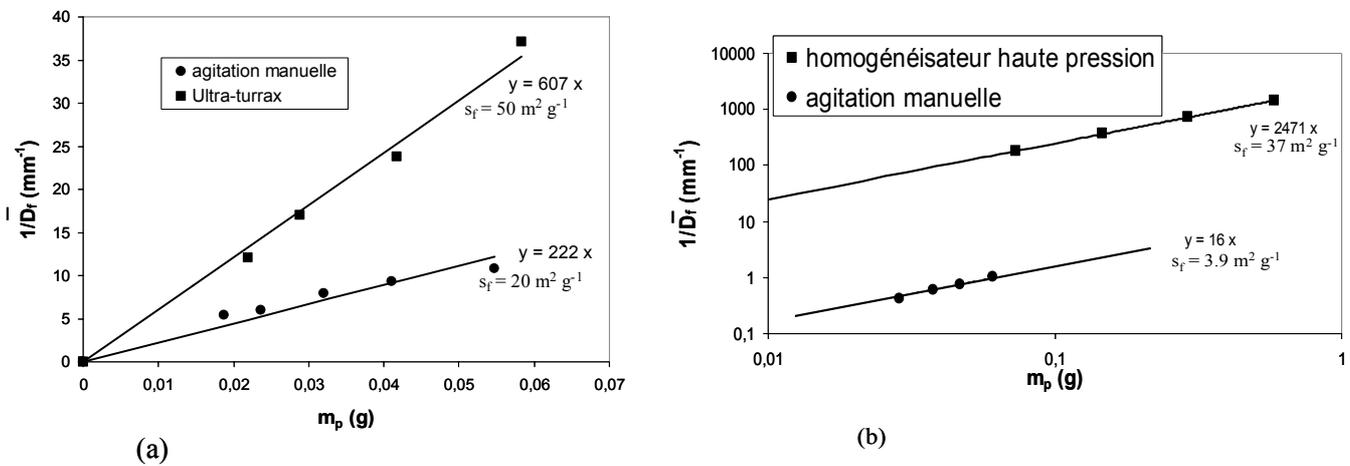


Figure 2.26: Evolution de $1/\overline{D}_f$ en fonction de la masse m_p de particules S1 pour des émulsions H/E. (a) Les émulsions contiennent une fraction massique de 10% d'huile PDMS de viscosité 10 cP et sont fabriquées soit par agitation manuelle, soit à l'ultra-turrax. (b) Les émulsions contiennent une fraction massique de 10% d'huile PDMS de viscosité 350 cP et sont fabriquées soit par agitation manuelle, soit à l'homogénéisateur haute pression à 1610 bars.

VIII. COMPACTITE DE LA MONOCOUCHE ET STABILITE COLLOÏDALE

Il arrive fréquemment que la valeur de s_f mesurée pour des émulsions fabriquées à l'homogénéisateur haute pression soit plus élevée que la valeur théorique correspondant à une monocouche en empilement compact. Cela signifie que la compacité de la couche de particules est inférieure à 0,9 (nous avons notamment obtenu dans l'exemple précédent une

compacité de 0,65). Quelle est donc la valeur théorique minimale nécessaire pour qu'une émulsion soit stable ? Nous proposons dans ce qui suit un modèle géométrique simple permettant d'obtenir un ordre de grandeur de la compacité minimale nécessaire à la stabilisation des émulsions dans le régime concentré.

Des gouttes de rayon R au contact sont partiellement couvertes par des particules de rayon h (nous ferons ici l'hypothèse que l'angle de contact entre les particules et la surface est de 90°). Il s'agit de calculer la surface minimale d'une lacune sphérique dans la couche de particules qui permettrait le contact direct et donc la coalescence de deux lacunes en vis-à-vis (figure 2.27). La calotte sphérique non couverte se situe à l'intérieur d'un cône dont l'angle d'ouverture est désigné par α .

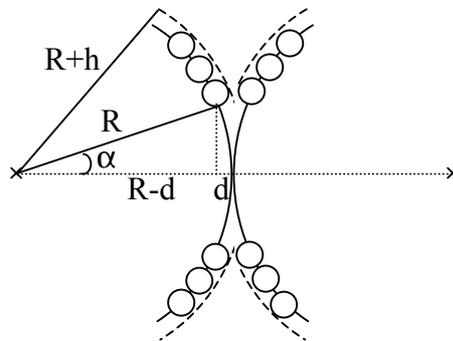


Figure 2.27: Schéma de deux gouttes partiellement couvertes, au contact.

avec $\cos \alpha = \frac{R-d}{R} = \frac{R}{R+h}$, d'où $d = \frac{Rh}{R+h}$. Or, la surface d'une calotte sphérique est donnée par $S = 2\pi R d$ (figure 2.28).

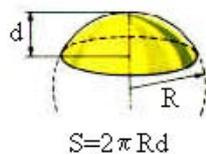


Figure 2.28: Surface d'une calotte sphérique.

La surface critique S_c d'une lacune sphérique non-couverte par les particules est donc :

$$S_c = \frac{2\pi R^2 h}{R+h} \approx 2\pi R h \quad (15)$$

On peut ainsi estimer la surface minimale qui doit être occupée par des particules de rayon h pour stabiliser une goutte. Pour cela, on assimile les calottes sphériques à des disques de

rayon R_c , et de surface S_c entourés de particules et on considère que ces disques forment un empilement compact (figure 2.29).

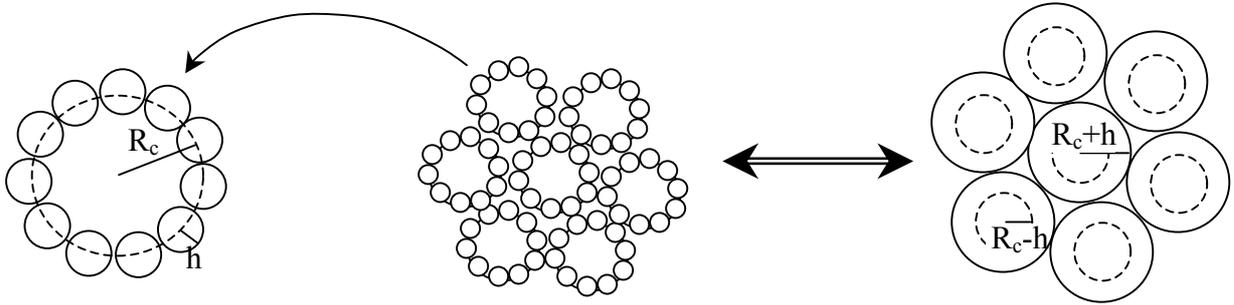


Figure 2.29: empilement de zones vierges sphériques de rayon R_c .

Les espaces libres entre les disques étant de taille inférieure à R_c , il n'est pas nécessaire de les couvrir. La surface minimale à couvrir est donc la couronne située autour de chaque disque entre les rayons R_c-h et R_c+h , soit : $S_p = N\pi((R_c + h)^2 - (R_c - h)^2)$ où N est le nombre maximum de disques présents sur la surface. N est donné par :

$$S_g = \frac{N\pi(R_c + h)^2}{C_{R_c+h}} \quad (16)$$

où S_g est la surface d'une goutte et C_{R_c+h} est la compacité de l'empilement des disques de rayon R_c+h .

On obtient ainsi la compacité minimale des particules à la surface d'une goutte :

$$\frac{S_p}{S_g} = C_{R_c+h} \left(1 - \frac{(R_c - h)^2}{(R_c + h)^2} \right) \quad (17)$$

Or, par définition, $S_c = \pi R_c^2 \approx 2\pi R h$, donc $R_c \approx \sqrt{2Rh}$.

En supposant $h \ll R$, on obtient finalement la compacité minimale C_{\min} :

$$C_{\min} \approx C_{R_c+h} \left(4\sqrt{\frac{h}{2R}} - \frac{4h}{R} \right) \quad (18)$$

A titre d'exemple, nous avons calculé C_{\min} pour des particules de diamètre 70nm, stabilisant des gouttes de diamètre 2 μm :

- avec un empilement dense hexagonal de zones vierges ($C_{R_c+h}=0,87$ à 2D), on obtient une compacité $C_{\min} = 34\%$.
- avec un empilement dense aléatoire de zones vierges ($C_{R_c+h}=0,82$ à 2D), $C_{\min} = 32\%$.
- enfin, avec un empilement dense cubique de zones vierges ($C_{R_c+h}=0,78$ à 2D), $C_{\min} = 30\%$.

Ce calcul permet donc d'estimer une valeur minimale de la compacité de l'ordre de 32% pour ce ratio h/R . Dans la limite $h/R \ll 1$, C_{\min} ne dépend que de h/R et l'évolution est reportée sur la figure 2.30.

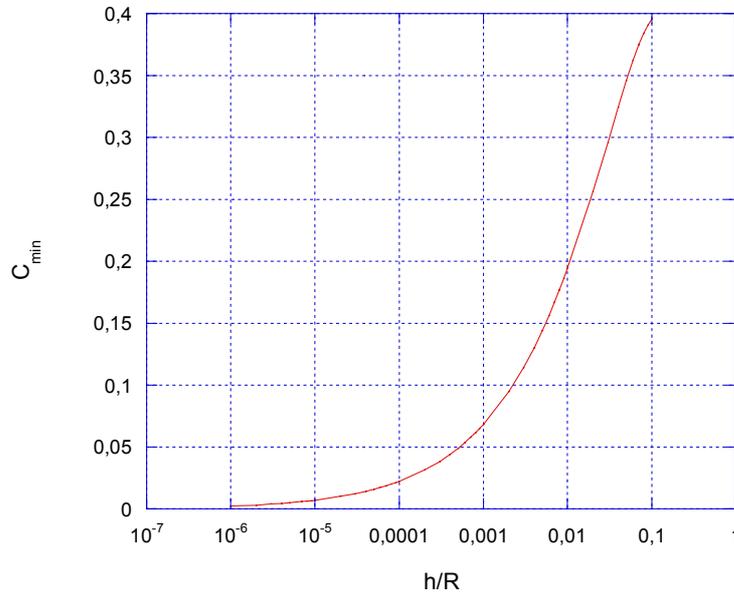


Figure 2.30: Compacité minimale C_{\min} en fonction du ratio h/R , pour une compacité $C_{Rc+h}=0,8$

Bien entendu, ce modèle géométrique néglige implicitement le rôle des fluctuations qui peuvent provoquer la coalescence même lorsque les surfaces ne sont pas strictement en contact. Il faut donc s'attendre à ce que la compacité minimale soit sous-évaluée par ce modèle simple.

Des études récentes [15] révèlent qu'il est possible de former des gouttes stables vis-à-vis de la coalescence avec des compacités aussi faibles que 5%. Les gouttes formées ont des diamètres proches de 30 μm et les particules solides ont un diamètre de l'ordre de 500nm. D'après notre modèle géométrique, la compacité nécessaire pour assurer la stabilité doit être d'au moins 24%. Les conclusions sont fondées sur l'observation au microscope optique d'un nombre très limité de gouttes (régime dilué) soumises à une exploration brownienne peu intense (diamètre $> 10 \mu\text{m}$). De plus, les auteurs décrivent le comportement des émulsions après fragmentation, sans détailler le devenir à long terme. Nous émettons donc de sérieuses réserves quand à l'aptitude d'une telle émulsion à résister à la coalescence en régime concentré.

IX. ECARTS A LA LINEARITE DE LA RELATION $1/D_{3,2} = f(M_P)$

Dans certains cas, nous avons observé que le diamètre des émulsions obtenues après coalescence limitée n'est pas celui prévu par la relation linéaire (6) : $\frac{1}{D_{3,2}} = \frac{s_f}{6V_d} m_p$. A titre d'exemple, la figure 2.31 représente la relation expérimentale $1/\overline{D}_{3,2} = f(m_p)$ obtenue avec des émulsions directes contenant 3,5g d'huile de PDMS de viscosité 350 cP, 21,5g d'eau et différentes masses m_p de particules S3 (diamètre 70nm), après passage à l'homogénéisateur haute pression (1610 bars).

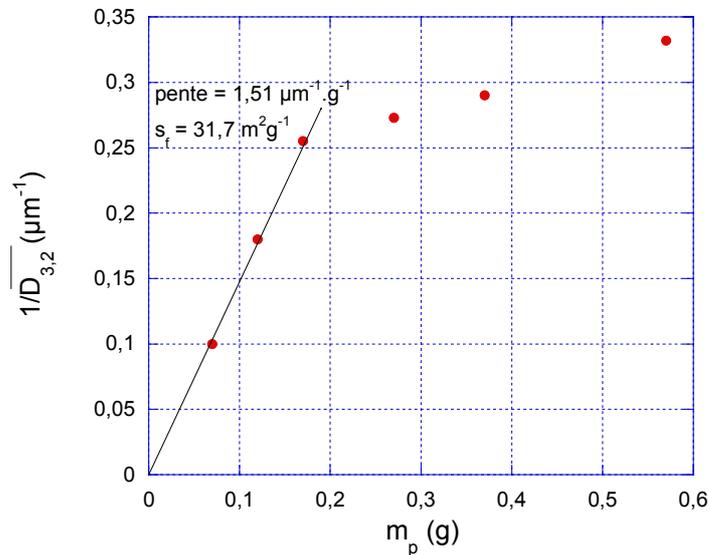


Figure 2.31: Evolution de $1/\overline{D}_{3,2}(t)$ en fonction de la masse m_p de particules S3 pour des émulsions directes contenant 3,5g d'huile PDMS de viscosité 350 cP et 21,5g d'eau ($\phi=0,14$) fabriquées à l'homogénéisateur haute pression à 1610 bars.

Les distributions granulométriques des émulsions ont également été mesurées. Les résultats obtenus avec les échantillons contenant 0,07g, 0,12g, 0,17g, 0,27g et 0,37g de particules colloïdales sont présentés sur la figure 2.32.

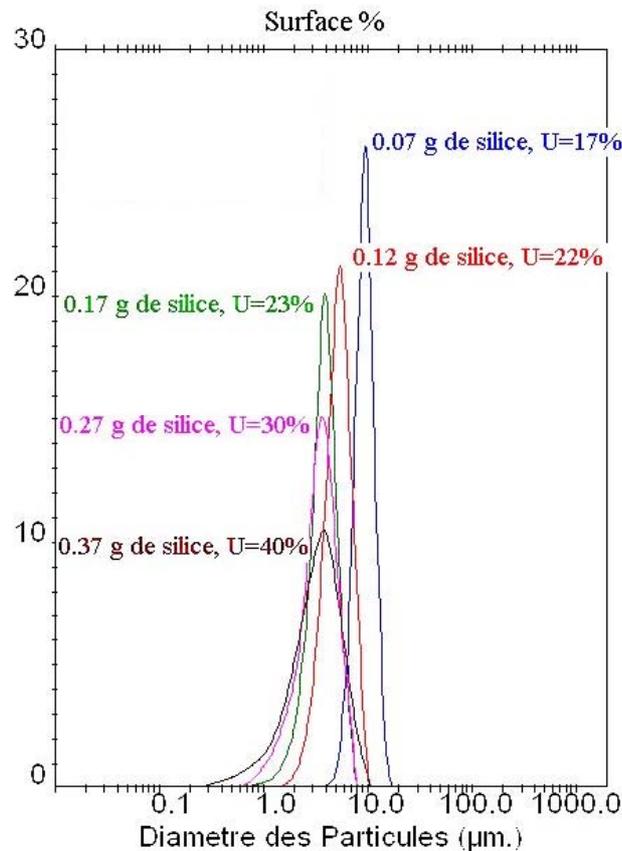


Figure 2.32: Distributions de tailles et uniformité des émulsions directes contenant 3,5g d’huile PDMS de viscosité 350 cP et 21,5g d’eau ($\phi=0,14$) fabriquées à l’homogénéisateur haute pression à 1610 bars en fonction de la masse m_p de particules S3 introduite.

Pour des masses m_p inférieures à 170 mg, la relation linéaire donne une surface spécifique $s_f = 31,7 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$. Pour ces particules de diamètre 70 nm, la valeur de s_f correspondant à la monocouche en empilement compact est de $11,7 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$. La compacité estimée est de l’ordre de 35%, une valeur proche du minimum requis pour assurer la stabilité selon le modèle géométrique développé au paragraphe précédent. Pour des masses de particules m_p supérieures à 170 mg, le diamètre moyen des émulsions obtenues est supérieur à celui prévu par la relation (6). Trois hypothèses sont *a priori* envisageables :

- i. Les particules forment une monocouche en surface des gouttes, mais ne sont pas toutes adsorbées. Nous n’avons pas observé au microscope optique la présence d’amas de particules résiduels dans la phase continue. De plus, lors de la centrifugation des émulsions, les gouttes de phase dispersée crèment, laissant la phase inférieure limpide. L’absence de culot au fond du tube suggère

que l'adsorption des particules en surface des gouttes est totale ; l'hypothèse (i) est donc à écarter.

- ii. toutes les particules sont adsorbées, mais la valeur de s_f varie avec m_p . La quantité d'interface engendrée par l'agitation est *a priori* la même pour toute la série d'émulsions, la pression de la chambre d'homogénéisation étant fixe et égale à 1610 bars. En revanche, la quantité de particules introduite varie. Une particule peut s'adsorber sur l'interface huile/eau vierge ou bien sur une zone déjà décorée par les particules. Ce dernier cas est d'autant plus probable que les particules sont initialement concentrées dans la phase aqueuse et a pour conséquence de réduire la surface susceptible d'être stabilisée. Ce type d'adsorption « multicouche » est équivalent à celui des agrégats de surface préalablement décrits et contribue à réduire s_f conformément aux observations expérimentales. Nous avons donc observé en microscopie électronique à transmission les répliques des émulsions contenant 0,17g et 0,37g de particules (figure 2.33), dans l'espoir de mettre en évidence une différence de densité de la couche de particules, ou bien la présence de petits agrégats.

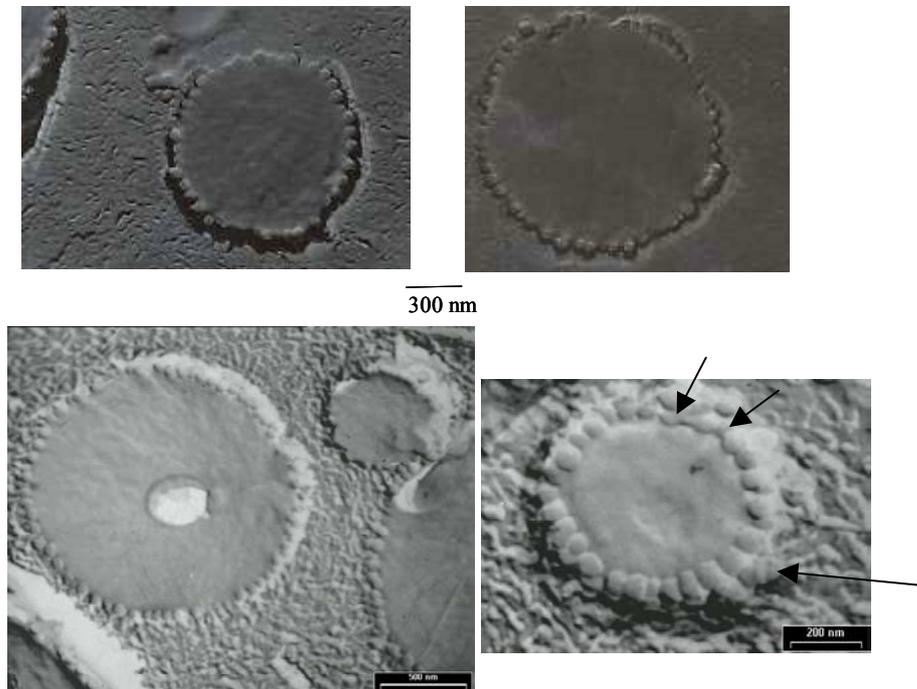


Figure 2.33: Clichés de microscopie électronique à transmission après cryofracture. Le diamètre des particules est de 70 nm. Emulsions contenant une masse de particules m_p de 0,17g (photos du haut) et 0,37g (photos du bas). Les flèches indiquent la présence de petits agrégats de particules (doublets, triplets).

Même si nous observons sur certains clichés quelques agrégats (doublets ou triplets de particules) en surface des gouttes, la statistique reste insuffisante compte-tenu du nombre limité d'images dont nous disposons.

- iii. Dans une même émulsion, la couverture n'est pas homogène et dépend du diamètre des gouttes. Cette hypothèse est envisageable si par exemple l'émulsion devient instable (quand la couverture des particules est trop proche de la valeur limite) ; quelques évènements de coalescence supplémentaires peuvent alors considérablement densifier la couche de particules : lorsque deux gouttes de même diamètre coalescent, la surface totale est réduite d'environ 20%, tandis que la quantité de particules présentes à l'interface est conservée. Sur la figure 2.32, on remarque que l'écart à la linéarité coïncide avec une augmentation de la polydispersité des émulsions. A partir de $m_p=170$ mg, le maximum de la distribution ne se déplace quasiment plus et on observe que la distribution s'élargit essentiellement par la gauche avec l'apparition d'une population de taille inférieure à la moyenne. La couverture de la couche de particules dans la partie linéaire de la courbe $1/D_{3,2} = f(m_p)$ (figure 2.31) a été évaluée à 35%. Or la relation (18) prévoit qu'avec cette couverture, les émulsions deviennent instables si le rayon des gouttes est inférieur à $1,5 \mu\text{m}$. Le rayon critique obtenu par ce calcul purement géométrique est proche du rayon à partir duquel nous observons un écart à la linéarité et un accroissement de la polydispersité (figures 2.31 et 2.32). Dans ces conditions, la compacité de la couche de particules pourrait ne pas être uniforme sur l'ensemble des gouttes et serait plutôt une fonction croissante du diamètre.

Les hypothèses ii et iii permettent de justifier qualitativement les écarts à la linéarité mais il est difficile de quantifier la contribution de chacune d'elle. Bien que ces écarts n'aient été observés que dans un nombre très limité de cas, on ne peut exclure qu'ils existent dans de nombreux systèmes. Ce type de comportement se manifeste probablement surtout lorsque l'attraction latérale des particules adsorbées est très forte. En effet, les amas bidimensionnels sont alors très rigides et adoptent préférentiellement une structure fractale ramifiée non compacte (absence de réarrangements). La couverture attendue est faible, mais peut évoluer avec la quantité totale de particules mises en jeu pour les raisons évoquées précédemment.

X. MATERIAUX ACCESSIBLES PAR COALESCENCE LIMITEE

Pour conclure ce chapitre, nous proposons d'illustrer la variété des matériaux accessibles. L'utilisation du phénomène de coalescence limitée présente de nombreux avantages. Elle permet d'obtenir des systèmes monodisperses de taille contrôlée (fonction de la masse de particules introduite), sur une très large gamme de taille (fonction du diamètre des particules et du type d'agitation) allant du micromètre au centimètre, avec des instruments d'agitation simples.

X.1. émulsions microscopiques directes et inverses (figure 2.34)

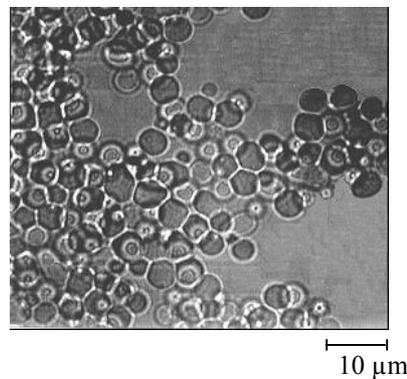


Figure 2.34: Emulsion directe d'huile de PDMS de viscosité 350 cP dans l'eau, stabilisée par des particules S1 observée au microscope optique.

Ces émulsions présentent l'avantage de ne contenir aucune trace de tensioactif ou d'agent émulsifiant organique. Leur stabilité et leur propriétés rhéologiques hors du commun seront détaillées dans la suite de ce manuscrit (chapitres 3 et 4).

X.2. émulsions macroscopiques (de diamètre pouvant aller jusqu'au centimètre), directes et inverses (figure 2.35) [16]

De telles émulsions ne sont stables que quelques heures lorsque les films sont stabilisés par des tensioactifs. L'emploi de particules colloïdales permet d'obtenir une stabilité de l'ordre de plusieurs mois. Ces matériaux présentent un grand intérêt technologique : les gouttes étant de très grande taille, la quantité d'interface est très faible et le matériau reste fluide malgré sa fraction volumique élevée. Il est ainsi possible de disposer d'émulsions

stables au stockage très concentrées ($\phi > 0,8$) et dotées de viscosités aussi faibles que celle de l'eau.

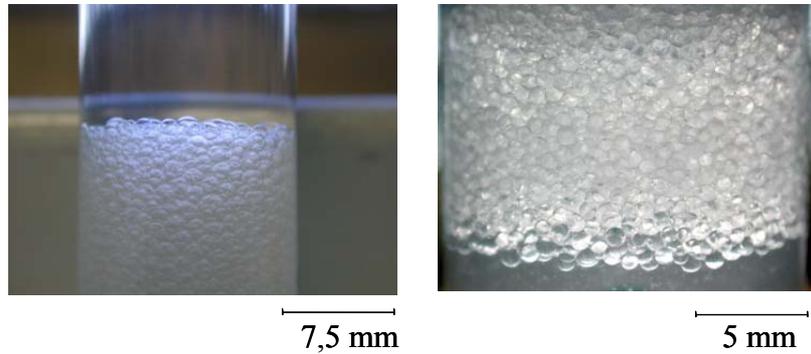


Figure 2.35: Emulsion inverse d'eau dans le dodécane ($\phi=0,5$) stabilisée par les particules S2 (à gauche). Emulsion directe d'huile de PDMS de viscosité 350 cP dans l'eau ($\phi=0,5$) stabilisée par les particules S1 (à droite).

X.3. émulsions multiples (figure 2.36)

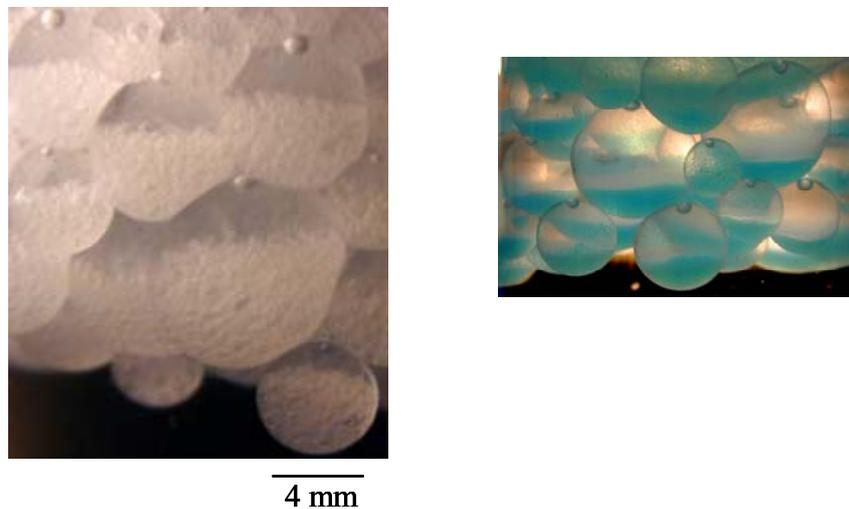


Figure 2.36: Emulsion multiple d'eau dans l'huile dans l'eau. Les gouttes de dodécane sont stabilisées par des particules S1 et contiennent des gouttes d'eau stabilisées par des particules S2. Sur la photo de droite, les gouttes internes contiennent du sulfate de cuivre à $0,1 \text{ Mol.l}^{-1}$ (coloration bleue).

Ces émulsions sont préparées en deux étapes : l'émulsion inverse (eau dans le dodécane) est préparée par coalescence limitée, puis devient ensuite la phase dispersée pour la

fabrication de l'émulsion multiple, elle aussi obtenue par coalescence limitée. Lors de la seconde étape, l'agitation appliquée pour l'émulsification doit être plus faible que celle appliquée lors de la première étape afin de ne pas refragmenter l'émulsion inverse. Pour stabiliser ces émulsions multiples, nous avons utilisé deux types de particules colloïdales différents : les particules S2 pour l'émulsion inverse, et les particules S1 pour l'émulsion directe.

La figure 2.36 est une photo d'une émulsion multiple. On observe très nettement les gouttes d'eau internes qui sédimentent à l'intérieur des globules de dodécane, eux-même dispersés dans l'eau. La concentration en gouttelettes internes a volontairement été ajustée de telle sorte que l'on observe leur sédimentation. Les émulsions doubles présentent un intérêt pour l'encapsulation de principes actifs, de par leur structure compartimentée. Les gouttes internes peuvent en effet contenir un principe actif hydrophile susceptible d'être relargué dans la phase aqueuse externe. Nous avons donc réalisé cette expérience en dissolvant du sulfate de cuivre dans les gouttes internes ($0,1 \text{ Mol.l}^{-1}$, coloration bleue intense) afin de disposer d'un traceur permettant de révéler la fuite. Il est en effet possible de suivre visuellement la libération du sulfate de cuivre depuis les gouttes d'eau internes vers la phase aqueuse externe. Aucune coloration de la phase aqueuse externe n'a été observée après plus d'une année (figure 2.36). Ce résultat est spectaculaire dans la mesure où l'encapsulation dans les émulsions doubles à base de tensioactifs dépasse rarement quelques heures ou quelques jours [17]. Les applications des émulsions doubles requièrent généralement le relarguage d'espèces actives dans des conditions contrôlées. Dans le cas des émulsions doubles à base de particules colloïdales, ce relarguage peut être provoqué mécaniquement, par application d'un cisaillement.

X.4. émulsions à base d'huiles cristallisables [18]

La stabilisation d'émulsion dont la phase dispersée est totalement ou partiellement cristallisée à température ambiante est souvent problématique. En effet, la phase dispersée adopte généralement une forme anisotrope à l'état cristallisé. La surface des gouttes devient alors irrégulière et présente des « protubérances » ou « pointes » à l'échelle de plusieurs dizaines de nanomètres. Lorsque deux gouttes entrent en contact, toute la pression du contact est supportée par les pointes. Elles peuvent alors percer le film de phase continue séparant les gouttes. Cette instabilité, appelée « edge-piercing », conduit à une déstabilisation rapide des

émulsions d'huile cristallisable stabilisées par des tensioactifs à des températures inférieures ou égales à la température de cristallisation de l'huile.

L'utilisation de particules colloïdales pour stabiliser ce type d'émulsion permet d'obtenir des matériaux stables, même en-dessous de la température de cristallisation de la phase dispersée. Deux hypothèses permettent d'expliquer cette stabilisation :

- les particules solides forment, en surface des gouttes, une couche d'épaisseur supérieure à la taille des aspérités. Lorsque deux gouttes entrent en collision, ce sont alors les couches de particules qui sont au contact et l'émulsion reste stable.
- la présence des particules à l'interface modifie le mode de cristallisation de la phase dispersée ; les cristaux deviennent plus nombreux et aussi plus petits. Chaque particule constitue en effet un site de nucléation et les objets formés sont généralement moins anisotropes et présentent une rugosité de surface réduite. Ainsi, une huile de paraffine qui cristallise sous forme de plaquettes hexagonales, traduisant la présence de monocristaux en l'absence de particules, forme des gouttes globalement moins anisotropes en présence de particules à l'interface (figures 2.37 et 2.38).

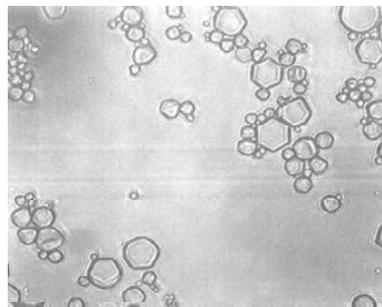


Figure 2.37: Emulsion diluée d'huile de paraffine cristallisée dans l'eau en présence de tensioactif.

Des émulsions directes d'huile de paraffine (cristallisée à température ambiante) dans l'eau, stabilisées par des particules de silice de 100nm de diamètre, partiellement hydrophobées, ont été préparées par coalescence limitée, en utilisant un agitateur de type ultra-turrax. Sur la figure 2.38, on observe très nettement le caractère légèrement anisotrope des gouttes après cristallisation (à l'état liquide, les gouttes étaient parfaitement sphériques). L'évolution de l'inverse du diamètre en fonction de la masse m_p de particules introduite est également reportée sur la figure 2.38. La relation linéaire obtenue, caractéristique du phénomène de coalescence limitée, permet d'estimer la surface spécifique $s_f = 5,2 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$. La

valeur obtenue en supposant que les particules constituent une monocouche dense (compacité=0,9, angle de contact = 90°) à la surface des gouttes est de $7,5 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$. La couche de particules est donc relativement dense et permet d'empêcher toute instabilité de type « edge-piercing ».

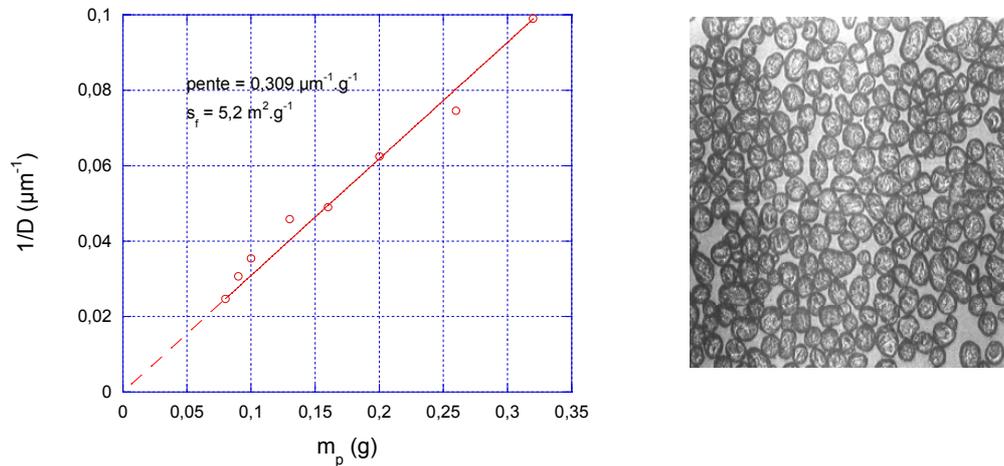


Figure 2.38: Evolution de l'inverse du diamètre moyen en fonction de la masse m_p de particules introduite pour des émulsions directes de 2,5g d'huile de paraffine cristallisable dans 12,5g d'eau (à gauche). Emulsion d'huile de paraffine cristallisée dans l'eau stabilisée par des particules colloïdales de 100 nm de diamètre.

Afin d'observer l'empilement dense des particules sur l'interface, nous avons également stabilisé des émulsions d'huile cristallisable avec des particules de plus grand diamètre ($=1\mu\text{m}$). On distingue bien sur la figure 2.39 l'arrangement hexagonal et les défauts d'empilement dans la couche de particules.

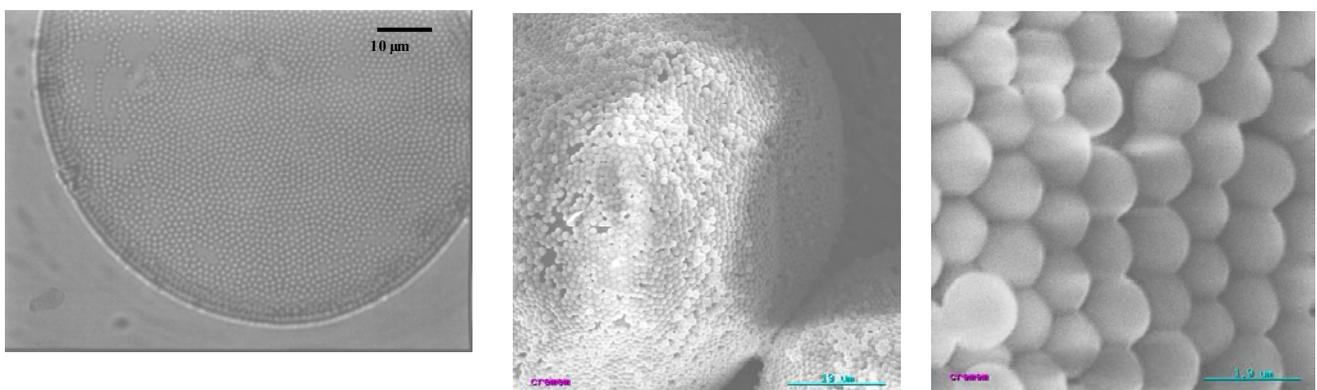


Figure 2.39: Emulsion d'huile de paraffine cristallisée dans l'eau stabilisée par des particules colloïdales de 1 μm de diamètre. Observation au microscope optique (à gauche), et au microscope électronique à balayage (centre et droite).

La variété de matériaux accessibles par coalescence limitée justifie la nécessité de bien comprendre et maîtriser ce phénomène. L'étude présentée dans ce chapitre a apporté quelques éléments de compréhension concernant l'évolution cinétique et l'état final des matériaux obtenus par coalescence limitée. Ces mêmes matériaux calibrés seront employés dans la suite de ce mémoire pour caractériser les propriétés interfaciales des couches adsorbées et leur relation avec des propriétés macroscopiques telles que la stabilité, les modules élastiques et visqueux, ou bien encore la pression osmotique des émulsions concentrées.

XI. RESUME DES PRINCIPAUX RESULTATS DU CHAPITRE 2

Les principaux résultats obtenus dans ce chapitre peuvent se décliner comme suit:

- 1) La coalescence limitée est un phénomène qui se manifeste lorsque l'interface déployée par l'ensemble des gouttes est très supérieure à la surface susceptible d'être protégée par les particules. L'adsorption étant irréversible, la coalescence réduit la quantité d'interface et s'interrompt lorsque la densité de particules adsorbées devient suffisante pour stabiliser les films. Nous avons choisi d'étudier des émulsions concentrées ($\phi > 0,7$) de diamètre macroscopique afin de suivre aisément l'évolution cinétique du système.
- 2) La distribution granulométrique des gouttes dans une émulsion soumise à la coalescence limitée reste très resserrée tout au long du processus et cela quels que soient la fraction volumique des gouttes et le mode d'agitation qui a précédé.
- 3) La fréquence de coalescence ω est définie comme le nombre d'évènements de coalescence par unité de temps et par unité de surface des gouttes. A concentration surfacique des particules constante, ω est une fonction décroissante du diamètre moyen des gouttes.
- 4) De façon générale, le diamètre final des gouttes est inversement proportionnel à la masse de particules introduite. Un modèle simple fondé sur l'adsorption totale et irréversible des particules permet de justifier ce résultat.
- 5) L'état d'adsorption final est caractérisé par le paramètre s_f (surface spécifique) qui représente la quantité d'interface stabilisée par unité de masse des particules (m^2g^{-1}). s_f dépend du type d'agitation appliquée pour fabriquer les émulsions. Seules les particules initialement floculées dans la phase continue donnent des émulsions

cinétiquement stables. Dans un système faiblement agité, l'adsorption des particules s'effectue à l'échelle des amas et de ce fait la valeur de s_f est faible. Dans les systèmes fortement agités, s_f est comparable à la valeur théorique correspondant à une monocouche en empilement dense. La valeur de s_f est parfois supérieure à cette valeur théorique, ce qui prouve qu'il n'est pas nécessaire que la couverture soit complète et uniforme pour stabiliser une émulsion.

- 6) La coalescence limitée est un processus robuste, capable d'engendrer des matériaux monodisperses quelles que soient les conditions d'agitation et la fraction volumique des gouttes. Des matériaux variés ont pu être obtenus sur une très large gamme de diamètres : de quelques micromètres à plusieurs millimètres. Des mousses bilyquides macroscopiques ont ainsi été fabriquées ; leur stabilité cinétique à l'échelle de plusieurs mois est surprenante. De même, nous sommes parvenus à stabiliser durablement des émulsions à bases de paraffines cristallisables alors qu'il est impossible de stabiliser ces mêmes matériaux à l'échelle de plus de quelques heures en présence de tensioactifs.

Références bibliographiques

- [1] R.M. Wiley, *J. Colloid Sci.* **9**, 427 (1954)
- [2] V. Schmitt, S. Arditty, F. Leal-Calderon, *Emulsions : Structure, Stability and Interactions*, Ch. 17, Elsevier (2004)
- [3] N.P. Ashby, B.P. Binks, V.N. Paunov, *Chem. Comm.* 436 (2004)
- [4] E.J. Stancik, G.G. Fuller, *Langmuir* **20**, 4805 (2004).
- [5] O. Reynolds, *Phil. Trans. Roy. Soc. London A***177**, 157 (1886)
- [6] B.V. Derjaguin, *Kolloid Zh.* **17**, 205 (1955)
- [7] H.C. Hamaker, *Physica* **4**, 1059 (1937)
- [8] G.F. Scheele, D.E. Leng, *Chem. Eng. Sci.* **26**, 1867 (1971)
- [9] I.B. Ivanov, T.T. Traykov, *Int. J. Multiphase Flow* **2**, 397 (1976)
- [10] D.S. Valkovska, K.D. Danov, I.B. Ivanov, *Adv. Colloid Interface Sci.* **96**, 101 (2002)
- [11] H.M. Princen, *Langmuir* **4**, 164 (1988)
- [12] I.B. Ivanov, D.S. Dimitrov, *Thin liquid films*, Chapter 7, Ed. I.B. Ivanov, M. Dekker, NY (1988)
- [13] A. Hasmy, R. Paredes, O. Sonneville-Aubrun, B. Cabane, R. Botet, *Phys Rev Lett* **82**, 3368 (1999)
- [14] T.H. Whitesides, D.S. Ross, *J. Colloid Interface Sci.* **169**, 48-59 (1995)
- [15] E. Vignati, R. Piazza, T.P. Lockhart, *Langmuir*, **19**, 6650 (2003)
- [16] Brevet CNRS-Rhodia Chimie, n° 03 03942 déposé le 31 mars 2003 : « Emulsion comprenant des particules de silice amphiphile et son procédé de préparation »
inventeurs : S. Arditty, J.-Y. Chane-Ching, D. Monin, S. Ravaine, S. Reculosa, V. Schmitt
- [17] K. Pays, J. Kahn, B. Pouligny, J. Bibette, F. Leal-Calderon, *J. Controlled Release* **79**, 193 (2002)
- [18] Brevet CNRS, n° 04 00761 déposé le 27 janvier 2004 : « Compositions d'huile cristallisable stabilisées par des particules solides colloïdales »
inventeurs : V. Schmitt, F. Leal-Calderon, J. Kahn, S. Reculosa, S. Ravaine

Annexe chapitre 2

Lorsqu'une émulsion est concentrée à une fraction volumique de phase dispersée supérieure à la fraction critique d'empilement aléatoire compact ϕ^* , les gouttes commencent à se déformer. Les surfaces de contact entre les gouttes peuvent alors être modélisées par des films cylindriques plats, de rayon R_f (figure A.1).

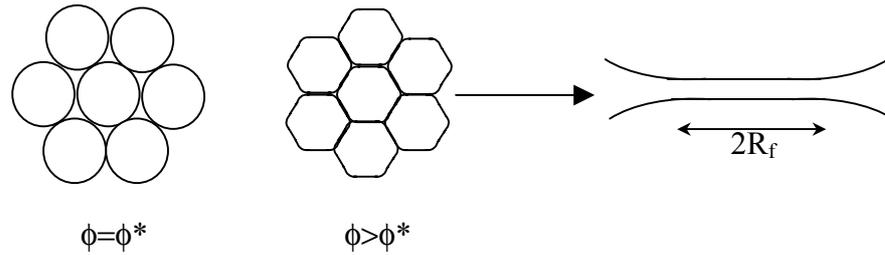


Figure A.1: Empilement de gouttes. La surface de contact entre gouttes est d'autant plus grande que ϕ est élevée.

Princen a démontré [1-3] que le rapport de la surface des films S_f , à une fraction volumique ϕ de phase dispersée, à la surface totale des gouttes non déformées S_0 était une fonction de ϕ uniquement et s'écrivait pour une émulsion polydispense, en supposant une coordinence d'environ 12 :

$$\frac{S_f}{S_0} = \frac{1,083}{\phi^{\frac{2}{3}}} \left[1 - \frac{3,20}{\left(\frac{\phi}{1-\phi} + 7,70 \right)^{\frac{1}{2}}} \right] \quad (1)$$

Cette expression est valable pour des fractions volumiques ϕ telles que : $\phi^*=0,715 \leq \phi \leq 0,975$.

Le préfacteur $\frac{1,083}{\phi^{\frac{2}{3}}}$ est d'origine purement géométrique, $1,083 = S(1)/S_0$ représentant le

rapport de la surface d'une goutte déformée à $\phi=1$ à la surface d'une goutte non déformée. Le reste de l'expression est établi de manière empirique.

Dans le cas des émulsions monodisperses, nous pouvons supposer que la forme de cette équation n'est pas trop modifiée. Cependant, la fraction critique d'empilement aléatoire est $\phi^*=0,635$. D'autre part, Princen [3] a montré que dans le cas d'émulsions monodisperses,

$S(1)/S_0=1,097$. On peut alors écrire : $\frac{S_f}{S_0} = \frac{1,097}{\phi^{\frac{2}{3}}} f(\phi)$, avec $f(\phi) = 1 - \frac{A}{\left(\frac{\phi}{1-\phi} + B\right)^{\frac{1}{2}}}$, où A et

B sont des constantes à déterminer. La condition $f(0,635)=0$ nous donne une relation entre les paramètres A et B :

$$A^2 = 1,74 + B \quad (2)$$

Plusieurs auteurs [4-5] ont calculé l'énergie W_s associée à l'augmentation de surface provoquée par le contact entre deux gouttes. Lorsque la déformation associée est faible, cette énergie s'écrit :

$$W_s(R_f) = 2\gamma(S - S_0) = \gamma \frac{\pi R_f^4}{2 R^2}, \quad \text{pour } \left(\frac{R_f}{R}\right)^2 \ll 1 \quad (3)$$

où R_f est le rayon de la surface de contact, R le rayon des gouttes non déformées et γ la tension interfaciale des gouttes non déformées. On en déduit alors, pour une coordonnée de 12, dans le cas de faibles déformations :

$$\frac{S}{S_0} = 1 + \frac{3}{4} \left(\frac{R_f}{R}\right)^4 \quad (4)$$

On obtient donc pour de faibles déformations :

$$\frac{S_f}{S_0} = \frac{12\pi R_f^2}{4\pi R^2} = 3 \left(\frac{R_f}{R}\right)^2 = \sqrt{12 \left(\frac{S}{S_0} - 1\right)} \quad (5)$$

Nous allons montrer que pour $\phi^*=0,635 < \phi < 0,95$, on peut écrire (expression (10) chapitre 3, paragraphe II.3) :

$$\frac{S}{S_0} - 1 = \frac{1,7}{6} (\phi - 0,635)^2 \quad (6)$$

Avec les relations (5) et (6), nous obtenons l'expression de S_f/S_0 en fonction de ϕ uniquement, dans le cas d'émulsions monodisperses avec une coordonnée de 12, dans le cas de faibles déformations. En utilisant alors l'expression générale de S_f/S_0 ainsi que la relation (2), il est possible de déterminer les paramètres A et B qui permettent de décrire toutes les déformations pour $\phi^*=0,635 < \phi < 0,95$ (figure A.2).

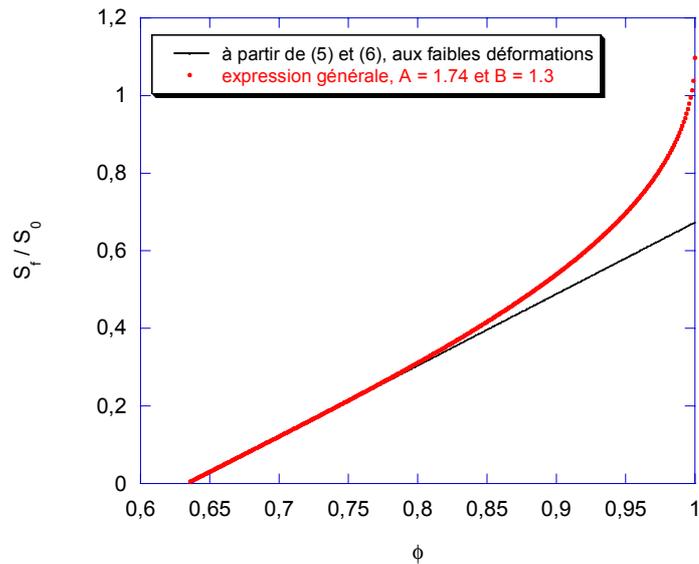


Figure A.2: paramétrage de $S_f/S_0 = f(\phi)$ dans le cas d'émulsions monodisperses, avec une coordonnée de 12 ; $A=1,74$ et $B=1,3$

On obtient donc une expression similaire à (1), mais pour les émulsions monodisperses, en supposant une coordonnée d'environ 12 :

$$\frac{S_f}{S_0} = \frac{1,097}{\phi^{\frac{2}{3}}} \left[1 - \frac{1,74}{\left(\frac{\phi}{1-\phi} + 1,3 \right)^{\frac{1}{2}}} \right] \quad (7)$$

Cette expression, valable pour des fractions volumiques ϕ telles que : $\phi^*=0,635 \leq \phi \leq 0,95$, permet notamment de relier le rayon du film plat formé entre deux gouttes, R_f , au rayon de la goutte non déformée, R , en fonction de la fraction volumique ϕ .

- [1] H.M. Princen, J. Colloid Interface Sci., **105**, 150 (1985)
- [2] H.M. Princen, A.D. Kiss, Langmuir, **3**, 36 (1987)
- [3] H.M. Princen, Langmuir, **4**, 164 (1988)
- [4] N.D. Denkov, P.A. Kralchevsky, I.B. Ivanov, C.S. Vassilieff, J. Colloid Interface Sci., **143**, 157 (1991)
- [5] K.D. Danov, D.P. Petsev, N.D. Denkov, R. Borwankar, J. Chem. Phys., **99**, 7179 (1993)

Chapitre 3

Propriétés des interfaces et stabilité des films

L'objectif de ce chapitre est de caractériser les propriétés des interfaces dans les émulsions de Pickering. Dans un premier temps, nous mettrons en évidence la « rigidité » des interfaces par deux observations macroscopiques. Nous essaierons ensuite, par deux méthodes indépendantes, d'obtenir des informations quantitatives sur les propriétés élastiques des interfaces et de les relier à la stabilité des films qui séparent les gouttes.

I. STABILITE DES EMULSIONS

Une émulsion de PDMS (350 cP) dans l'eau stabilisée par des particules S1, avec des gouttes de diamètre $3\mu\text{m}$, est placée dans une étuve à 40°C durant 3 jours. Le matériau résultant est présenté sur la figure 3.1.

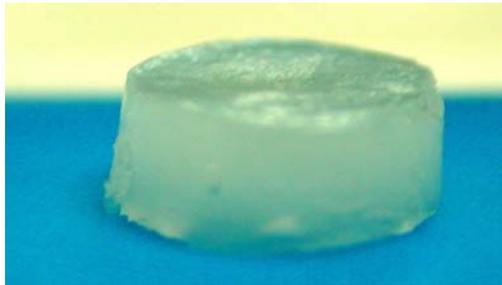


Figure 3.1: Photo d'une émulsion directe d'huile PDMS de viscosité 350cP dans l'eau stabilisée par des particules S1 après 3 jours dans une étuve à 40°C .

L'émulsion s'est entièrement déshydratée tout en préservant une structure homogène. La texture du matériau obtenu, constitué de particules colloïdales et d'huile PDMS, s'apparente à celle d'une gomme élastique. La cohésion de cette émulsion séchée est uniquement liée aux propriétés des interfaces. En effectuant la même expérience avec une émulsion stabilisée par des tensioactifs, nous obtenons une séparation complète de l'eau, qui s'évapore, et de l'huile après seulement quelques heures.

La figure 3.2 est la photo d'une émulsion millimétrique d'eau dans le PDMS (10 cP) stabilisée par des particules S2. On distingue nettement trois gouttes de phase dispersée ayant coalescé et formant un objet dont la forme est « figée », c'est-à-dire non relaxée.

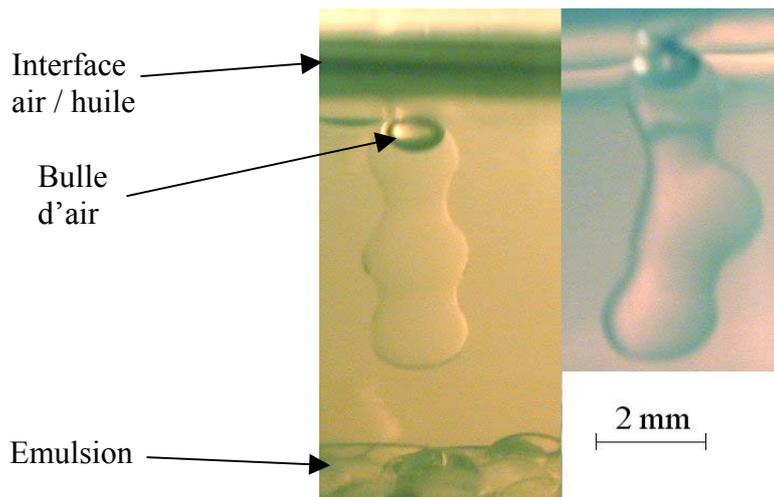


Figure 3.2: Photo de gouttes d'eau dans de l'huile PDMS de viscosité 10cP stabilisées par des particules S2 ayant coalescé.

On observe sur la partie gauche de la figure que la goutte affleure la surface. Cela est simplement dû à la présence d'une bulle d'air accidentellement emprisonnée dans la goutte d'eau, qui compense les différences de densité entre l'eau et le PDMS.

Nous avons également observé, dans des conditions d'agitation turbulentes (ultraturrax), la formation de gouttes microscopiques de phase dispersée non sphériques et stables (figure 3.3).

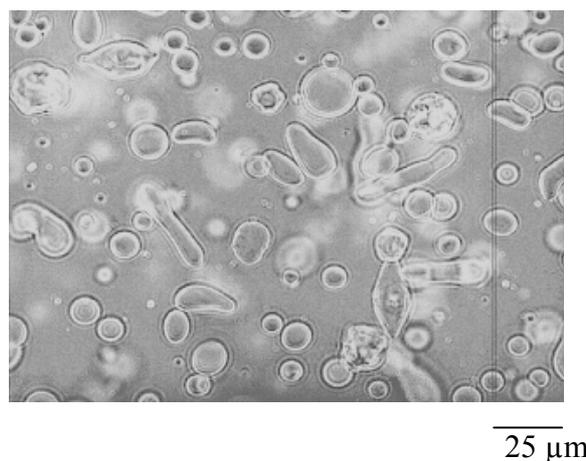


Figure 3.3: Emulsion directe (H/E) de PDMS 350 cP dans l'eau, stabilisée par des particules, préparée à l'ultraturrax. Observation au microscope optique.

Dans l'exemple qui suit, un mélange d'eau (5%), d'huile (85%) et de particules S2 (10%) est soumis à une agitation manuelle. L'émulsion obtenue est de type eau-dans-huile avec des gouttes de taille moyenne supérieure à $100\mu\text{m}$. L'huile contient un très grand excès de particules par rapport à ce qui est strictement nécessaire pour recouvrir les surfaces. Cette émulsion primaire est ensuite cisailée dans l'entrefer d'un rhéomètre en géométrie cône-plan. Le résultat est présenté sur la figure 3.4. L'émulsion finale est constituée d'ellipsoïdes prolates dont la surface est totalement rigide et froissée (voir image de droite). Sous l'effet du cisaillement, les gouttes de l'émulsion primaire ont été fragmentées en des gouttes de diamètre inférieur. La forme finale de ces dernières résulte du couplage entre le cisaillement et l'adsorption des particules : le cisaillement fixe la forme ellipsoïdale pendant que l'adsorption rigidifie la surface.

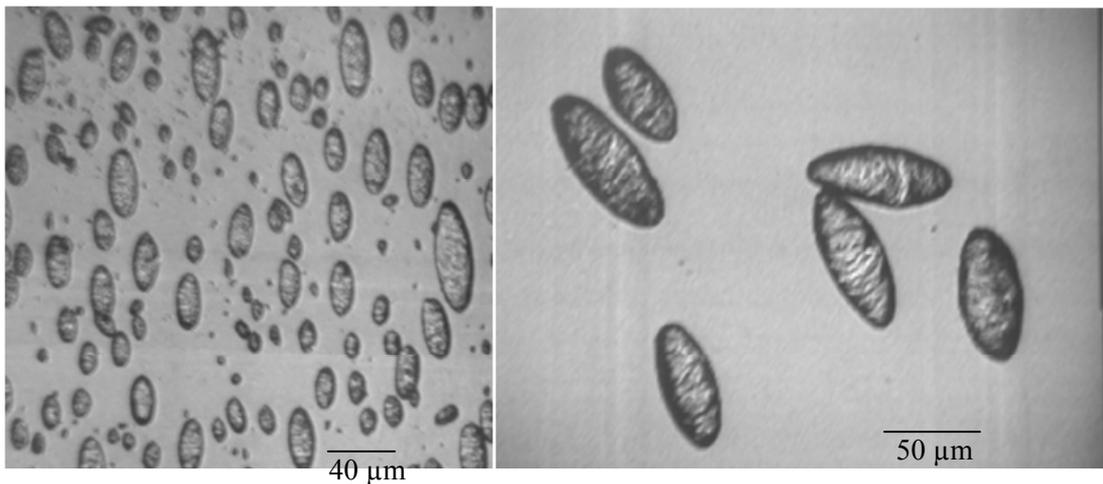


Figure 3.4: Emulsion inverse (E/H) d'eau dans le dodécane, stabilisée par des particules S2. Observation au microscope optique.

Les expériences précédentes mettent en lumière le caractère « solide » des interfaces couvertes par des particules colloïdales. Notons que les exemples présentés correspondent à des situations « extrêmes » choisies pour clairement illustrer notre propos. Le premier objectif de ce chapitre sera d'obtenir des informations quantitatives sur les propriétés élastiques des surfaces dans les émulsions de Pickering. L'un des moyens les plus simples consiste à concentrer les gouttes suffisamment pour que les surfaces se mettent en contact et se déforment. Dans ces conditions, l'énergie à fournir au système pour l'amener à une fraction volumique de gouttes ϕ ne dépend plus que des propriétés de la surface. Par rapport aux exemples précédents, les systèmes sélectionnés pour réaliser l'étude ont des élasticités moins marquées mais adaptées à la technique de mesure choisie.

II. ETUDE DES FILMS PAR COMPRESSION OSMOTIQUE

II.1. Pression osmotique dans une émulsion concentrée

Considérons une émulsion directe (H/E) en contact avec un réservoir d'eau par l'intermédiaire d'une membrane semi-perméable, c'est-à-dire perméable à l'eau, mais ne laissant pas passer les gouttes de phase dispersée, l'ensemble étant placé entre deux pistons (figure 3.5).

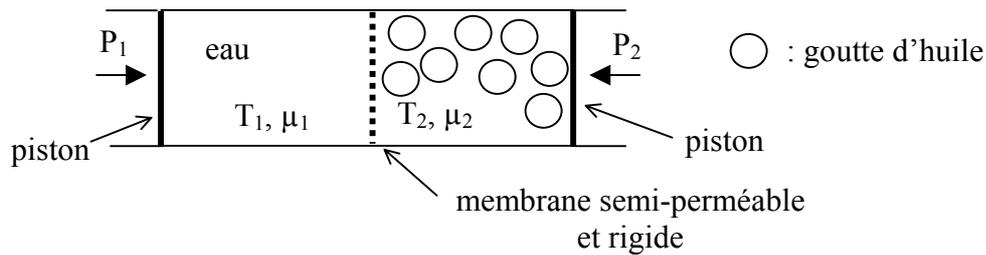


Figure 3.5: Schéma d'une émulsion séparée d'un réservoir d'eau par une membrane semi-perméable rigide, l'ensemble étant placé entre deux pistons rigides. La membrane permet l'échange d'eau entre l'émulsion et le réservoir, mais ne laisse pas passer les gouttes de phase dispersée. T_1 et T_2 représentent les températures dans les deux compartiments, μ_1 et μ_2 les potentiels chimiques de l'eau et P_1 et P_2 les pressions exercées sur les deux pistons.

A l'équilibre chimique, les températures T_1 et T_2 sont égales, de même que les potentiels chimiques de l'eau : $\mu_1 = \mu_2$. La pression osmotique Π est la différence de pression à exercer entre les deux pistons pour maintenir la fraction volumique de gouttes à une valeur donnée ϕ_v : $\Pi = P_2 - P_1$. D'un point de vue plus formel [1], la pression osmotique d'une émulsion est définie comme la dérivée de l'énergie libre totale des gouttes, F , par rapport au volume total, V , à volume de phase dispersée fixé, V_0 :

$$\Pi = - \left. \frac{\partial F}{\partial V} \right|_{V_0} \quad (1)$$

La fraction volumique de phase dispersée étant définie comme : $\phi_v = \frac{V_0}{V}$, on obtient

$\frac{dV}{V_0} = - \frac{d\phi_v}{\phi_v^2}$. La pression osmotique peut donc être exprimée en fonction de la dérivée de

l'énergie libre F des gouttes par rapport à ϕ_v :

$$\Pi = \frac{\phi_v^2}{V_0} \frac{\partial F}{\partial \phi_v} \Big|_{V_0} \quad (2)$$

Lorsqu'une émulsion constituée de N gouttes identiques de surface S est concentrée à une fraction volumique ϕ_v supérieure à la fraction d'empilement aléatoire compact $\phi_c=0,635$, les gouttes au contact se déforment. Le travail $-\Pi dV$ fourni pour concentrer l'émulsion à cette fraction volumique ϕ_v est alors intégralement transformé en énergie élastique. Pour des gouttes à surface « fluides », l'énergie stockée à l'interface est égale à γNdS , γ étant la tension interfaciale entre les deux milieux. L'énergie libre de l'émulsion s'écrit alors simplement comme $F = \gamma NS$ et on obtient :

$$\Pi = \gamma \phi_v^2 \frac{d\left(\frac{NS}{V_0}\right)}{d\phi_v} = 3 \frac{\gamma}{R} \phi_v^2 \frac{d\left(\frac{S}{S_0}\right)}{d\phi_v} \quad (3)$$

où R est le rayon des gouttes non déformées [2]. La relation (3) montre que la pression osmotique représente l'énergie nécessaire pour étirer les surfaces par compression des gouttes pour $\phi_v > \phi_c$.

II.2. Principe de la mesure de pression osmotique par centrifugation

Dans une émulsion, les densités des phases continues (ρ_c) et dispersée (ρ_d) sont généralement différentes. Ainsi, la pesanteur tend à concentrer les gouttes d'une émulsion initialement diluée au sommet ($\Delta\rho=\rho_c-\rho_d>0$, crémage) ou au fond ($\Delta\rho<0$, sédimentation) du récipient. La crème ou le sédiment sont des zones concentrées où règne un équilibre mécanique entre la pesanteur et la pression osmotique :

$$[\Pi(x+dx) - \Pi(x)]S = \Delta\rho g \phi(x) S dx \quad (4)$$

L'équation précédente est obtenue en considérant un élément de volume de section S et d'épaisseur dx (figure 3.6). $\phi(x)$ est la fraction volumique de la phase dispersée à la hauteur x et g est l'accélération de la pesanteur. On peut aussi écrire l'équation (4) sous la forme

$$\frac{\partial \Pi(x)}{\partial x} = \Delta\rho g \phi(x) \quad (5)$$

Autrement dit, la pression osmotique peut être déduite de la mesure de $\phi(x)$:

$$\Pi(x) = \int_{x_0}^x \Delta\rho g \phi(x) dx \quad (6)$$

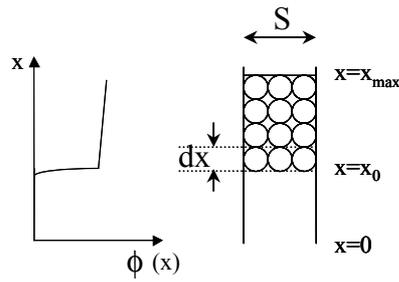


Figure 3.6: Schéma de la variation de $\phi(x)$ dans une émulsion, après crémage.

On obtient *in fine* la relation $\Pi(\phi)$ qui n'est autre que l'équation d'état de l'émulsion concentrée. En pratique, la courbe $\Pi(\phi)$ peut être obtenue en laissant agir la pesanteur pendant plusieurs jours ou semaines jusqu'à ce que l'équilibre mécanique soit atteint. Il suffit ensuite de mesurer la fraction volumique $\phi(x)$ à différentes hauteurs x de la crème (ou du sédiment) pour calculer Π (équation (6)). On peut aussi soumettre l'émulsion à la centrifugation de façon à réduire le temps d'équilibre et à accéder à des gammes de pression osmotique plus élevées. Dans ce cas, g doit être remplacé par l'accélération centrifuge $a(x)=\omega^2 x$ et donc :

$$\Pi(x) = \int_{x_0}^x \Delta\rho\omega^2 x\phi(x)dx$$

Avant centrifugation

A l'équilibre

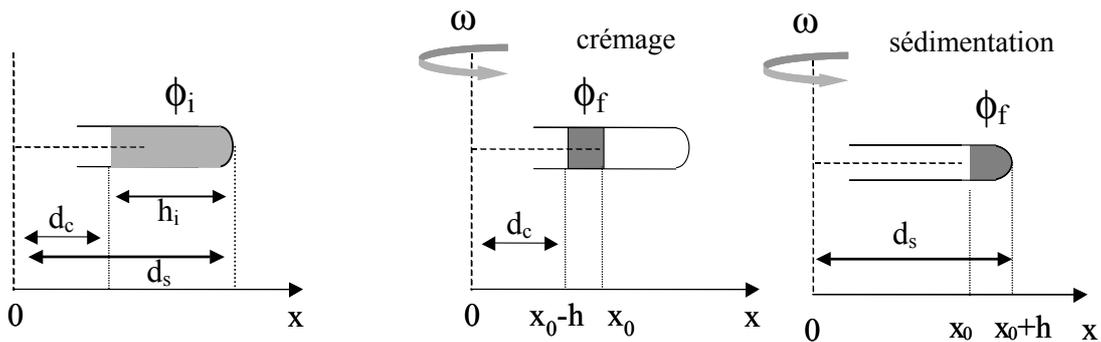


Figure 3.7: Schéma de la méthode expérimentale

Si la hauteur de crème est faible devant la bras de levier d_c de la centrifugeuse ($\frac{h}{d_c} \ll 1$), la fraction volumique dans la crème est pratiquement constante et égale à ϕ_f avec

$\phi_i h_i = \phi_f h$ (équation de conservation). On peut alors calculer aisément la pression osmotique à la surface de la crème :

$$\Pi_{\max \text{ crémage}} = |\Delta\rho| \phi_f \omega^2 \left(d_c h + \frac{h^2}{2} \right) \quad (7)$$

Dans le cas où les gouttes de phase dispersée sont plus denses que la phase continue, la pression osmotique est maximale au fond du sédiment et s'écrit :

$$\Pi_{\max \text{ sédimentation}} = |\Delta\rho| \phi_f \omega^2 \left(d_s h - \frac{h^2}{2} \right) \quad (8)$$

Avant centrifugation, la fraction volumique initiale ϕ_i de phase dispersée est déterminée par extrait sec. ϕ_i doit être suffisamment faible pour que la hauteur de crème (resp. de sédiment) obtenue après centrifugation ne soit pas trop élevée. Après centrifugation, on mesure la hauteur de crème h (resp. de sédiment) ainsi que la fraction volumique ϕ_f de phase dispersée par extrait sec en prélevant une fine couche d'émulsion à la surface de la crème (resp. au fond du sédiment). On peut alors calculer la valeur de Π_{\max} et tracer les courbes $\Pi(\phi)$. Notons que le temps de centrifugation doit être suffisamment long (typiquement 6 heures pour nos systèmes) pour que l'état stationnaire soit atteint. Π_{\max} est proportionnel à la différence des masses volumiques $|\Delta\rho| = |\rho_d - \rho_c|$. $\Delta\rho$ est en général faible ($\Delta\rho < 0,3 \text{ g.cm}^{-3}$) de sorte que ρ_d et ρ_c doivent être connues avec précision. Pour les émulsions de Pickering, la masse volumique des gouttes ρ_d est calculée en tenant compte de la masse de particules adsorbées à la surface.

II.3. Résultats obtenus sur les émulsions stabilisées par des tensioactifs

Mason [3] a utilisé cette méthode pour déterminer les équations d'état $\Pi(\phi)$ d'émulsions monodisperses concentrées, stabilisées par des tensioactifs. Il a montré qu'après normalisation des valeurs expérimentales de pression osmotique et de module élastique G' (voir chapitre 4) par la demi-pression de Laplace $\frac{\gamma}{R}$, on obtenait une courbe unique, quel que soit le système eau-huile-tensioactif utilisé. Cette courbe maîtresse est présentée sur la figure 3.8.

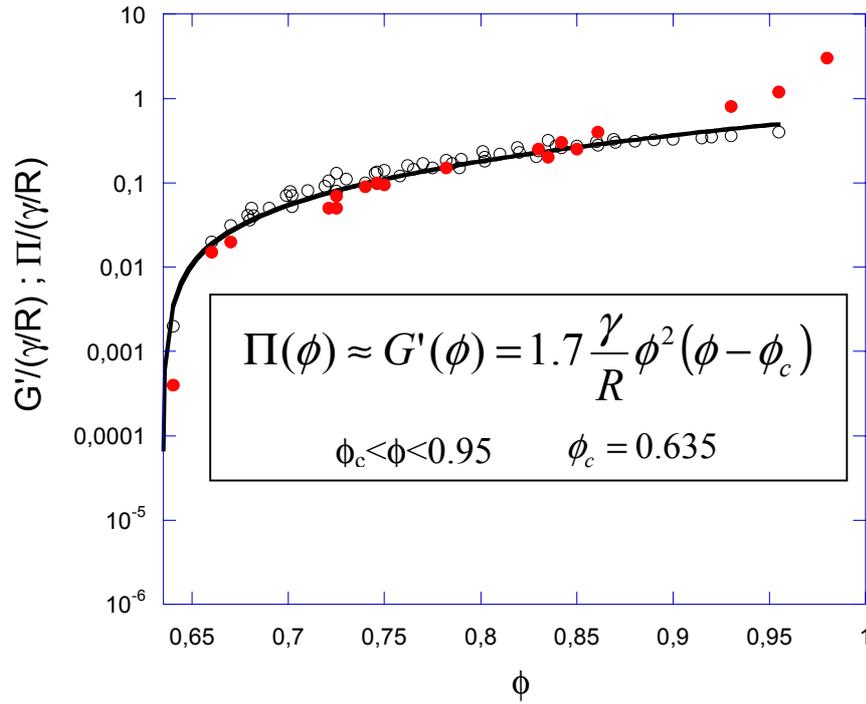


Figure 3.8: Courbe maîtresse $\frac{G'(\phi)}{\gamma/R}$ (symboles vides) et $\frac{\Pi(\phi)}{\gamma/R}$ (symboles pleins)

obtenue pour des émulsions monodisperses concentrées, stabilisées par des tensioactifs. Les points correspondent aux données expérimentales et le modèle est en trait plein.

Mason et al. ont également montré [4] que cette courbe pouvait être modélisée par une

$$\text{équation du type : } \frac{\Pi(\phi)}{\gamma/R} = B\phi^2(\phi - \phi_c) \quad \text{pour } 0,635 < \phi < 0,95 \quad (9)$$

où B et ϕ_c sont deux constantes qui dépendent de la polydispersité des gouttes. Pour les émulsions monodisperses concentrées, $\phi_c=0,635$ et une valeur acceptable pour B (voir figure 3.8) est B=1,7.

A partir des relations (3) et (9), on peut déterminer la relation $(S(\phi)-S_0)/S_0$ décrivant l'augmentation relative de surface d'une goutte lorsque celle-ci passe de la forme sphérique à un état déformé à la fraction volumique $\phi_v > \phi_c$, dans une émulsion monodisperse :

$$\frac{S(\phi) - S_0}{S_0} = \frac{1,7}{6}(\phi - \phi_c)^2, \text{ pour } \phi_c=0,635 < \phi < 0,95 \quad (10)$$

Pour des valeurs de ϕ supérieures à 0,95, le rapport $S(\phi)/S_0$ croît très rapidement. Par ailleurs, le rapport de la surface d'un tétradécaèdre (polyèdre à 14 faces : 6 faces carrées et 8 faces hexagonales), cellule idéale dans un système monodisperse à $0,94 < \phi < 1$, à la surface d'une

sphère de même volume est : $\frac{S(1)}{S_0} = 1,097$ [5]. L'augmentation relative de surface des gouttes par compression d'une émulsion monodisperse ne dépasse donc pas 10%.

II.4. Résultats obtenus sur des émulsions stabilisées par des particules

Dans les émulsions stabilisées par des tensioactifs, la pression osmotique est fixée par la quantité de surface des gouttes et par la tension interfaciale γ . Dans ce chapitre, nous chercherons à déterminer les paramètres qui déterminent la relation $\Pi(\phi)$ dans les émulsions concentrées stabilisées par des particules colloïdales. Les émulsions employées dans le cadre de cette étude sont souvent floculées et les expériences ont révélé qu'il existe une corrélation entre les valeurs de Π mesurées et l'état d'agrégation : toutes choses égales par ailleurs, la pression osmotique est plus élevée lorsque l'émulsion de départ est fortement floculée. Le premier paramètre qui sera analysé est donc l'état d'agrégation des gouttes.

II.4.1. Influence de la floculation sur la valeur de Π mesurée

La plupart des émulsions fabriquées sont légèrement ou fortement floculées. Ce résultat n'est pas surprenant dans la mesure où, pour obtenir des émulsions cinétiquement stables, les particules employées sont elles-mêmes agrégées. Dans les émulsions stabilisées par des particules solides, l'état de floculation des gouttes semble dépendre de nombreux facteurs. La nature des particules présentes sur l'interface joue certainement un rôle très important, mais nous avons également observé l'influence de facteurs tels que la pression d'homogénéisation appliquée lors de l'émulsification (voir chapitre 2, paragraphe VII, figure 2.19).

On peut aussi s'interroger sur la nature du contact entre les gouttes agrégées : s'agit-il simplement d'un contact médié par les interactions attractives entre couches de particules, ou s'agit-il d'un pont huileux formé entre deux gouttes par l'intermédiaire d'une petite zone non couverte par les particules (figure 3.9) ? Ce dernier cas de figure est tout à fait envisageable dans la mesure où les émulsions sont toutes issues d'un processus de coalescence limitée, à l'issue duquel la couverture des gouttes n'est ni totale, ni complètement homogène (chapitre 2). Il est donc possible que les gouttes se « collent » par l'intermédiaire de zones restées

vierges. Ces zones sont cependant suffisamment petites et les surfaces sont suffisamment rigides pour que ce « collage » n'entraîne pas la relaxation de forme des gouttes.

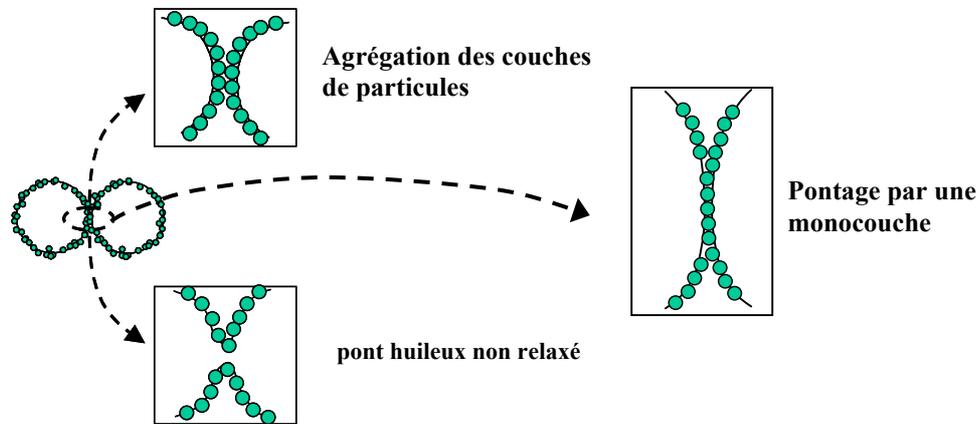


Figure 3.9: Schéma de la nature éventuelle du contact entre deux gouttes.

L'aggrégation peut aussi être due au pontage des surfaces par une monocouche de particules (figure 3.9). Une telle configuration est mécaniquement stable (pas de démouillage) dans la mesure où l'angle de contact est très certainement inférieur à 90° [6-7]. Ces trois types de contacts sont très probablement présents dans nos émulsions. L'observation en microscopie optique révèle que les gouttes sont redispersables par application d'un cisaillement, et qu'elles s'agrègent très rapidement à l'interruption du cisaillement. Il semble donc que ce soient plutôt les interactions attractives entre couches de particules qui dominent. Les contacts par ponts huileux sont certainement moins fréquents dans la mesure où ils nécessitent l'exploration d'un grand nombre de configurations avant de mettre en vis-à-vis des zones non-couvertes. Deux types d'interactions sont *a priori* responsables de l'aggrégation des gouttes : l'interaction de Van der Waals et l'interpénétration des couches adsorbées en mauvais solvant.

L'attraction de Van der Waals est *a priori* complexe car elle fait intervenir au moins deux composantes :

- l'attraction goutte-goutte à travers les couches de particules et la phase continue
- l'attraction particule-particule à travers la phase continue

Pour l'estimation de la première composante, on fera l'approximation que la couche de particules se comporte comme un milieu effectif de même nature que la phase continue. Le

potentiel d'interaction s'écrit : $V_{vaw} = -\frac{AR}{12h}$, où A est la constante de Hamaker (calculée

d'après la référence [8], R est le rayon des gouttes et h la distance entre les surfaces des

gouttes. V_{vdw} a été estimé pour les deux types d'huile (PDMS et dodécane) ainsi que pour les deux types de phase continue (eau et éthanol) employées dans cette étude. Ainsi, on trouve pour des gouttes de rayon $1\mu\text{m}$, distantes de $h=25\text{nm}$ (soit deux fois le rayon des particules stabilisant les gouttes), une interaction de :

- 3,3 kT entre deux gouttes de PDMS dans l'eau
- 3,6 kT entre deux gouttes de dodécane dans l'eau
- 2 kT entre deux gouttes de silicone dans l'éthanol

La même relation est utilisée pour l'estimation de la seconde composante, R étant cette fois le rayon des particules. Pour des particules de silice de rayon $12,5\text{nm}$, distantes de $h=0,6\text{nm}$ (longueur d'une chaîne octyl), on obtient :

- 4 kT entre deux particules à travers l'eau
- 2,8 kT entre deux particules à travers l'éthanol

Ainsi, lorsque la phase continue est de l'éthanol, les interactions de Van der Waals sont plus faibles.

Dans l'eau, les greffons alkyls en surface des particules se trouvent en mauvais solvant et auront donc tendance à s'interpénétrer. Il apparaît de ce fait une interaction liée à l'interpénétration des chaînes (figure 3.10). Le potentiel d'interaction se décompose en deux parties : une partie attractive liée à l'interpénétration des chaînes lorsque $L < d < 2L$, et une partie répulsive liée à l'élasticité des chaînes comprimées lorsque $d < L$ [9].

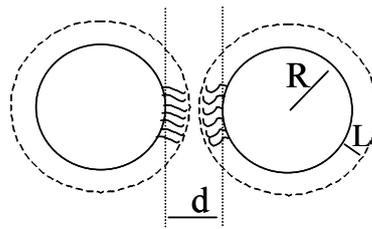


Figure 3.10: interactions hydrophobes entre chaînes alkyl en mauvais solvant, greffées en surface de particules colloïdales.

Dans le régime d'interpénétration des chaînes ($L < d < 2L$), le potentiel V_{i-c} s'écrit [9] :

$$\frac{V_{i-c}}{kT} = \left[\frac{4\pi R}{v_m} \phi_{ch} \left(L - \frac{d}{2} \right)^2 \right] \left(\frac{1}{2} - \chi \right)$$

où v_m est le volume moléculaire du solvant, ϕ_{ch} la fraction volumique moyenne de chaînes dans la couche greffée et χ le paramètre d'interaction de Flory-Huggins entre les chaînes et le solvant. V_{i-c} peut varier de quelques unités kT à quelques milliers d'unités kT selon le degré d'interpénétration des chaînes.

Avec les ordres de grandeur suivants :

$$R = 12,5 \text{ nm}$$

$$v_m = 3 \cdot 10^{-30} \text{ m}^3$$

$$\phi_{ch} \approx 1$$

$$L \approx 0,6 \text{ nm pour une chaîne octyl}$$

$$7 \leq \chi_{n\text{-octane/eau}} \leq 8$$

on obtient une énergie d'interaction de $7 \cdot 10^3 \text{ kT}$ pour $d=1,5L$ et de 3 kT pour $d=1,99L$. La cinétique d'interpénétration des greffons hydrophobes est probablement très lente. En effet, les chaînes octyl initialement compactes en mauvais solvant changent de conformation avec une dynamique certainement très lente à cause de la forte densité de chaînes greffées en surface des particules.

Le contact entre deux gouttes stabilisées par des particules colloïdales met en jeu plusieurs interactions de paire entre particules (selon la taille de la zone de contact). Si l'on considère deux couches denses et régulières au contact, chaque particule peut déployer jusqu'à trois interactions de paire avec la couche adjacente (voir figure 3.11). Si la zone de contact met en jeu N particules par couche, l'interaction totale vaut donc $3NV$, où V est l'interaction de paire totale (Van der Waals + recouvrement des chaînes octyl).

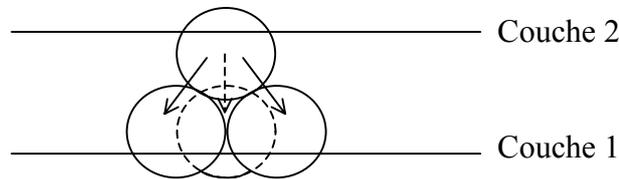


Figure 3.11: interaction entre couches de particules adjacentes

Remarquons également que l'interaction attractive entre particules de silice est plus faible dans l'éthanol que dans l'eau. Dans l'éthanol, l'interaction de Van der Waals est plus faible et les chaînes octyl sont en meilleur solvant. Cela justifie le comportement préalablement décrit (chapitre 1, paragraphe IV.3.3) : il est en effet plus facile de redisperser les agrégats de gouttes dans l'éthanol que dans l'eau.

Compte-tenu des estimations précédentes, il est légitime de s'étonner que certaines émulsions ne soient que faiblement floculées. Une première explication réside dans le fait que l'empilement des particules à la surface des gouttes n'est pas régulier et présente de nombreux défauts. Des particules ou des amas isolés peuvent produire une « rugosité » importante qui empêche le contact direct des surfaces (figure 3.12). Dans ce cas, le contact entre les gouttes n'est médié que par un nombre de particules très limité et l'interaction attractive totale est

donc beaucoup plus faible. Une autre explication serait que l'interpénétration des chaînes octyl est moins importante dans certains systèmes, notamment s'ils ont été soumis à des degrés d'agitation moins intenses.

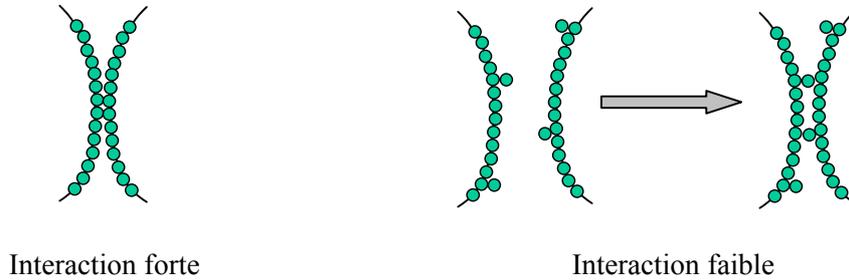


Figure 3.12: Représentation schématique de deux couches de particules en contact ; sans défaut, à gauche, et avec défauts, à droite.

Nous n'avons réussi dans le cadre de cette étude à véritablement maîtriser l'état d'agrégation des gouttes. Celui-ci est resté variable et aléatoire, y compris pour des émulsions de même composition, fabriquées selon des protocoles identiques, avec la même valeur de s_f au final. Une telle variabilité dans l'état d'agrégation des gouttes a également été observée dans les émulsions stabilisées par des protéines [10]. Il est probable que la rugosité des surfaces (nombre de défauts d'empilements) et/ou le degré d'interpénétration des chaînes soient très variables et surtout très sensibles aux variations, même infimes, des conditions opératoires (pression d'homogénéisation, temps d'écoulement, etc.). Pour toutes ces raisons, nous précisons systématiquement l'état d'agrégation des gouttes (fort ou faible).

Afin de mettre en évidence l'influence de la floculation sur la pression osmotique mesurée, nous avons déterminé les courbes $\Pi(\phi)$ pour deux émulsions directes (H/E) d'huile PDMS de viscosité 350 cP dans l'eau, stabilisées par des particules S1, de même taille moyenne ($D_{3,2} \approx 9\mu\text{m}$), mais dont l'état de floculation diffère.

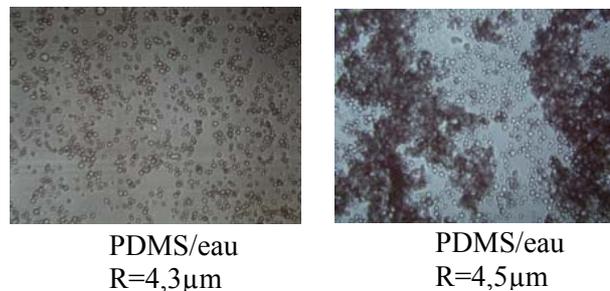


Figure 3.13: Observation en microscopie optique des émulsions utilisées pour caractériser l'influence de la floculation sur $\Pi(\phi)$.

L'observation au microscope révèle la présence d'amas de grande dimension pour l'une des émulsions alors que l'autre ne contient que des amas de petite taille (figure 3.13). La différence dans l'état d'agrégation est également révélée par la cinétique de crémage des émulsions placées dans des piluliers, à une fraction volumique de 14% (figure 3.14).

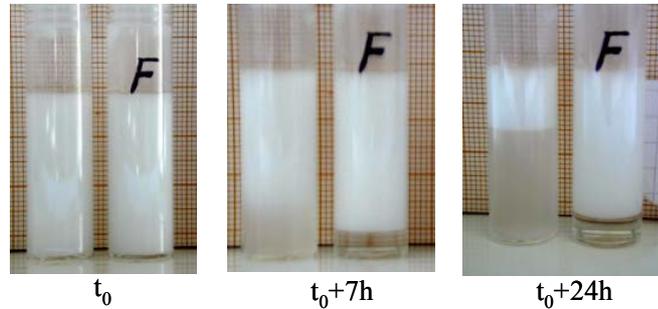


Figure 3.14: Observation du crémage des émulsions utilisées pour caractériser l'influence de la floculation sur $\Pi(\phi)$. L'émulsion « fortement » floculée est dans le pilulier noté F.

L'émulsion « faiblement » floculée crème plus rapidement et atteint une fraction volumique plus élevée que l'émulsion « fortement » floculée. Cette dernière est constituée d'amas rigides dans lesquels les réarrangements sont peu fréquents en raison de la forte attraction des gouttes et de la rugosité intrinsèque des surfaces. En effet, les surfaces ne sont pas lisses mais présentent des « aspérités » à l'échelle du diamètre des particules. Le glissement relatif de deux surfaces au contact est donc probablement inhibé, et cela d'autant plus que l'attraction des gouttes est importante. Ceci explique que la pesanteur ne puisse concentrer le système au-delà d'une fraction volumique seuil.

Les courbes $\Pi(\phi)$ obtenues par centrifugation sur ces deux émulsions sont représentées sur la figure 3.15. L'influence de la floculation est très nette d'une courbe à l'autre : la pression osmotique varie d'un facteur multiplicatif compris entre 3 et 4. Lacasse et al. [11] ont effectué des simulations numériques mettant en évidence l'influence des réarrangements locaux sur la valeur de la pression osmotique mesurée par compression des gouttes. Ils concluent que l'absence de réarrangements locaux entre gouttes peut entraîner l'accroissement d'un facteur 3 de la pression osmotique. Un système soumis à une déformation va toujours évoluer de façon à minimiser son énergie libre. Les réarrangements entre gouttes permettent de relaxer localement les contraintes et de réduire l'étirement des surfaces. Lorsque les réarrangements sont « bloqués », pour atteindre une fraction volumique donnée, il faut étirer d'avantage les surfaces et donc appliquer une pression osmotique Π plus

élevée. Par ailleurs, dans une émulsion concentrée, ce sont les propriétés mécaniques des interfaces qui déterminent l'aptitude à stocker l'énergie. Or, l'état d'agrégation des surfaces influence nécessairement ces propriétés mécaniques et donc la relation $\Pi(\phi)$. Cette question sera plus amplement débattue au paragraphe II.4.4.

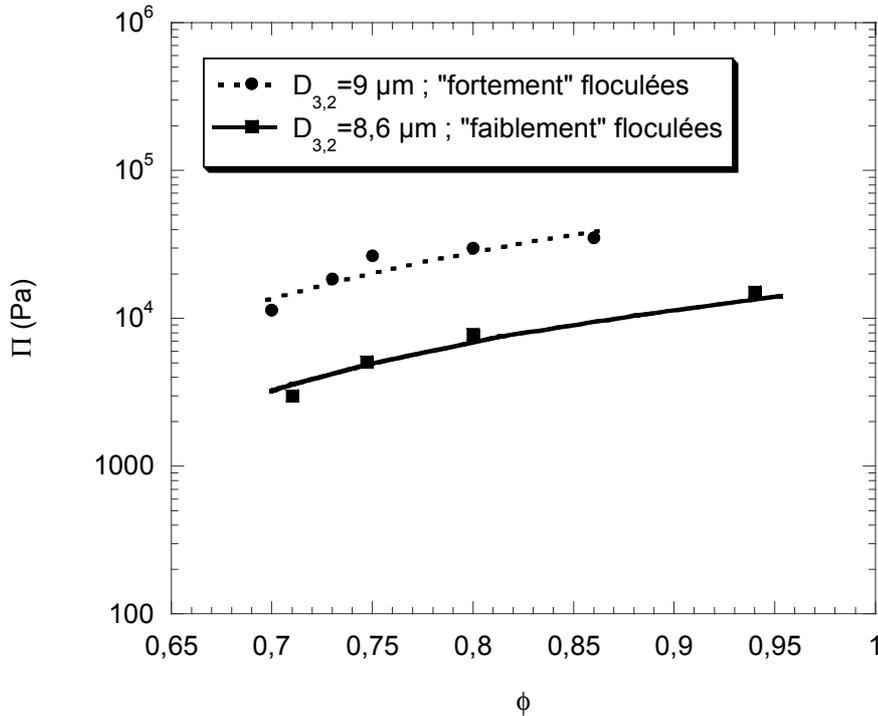


Figure 3.15: courbes $\Pi(\phi)$ obtenues sur des émulsions « fortement » floculées et « faiblement » floculées d'huile de PDMS dans l'eau, stabilisées par des particules S1.

II.4.2. Influence de la taille des gouttes

- Caractéristiques des émulsions utilisées

Les émulsions utilisées pour cette étude ont été fabriquées par coalescence limitée (voir chapitre 2), à l'aide d'un homogénéisateur haute pression, à 1610 bars. Ce sont des émulsions directes (H/E) d'huile de PDMS de viscosité 350cP dans l'eau, stabilisées par des particules S1. Les distributions granulométriques ainsi que la polydispersité U des trois émulsions testées sont présentées sur la figure 3.16. Ces distributions sont obtenues au granulomètre, dans l'éthanol, suivant le protocole décrit au chapitre 1, paragraphe IV.3.3.

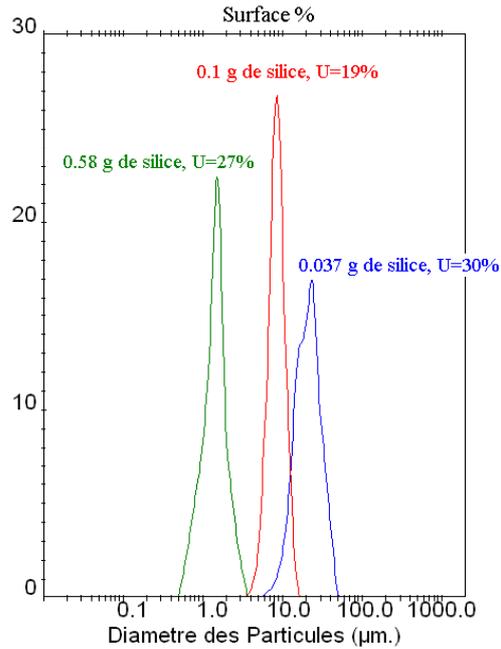


Figure 3.16: Distributions granulométriques des gouttes des émulsions d'huile de PDMS dans l'eau, stabilisées par des particules S1, utilisées pour mesurer $\Pi(\phi)$. La polydispersité U de chacune des émulsions est reportée sur la figure.

La relation $\frac{1}{D_{3,2}} = f(m_p)$ donne pour s_f une valeur de $24 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ (figure 3.17). La valeur correspondant à un empilement hexagonal compact serait de $s_{f \text{ monocouche}} = 32 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$. Il est donc probable que quelques agrégats de particules soient présents à l'interface, expliquant la valeur plus faible de s_f mesurée expérimentalement (voir chapitre 2).

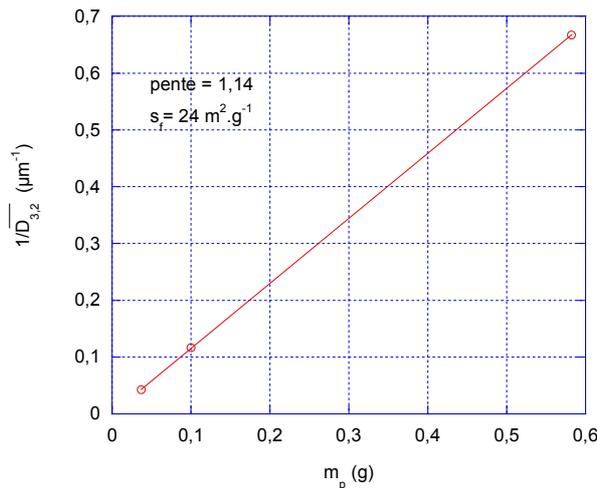


Figure 3.17: Relation $\frac{1}{D_{3,2}} = f(m_p)$ pour les émulsions d'huile de PDMS dans

l'eau, stabilisées par des particules S1, utilisées pour mesurer $\Pi(\phi)$.

L'observation au microscope optique de ces trois émulsions (figure 3.18) révèle des différences dans l'état d'agrégation des gouttes. On observe des gros amas de gouttes dans l'émulsion de plus petite taille ($D_{3,2}=1,5\mu\text{m}$), tandis que les deux autres émulsions ne sont que légèrement flocculées.



Figure 3.18: Observation en microscopie optique des émulsions utilisées pour mesurer $\Pi(\phi)$.

- Courbes $\Pi(\phi)$ obtenues

Les données expérimentales obtenues avec ces trois émulsions sont normalisées par la demi-pression de Laplace des gouttes γ/R et comparées à la courbe maîtresse (voir II.3) obtenue pour les émulsions stabilisées par des tensioactifs (figure 3.19). La valeur de γ considérée est la tension interfaciale entre l'huile PDMS et l'eau en l'absence de particule ou de tensioactif, soit $\gamma=30 \text{ mN.m}^{-1}$. Il apparaît que les courbes $\frac{\Pi(\phi)}{\gamma/R}$ sont nettement au dessus

de la courbe maîtresse. La valeur de la pression osmotique reflète l'énergie nécessaire pour comprimer les gouttes à une fraction volumique donnée, c'est-à-dire l'énergie nécessaire pour étirer les surfaces par compression jusqu'à atteindre une valeur de S/S_0 donnée (voir II.3). Les résultats expérimentaux montrent que l'étirement des surfaces couvertes par des particules requiert plus d'énergie que l'étirement des surfaces couvertes par des tensioactifs. La normalisation de $\Pi(\phi)$ par $1/R$ permet de ramener les données expérimentales obtenues sur les émulsions de $23,6 \mu\text{m}$ et $8,6 \mu\text{m}$ de diamètre sur une courbe unique (figure 3.19). En revanche, la courbe $\Pi(\phi)$ normalisée correspondant à l'émulsion de diamètre $1,5 \mu\text{m}$ est sensiblement au-dessus de la courbe précédente : on retrouve le facteur 3 à 4 lié à la forte agrégation des gouttes (voir II.4.1). Ainsi, il semble que la normalisation de $\Pi(\phi)$ par $1/R$

donne, comme dans le cas des émulsions stabilisées par des tensioactifs, une courbe unique au moins dans la limite faiblement agrégée. Notons que la courbe obtenue avec les particules solides présente une évolution parallèle à celle obtenue avec les tensioactifs.

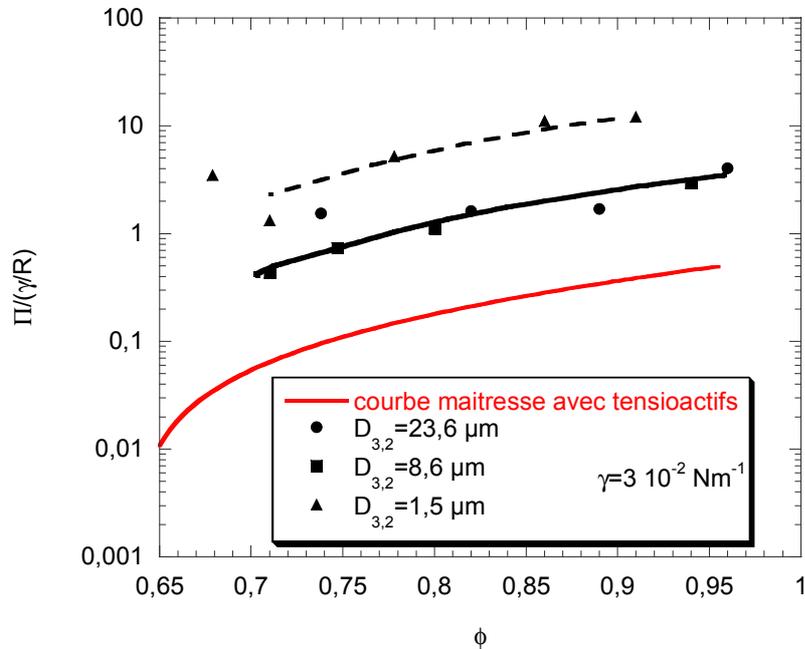


Figure 3.19: courbes $\frac{\Pi(\phi)}{\gamma/R}$ obtenues sur des émulsions d'huile de PDMS dans

l'eau, stabilisées par des particules S1.

II.4.3. Propriétés mécaniques des interfaces : élasticité et plasticité

Pour normaliser les données expérimentales par γ/R sur la figure 3.19, nous avons considéré la valeur $\gamma_{\text{eau/PDMS}} = 3 \cdot 10^{-2} \text{ Nm}^{-1}$ mesurée entre l'eau et l'huile PDMS, en l'absence de particules. On observe sur la figure 3.19 que cette valeur ne permet pas de faire coïncider les courbes obtenues avec les tensioactifs et avec les particules. Pour superposer ces courbes, il aurait fallu adopter une valeur de γ égale à $0,2 \text{ Nm}^{-1}$ pour les émulsions de Pickering « faiblement » floculées. La tension interfaciale quantifie l'énergie nécessaire pour mettre en contact deux milieux non miscibles (voir chapitre 1, I.1). Les valeurs habituelles de γ entre l'eau et l'huile se situent entre 10^{-3} et $50 \cdot 10^{-3} \text{ J.m}^{-2}$. La valeur de $0,2 \text{ Nm}^{-1}$ n'est pas compatible avec une tension interfaciale entre l'eau et l'huile PDMS, même en présence de particules.

Pour étirer une interface recouverte par des particules, il faut être capable de déplacer les objets adsorbés et éventuellement de rompre les contacts entre eux. Les fortes interactions latérales entre les particules s'opposent à l'étirement et confèrent à l'interface des propriétés mécaniques de type solide (élasticité, plasticité...). Il est donc envisageable que la déformation des gouttes dans les émulsions de Pickering soit plutôt régie par les propriétés élastiques ou plastiques des surfaces.

Dans la suite de ce paragraphe, nous ferons l'hypothèse que la relation (10) reste valable dans le cas où l'interface est couverte par des particules :

$$\frac{S(\phi) - S_0}{S_0} = \frac{1,7}{6} (\phi - \phi_c)^2 = \varepsilon, \text{ pour } \phi_c = 0,635 < \phi < 0,95 \quad (10)$$

Cela revient à considérer que la forme des gouttes est déterminée par les contraintes géométriques d'empilement du milieu concentré et non par la nature de l'entité présente sur l'interface. Considérons une déformation élémentaire de la surface autour d'un état déformé

$$S : \frac{\Delta S}{S}.$$

On peut alors écrire :

$$\Delta S = \frac{1,7}{3} S_0 (\phi - \phi_c) \Delta \phi \quad (11)$$

et la variation d'énergie ΔF associée à cette déformation s'exprime comme le travail de la contrainte σ qui caractérise l'interface : $\Delta F = \sigma(\varepsilon) \frac{\Delta S}{S} S = \frac{1,7}{3} S_0 (\phi - \phi_c) \sigma(\varepsilon) \Delta \phi$

D'où la relation entre ΔF et $\Delta \phi$ en fonction de l'état de contrainte de la surface $\sigma(\varepsilon)$:

$$\frac{\Delta F}{\Delta \phi} = \frac{1,7}{3} S_0 (\phi - \phi_c) \sigma(\varepsilon) \quad (12)$$

La pression osmotique s'écrit d'après la relation (2) comme : $\Pi = \frac{\phi^2}{V_0} \frac{\Delta F}{\Delta \phi}$

En utilisant (12) et la conservation du volume de phase dispersée : $\frac{S_0}{V} = \frac{3\phi}{R}$, on obtient finalement :

$$\Pi = 1,7 \frac{\sigma(\varepsilon)}{R} \phi^2 (\phi - \phi_c) \quad (13)$$

Cette relation est analogue à celle obtenue pour les tensioactifs (9), la tension interfaciale étant simplement remplacée par la contrainte $\sigma(\varepsilon)$. En toute généralité, la contrainte $\sigma(\varepsilon)$ dépend de l'état de déformation de la surface et donc de ϕ : $\sigma(\varepsilon) = \sigma(\phi)$.

Sur la figure 3.20, nous avons représenté, l'évolution expérimentale de $\frac{\Pi R}{1.7\phi^2(\phi-\phi_c)}$, c'est-à-dire de la contrainte σ , en fonction de ϕ dans le régime concentré ($\phi > 0.7$). Les données expérimentales obtenues pour des fractions volumiques inférieures à 0.7 n'ont volontairement pas été reportées. En effet, à proximité de la fraction critique d'empilement aléatoire $\phi_c = 0.635$, l'état de floculation des gouttes influence fortement la pression osmotique mesurée : en l'absence de floculation, Π est négligeable pour $\phi < \phi_c$, puis augmente de 4 décades entre ϕ_c et $\phi = 0.7$ (figure 3.8), tandis que si l'émulsion est floculée, Π peut atteindre une valeur non négligeable pour $\phi \leq \phi_c$ et varie de façon moins brutale (voir chapitre 4). Sur la figure 3.20, on remarque que la fonction σ reste constante pour $0.7 < \phi < 0.95$, que les émulsions soient fortement ou faiblement agrégées. Ce résultat suggère que l'on peut décrire la courbe $\Pi(\phi)$ avec une valeur unique de la contrainte σ pour $\phi > 0.7$.

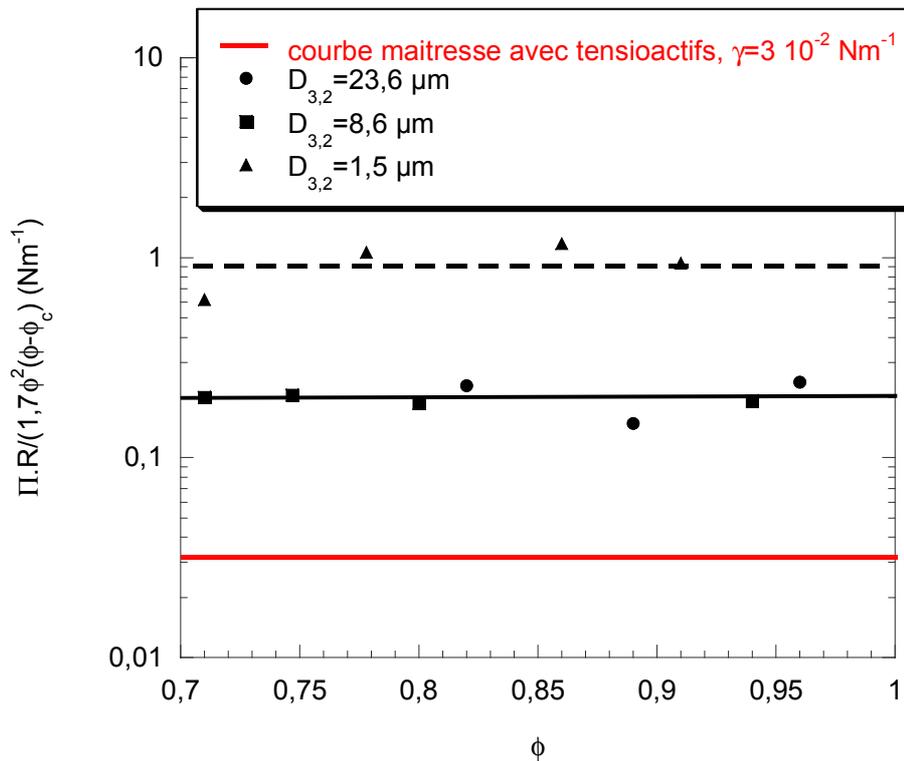


Figure 3.20: Evolution de $\sigma = \frac{\Pi R}{1.7\phi^2(\phi-\phi_c)}$ avec ϕ pour des émulsions d'huile de

PDMS dans l'eau, stabilisées par des particules S1. La contrainte de surface est nettement supérieure lorsque l'interface est couverte de particules.

Pour l'émulsion de diamètre $1,5 \mu\text{m}$, la contrainte de surface déduite de la figure 3.20 est une contrainte effective plus élevée en raison de la forte agrégation des gouttes. La concentration globale de particules à l'interface huile/eau étant similaire pour ces trois émulsions ($s_f = 24 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$), la valeur de la contrainte de surface non perturbée par la floculation est de l'ordre de $\sigma_0 = 0,2 \text{ Nm}^{-1}$ (figure 3.20).

Afin de comprendre l'origine de σ_0 , nous proposons de comparer nos données expérimentales avec des modèles simples reliant l'état de contrainte de la surface σ à la déformation ε :

- modèle purement élastique :

Dans une description purement élastique, la contrainte de surface varie linéairement avec la déformation, donc avec $(\phi - \phi_c)^2$ (équation (10)). Le coefficient de proportionnalité K est défini comme le module élastique (figure 3.21).

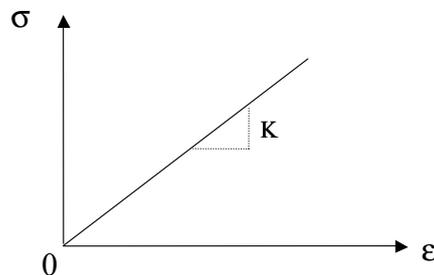


Figure 3.21: description purement élastique. $\sigma = K\varepsilon$; $\varepsilon = \frac{1,7}{6}(\phi - \phi_c)^2$.

Sur la figure 3.22 nous avons alors comparé la variation de la contrainte σ pour différentes valeurs du module K aux résultats expérimentaux.

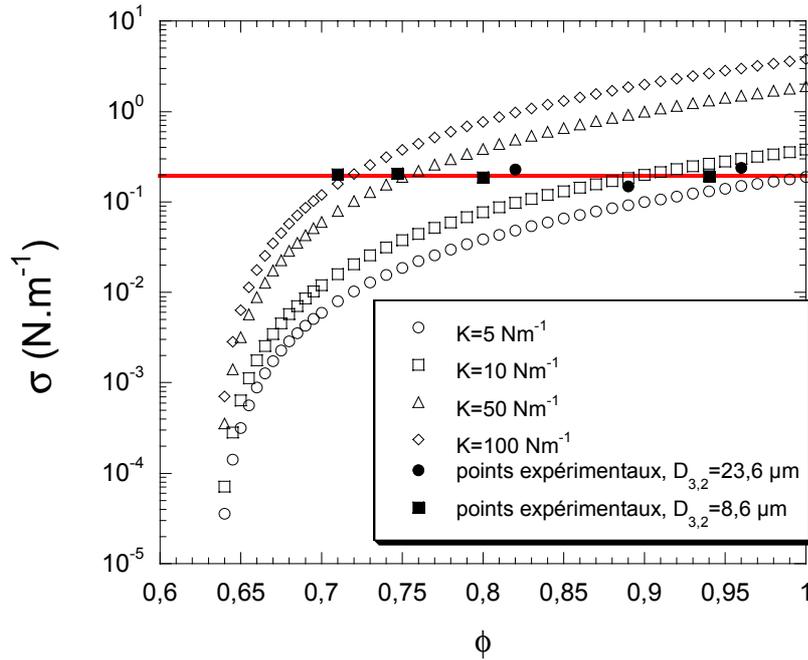


Figure 3.22: Variation de la contrainte de surface σ en fonction de ϕ pour différentes valeurs du module K suivant le modèle purement élastique ; comparaison aux données expérimentales.

Quelle que soit la valeur de K , le modèle n'est pas en accord avec les données expérimentales.

- modèle purement élastique avec déformation non nulle à ϕ_c (figure 3.23)

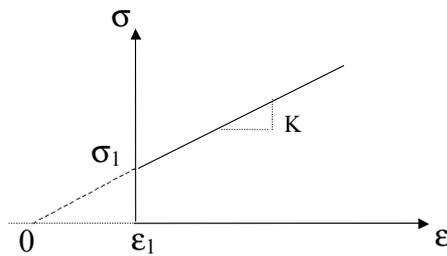


Figure 3.23: description purement élastique avec déformation non nulle à ϕ_c :

$$\epsilon = \epsilon_1 > 0. \quad \text{à } \phi \geq \phi_c \quad \begin{cases} \sigma = \sigma_1 + K(\epsilon - \epsilon_1) \\ \epsilon = \epsilon_1 + \frac{1.7}{6}(\phi - \phi_c)^2 \end{cases}$$

L'existence d'une déformation à $\phi < \phi_c$ peut s'expliquer par l'état de floculation des émulsions. En effet, la fraction d'empilement aléatoire critique correspond à la fraction volumique au-

delà de laquelle des gouttes non floculées sont au contact et commencent à se déformer. Si les gouttes sont floculées, le seuil de percolation au-delà duquel elles forment un réseau correspond à une fraction volumique $\phi_1 < \phi_c$. Les systèmes étudiés ici étant floculés, les gouttes sont certainement déjà déformées à $\phi = \phi_c$. Remarquons que la loi $S(\phi)$ pour $\phi < \phi_c$ diffère probablement de la relation (10) car l'environnement des gouttes (nombre de proches voisins) au sein du réseau n'est pas le même qu'en empilement aléatoire compact. Cependant, si la déformation à ϕ_c est faible, on pourra adopter la relation (10) pour $\phi > \phi_c$. Dans le cas des émulsions faiblement floculées, cette condition est certainement remplie. En-dessous de ϕ_c la déformation est faible, on ne fera donc pas une grande erreur en écrivant $\sigma_1 = K\varepsilon_1$, c'est-à-dire en prolongeant la relation élastique au réseau existant à $\phi < \phi_c$. Sur la figure 3.24, nous avons reporté les résultats expérimentaux et la variation de la contrainte σ en fonction de ϕ pour différentes valeurs des paramètres K , σ_1 et ε_1 ($\sigma_1 = K\varepsilon_1$).

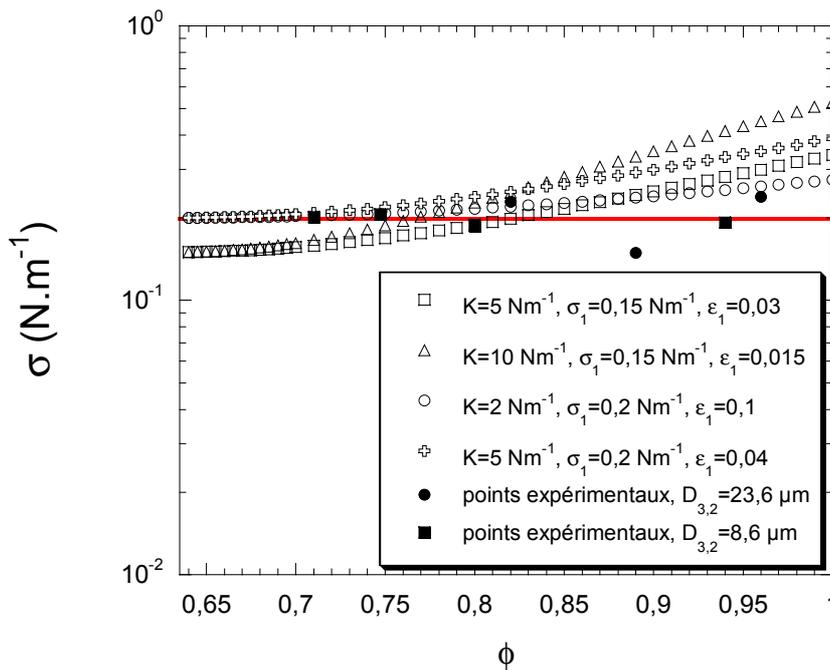


Figure 3.24: Variation de la contrainte de surface σ en fonction de ϕ pour différentes valeurs de K , σ_1 et ε_1 ($\sigma_1 = K\varepsilon_1$) suivant le modèle purement élastique avec une déformation $\varepsilon_1 > 0$ à $\phi = \phi_c$.

Un accord raisonnable entre le modèle et les points expérimentaux est obtenu pour σ_1 de l'ordre de $0,15 - 0,2 \text{ Nm}^{-1}$ et K faible ($2 \text{ à } 5 \text{ Nm}^{-1}$). Cela permet d'estimer aussi la déformation ε_1 à $\phi = \phi_c$: on obtient ε_1 de l'ordre de $3 \text{ à } 10\%$. D'après l'équation (10),

l'augmentation de surface relative d'une émulsion monodisperse non floculée n'est que de 2% à une fraction volumique de 0,9. Les données expérimentales reportées sur la figure 3.24 correspondent aux émulsions faiblement flocuées et il est très improbable qu'une déformation aussi importante que 3 à 10% puisse exister à $\phi=\phi_c$. Ce deuxième modèle n'est donc pas non plus satisfaisant.

• modèle avec seuil plastique

Dans ce modèle, on considère deux régimes :

- un régime élastique, dans lequel la contrainte croît rapidement et le matériau se déforme très peu (module K élevé).
- Un régime de plasticité parfaite : lorsque la déformation dépasse une valeur seuil ϵ_p la contrainte de surface reste constante et égale à σ_p (figure 3.25).

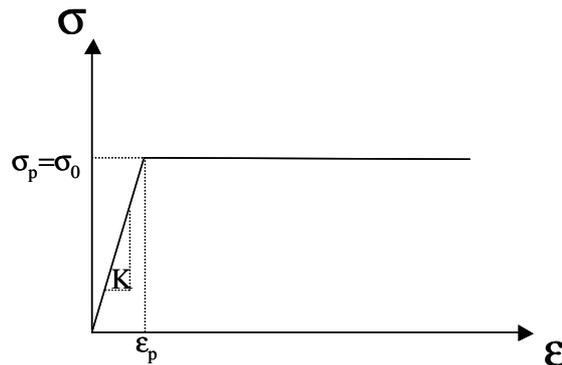


Figure 3.25: modèle avec seuil plastique à $\sigma=\sigma_p$.

$$\text{pour } \epsilon < \epsilon_p \begin{cases} \sigma = K\epsilon \\ \epsilon = \frac{1,7}{6}(\phi - \phi_c)^2 \end{cases} ; \text{ pour } \epsilon \geq \epsilon_p \quad \sigma = \sigma_p .$$

Sur la figure 3.26, nous avons comparé les résultats expérimentaux et la variation de la contrainte σ en fonction de ϕ pour différentes valeurs des paramètres K et ϵ_p (avec $\epsilon_p=\sigma_p/K$).

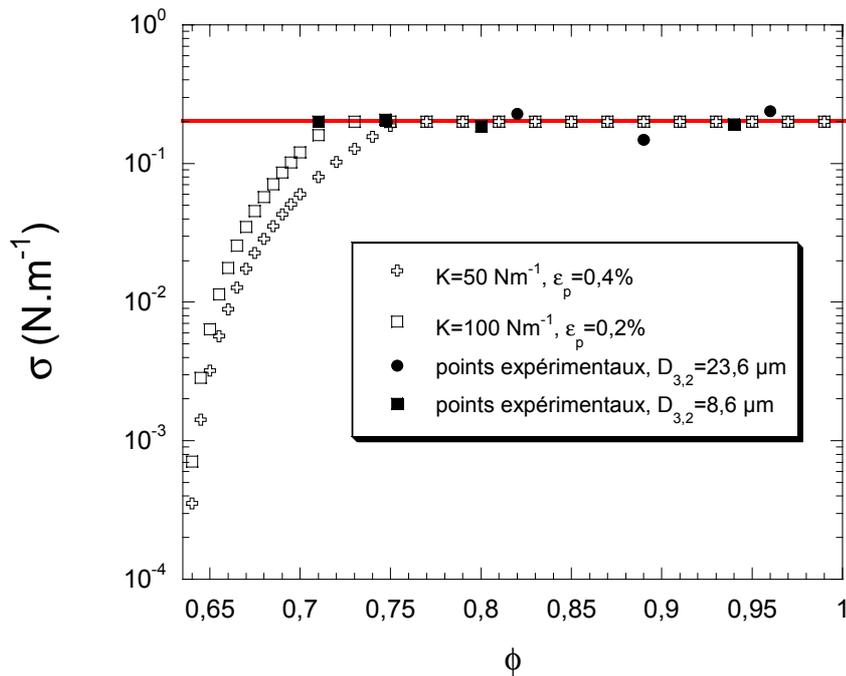


Figure 3.26: Variation de la contrainte de surface σ en fonction de ϕ pour différentes valeurs de K et ε_p suivant un modèle avec seuil plastique ($\sigma_p=K\varepsilon_p=\sigma_0=0,2 \text{ Nm}^{-1}$) ; comparaison aux données expérimentales.

Cette description permet de rendre compte de l'invariance de la contrainte avec la déformation, donc avec $\phi-\phi_c$, à partir d'une déformation seuil ε_p . On retrouve dans ce régime une valeur de la contrainte quasi-constante, en accord avec les observations expérimentales. Nous n'avons pu cependant observer expérimentalement le régime élastique (dépendance de σ en $(\phi-\phi_c)^2$). La déformation seuil ε_p étant probablement très faible, ce régime existe alors pour des valeurs de ϕ proches de ϕ_c , domaine que nous ne pouvons explorer de façon précise en raison de la floculation des gouttes et de l'existence probable d'une déformation non nulle à $\phi=\phi_c$. Si la déformation seuil est faible (0,2%, 0,4%), le module K est nécessairement élevé (50 Nm^{-1} , 100 Nm^{-1}), ces deux paramètres étant reliés par la contrainte seuil $\sigma_p=\sigma_0=0,2 \text{ Nm}^{-1}$. Une telle valeur du module élastique K n'est envisageable que si les interactions entre particules à l'interface sont très fortes et à très courte portée. Le module K est en effet lié à la dérivée seconde du potentiel de paire [12], au niveau du minimum d'interaction (figure 3.27) : une évolution très « piquée » autour du minimum donnera une valeur de K élevée.

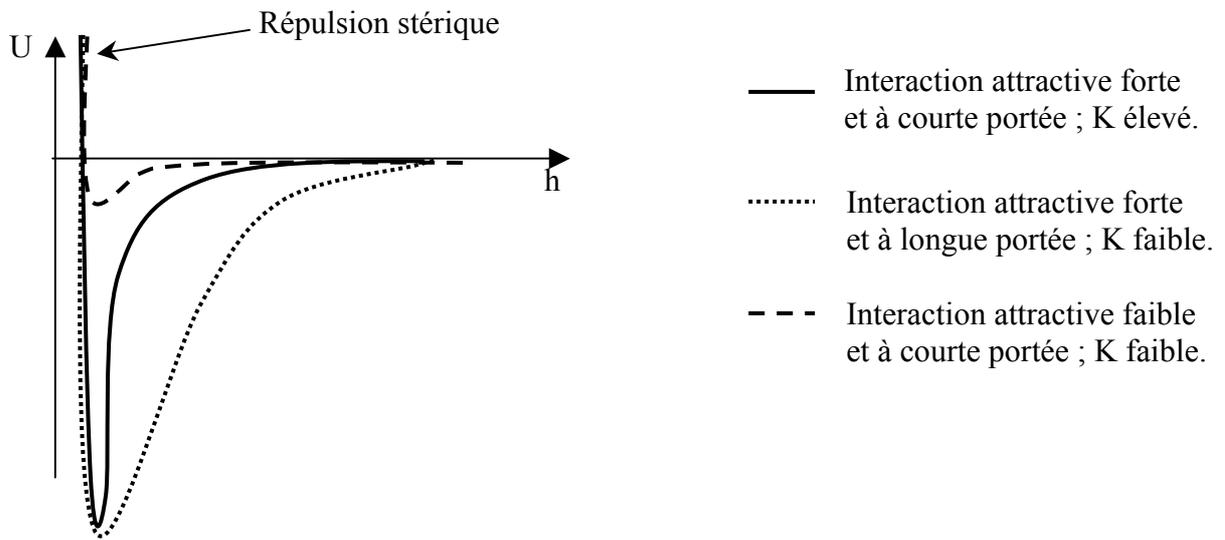


Figure 3.27: Schéma de la variation du module élastique K en fonction du potentiel d'interaction entre particules.

En toute rigueur, la contrainte de surface devrait évoluer avec la déformation selon le modèle général présenté sur la figure 3.28.

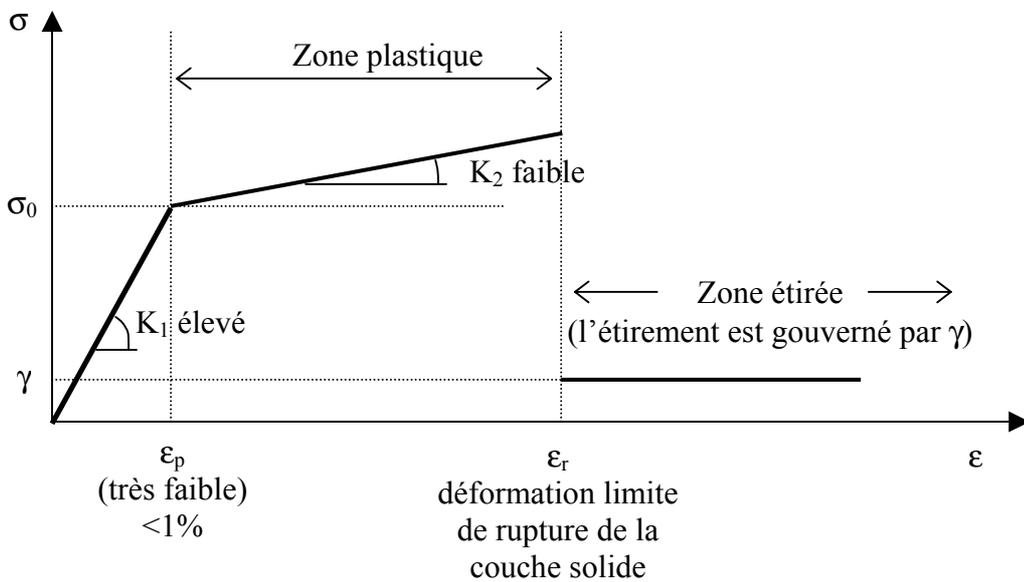


Figure 3.28: Evolution de la contrainte de surface avec la déformation pour une interface couverte de particules colloïdales

Un premier régime élastique avec une constante élevée est suivi d'une zone plastique. Cette zone plastique n'étant sans doute pas parfaite, elle est caractérisée par une pente notée K_2 . A forte déformation, il faut s'attendre à ce que des fractures apparaissent au niveau de la couche de particules adsorbées. Au delà d'une déformation seuil ϵ_r , les amas de particules ne sont plus connectés et de ce fait l'étirement des surfaces est gouverné par la tension interfaciale γ entre l'huile pure et l'eau. La valeur de K_2 est nécessairement faible car les courbes expérimentales ont pu être paramétrées à l'aide d'une valeur unique pour la contrainte de surface indépendante de ϕ . Une valeur de K_2 de l'ordre de 2 N.m^{-1} induit déjà une variation significative de σ pour ϕ variant entre 0,7 et 0,95 (voir figures 3.23 et 3.24). Or, cette valeur est très faible par rapport à K_1 (de l'ordre de 100 N.m^{-1} , figure 3.26), ce qui justifie l'hypothèse de plasticité parfaite.

Si la déformation de la surface dépassait ϵ_r , lors des mesures de pressions osmotiques la courbe $\Pi(\phi)$ devrait présenter un plateau car la valeur de γ est environ 10 fois plus faible que σ_0 : pour atteindre des déformations supérieures à ϵ_r , l'essentiel de l'énergie serait donc employé à déformer jusqu'à ϵ_r . Ce plateau n'ayant été observé sur aucune de nos courbes expérimentales, la valeur de ϵ_r est très probablement de l'ordre de ou supérieure à 3% (déformation d'un système à $\phi=0,95$).

C'est pourquoi le modèle de la figure 3.25 nous semble suffisant pour décrire le comportement des surfaces dans le cadre de nos expériences. A ce stade, il est intéressant de corrélérer les propriétés des particules sur l'interface aux paramètres du modèle.

II.4.4. Relation entre la contrainte seuil et l'interaction particule-particule

- Systemes faiblement agrégés

Compte-tenu de l'attraction des particules en solution, il est probable que l'interaction latérale à l'interface huile/eau soit également attractive. L'agrégation des particules dans l'eau pure témoigne de l'absence de répulsion électrostatique à longue portée et on peut supposer qu'il en sera de même à l'interface. Parmi les interactions attractives, on peut citer l'interaction de Van der Waals, les interactions capillaires ainsi que les interactions liées à l'interpénétration des chaînes octyl greffées en surface. En l'absence de composante d'origine électrostatique, l'attraction à l'interface est *a priori* plus forte que dans le volume en raison des interactions capillaires. L'interface peut donc être décrite comme un réseau compact

bidimensionnel de particules colloïdales associées par des interactions latérales attractives très fortes.

Un modèle simple permet de relier la valeur de σ_0 , déduite des résultats expérimentaux, au potentiel de paire entre les particules. σ_0 représente en effet le seuil de plasticité de l'interface, c'est-à-dire la contrainte limite au dessus de laquelle l'arrangement initial des particules est perdu. En d'autres termes, σ_0 correspond à l'énergie à fournir par unité de surface, pour séparer les particules. On peut alors écrire $\sigma_0 \approx n_s \frac{z}{2} e_a$, où n_s représente la densité de particules à l'interface, z le nombre de proches voisins ($z=6$ en empilement hexagonal), et e_a l'énergie d'interaction attractive entre deux particules. La densité de particules à l'interface peut être évaluée à partir de la surface spécifique $s_f=24\text{m}^2\text{g}^{-1}$ pour les émulsions testées, c'est-à-dire $n_s \approx 2,4 \cdot 10^{15}$ particules. m^{-2} . On obtient alors pour $\sigma_0=0,2 \text{ Nm}^{-1}$ une énergie e_a de $2,8 \cdot 10^{-17} \text{ J}$, soit $7 \cdot 10^3 \text{ kT}$ à 25°C . Afin de corrélérer cet ordre de grandeur aux interactions attractives citées précédemment, nous allons évaluer les énergies associées à chacune de ces interactions.

- interactions de Van der Waals : le potentiel de paire a déjà été évalué à 4 kT (paragraphe II.4.1). L'attraction des particules n'est donc pas dominée par les interactions de Van der Waals.

- interactions capillaires [13] : ces interactions ont été décrites au chapitre 1, paragraphe I.5.2. Compte-tenu de la taille des particules employées dans cette étude ($R=12,5 \text{ nm}$), les interactions de flottaison sont négligeables. Les particules étant situées à une interface liquide/liquide, les interactions d'immersion n'interviennent pas non plus. Compte-tenu de la méthode d'hydrophobisation (chapitre 1, paragraphe IV.1.2), la surface des particules est certainement « tapissée » par des « patches hydrophobes » (agrégats moléculaires) de taille variable. Les propriétés de mouillage ne sont donc pas homogènes, et la ligne de contact résultante n'est certainement pas circulaire. Nous devons donc prendre en compte les interactions attractives associées à l'irrégularité de la ligne de contact. Stamou et al., puis Kralchevsky et al. [14-15] ont décrit de façon théorique ce type d'interactions. Ils obtiennent une énergie variant comme $h_c^2 \frac{r_c^4}{L^4}$, où h_c représente l'amplitude de l'ondulation de la ligne de contact liée aux irrégularités, r_c est le

rayon moyen de cette ligne de contact et L est la distance entre les centres des particules. Pour deux particules au contact ($L/r_c=2$), orientées de façon optimale, ils obtiennent : $\Delta W = -\frac{3}{4}\pi\gamma h_c^2$, où γ est la tension interfaciale entre les deux milieux. Ainsi, pour une tension interfaciale $\gamma=30 \text{ mN.m}^{-1}$, cette énergie devient supérieure à l'agitation thermique pour une amplitude d'ondulation $h_c > 2,4 \text{ \AA}$. La taille caractéristique des irrégularités de la ligne de contact étant difficile à estimer, nous ne pouvons évaluer que l'ordre de grandeur de ΔW . En supposant que h_c est de l'ordre de 20% de la circonférence de la particule ($h_c = 0,2 * 2\pi R = 14,7 \text{ nm}$), l'énergie associée est de $4 \cdot 10^3 \text{ kT}$. L'ordre de grandeur obtenu est compatible avec la valeur de e_a et il est donc probable que les interactions capillaires contribuent significativement au potentiel de paire total.

- interactions hydrophobes provenant de l'interpénétration des chaînes greffées : le potentiel d'interaction des chaînes alkyl en mauvais solvant a été décrit au paragraphe II.4.1. A cette occasion, nous avons établi que l'énergie d'attraction varie de quelques kT à quelques milliers de kT selon le degré d'interpénétration de chaînes. Ainsi, pour $d=1,5L$ on obtient une interaction de $7 \cdot 10^3 \text{ kT}$ identique à la valeur de e_a calculée précédemment et issue de la mesure expérimentale de σ_0 . D'autre part, ces interactions attractives sont à très courte portée, puisqu'elles n'existent que lorsque les chaînes s'interpénètrent, en accord qualitatif avec le modèle mécanique de l'interface qui prévoit une valeur élevée du module élastique K . Comme cela a été signalé précédemment, la cinétique d'interpénétration des chaînes est probablement très lente. Cependant, la forte attraction engendrée par les interactions capillaires ainsi que l'énergie résultant de la relaxation de forme des gouttes suite à un événement de coalescence peuvent contribuer à accélérer les réarrangements entre chaînes greffées. En effet, au cours d'un événement de coalescence entre deux gouttes de même diamètre, l'énergie de surface est réduite d'un facteur $1-2^{1/3}$. L'énergie libérée est donc égale à :

$$\Delta E_s = \left(1 - 2^{-\frac{1}{3}}\right) 2\pi\gamma D^2. \text{ Pour } D=1\mu\text{m et } \gamma=30\text{mN.m}^{-1}, \text{ on trouve } \Delta E_s=6 \cdot 10^6\text{kT}.$$

Cette énergie est en grande partie dissipée dans la phase continue, mais peut aussi contribuer à forcer le contact des particules adsorbées.

L'interaction liée au recouvrement des chaînes octyl est *a priori* la même que celle évaluée dans le volume si les greffons hydrophobes restent en mauvais solvant dans la zone de recouvrement, c'est-à-dire si l'angle de contact des particules à l'interface huile/eau est inférieur à 90° (figure 3.29).

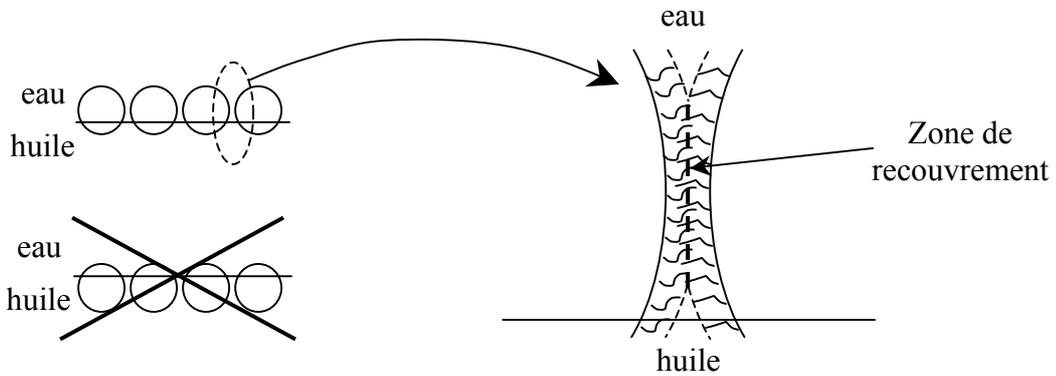


Figure 3.29: Schéma des particules à l'interface. Lorsque les émulsions sont directes (H/E), l'angle de contact entre les particules et l'interface est faible et la zone de recouvrement se situe essentiellement dans l'eau.

La zone de contact est définie comme un tube de rayon y et de longueur $2L$. La longueur de l'axe du tube, c'est-à-dire la distance entre les particules, est notée d (figure 3.30).

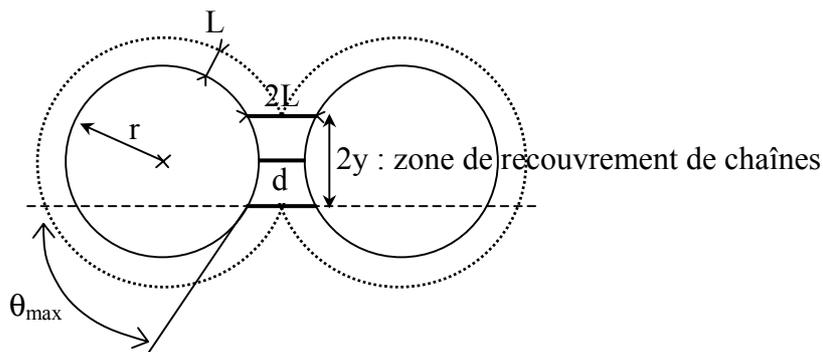


Figure 3.30: Schéma « géométrique » de la zone de recouvrement des chaînes.

y , r , d et L sont reliés géométriquement par la relation : $r^2 = y^2 + \left(r - \frac{2L - d}{2}\right)^2$,

soit $y^2 \approx r(2L - d)$ en considérant $L \ll r$. En prenant $d \approx 1,5 * L$, on obtient

finalement $y \approx \sqrt{\frac{rL}{2}}$, soit environ 2 nm dans notre système ($r=12,5\text{nm}$, $L=0,6\text{nm}$).

Pour que la zone de contact reste intégralement dans l'eau, il faut que l'angle de contact soit inférieur à θ_{\max} (figure 3.30) avec $\sin\left(\frac{\pi}{2} - \theta_{\max}\right) = \frac{y}{r}$, d'où une valeur de $\theta_{\max}=81^\circ$. L'angle de contact n'a pu être mesuré compte-tenu de la dimension des particules mais il est probable qu'il soit inférieur à θ_{\max} . En effet, les particules, dispersables dans l'eau et non dans l'huile, ont un caractère hydrophile marqué.

- Systemes fortement agrégés

L'agrégation des gouttes induit une augmentation du module σ_0 mesuré d'un facteur 3 à 5. Une première explication fondée sur l'absence de réarrangements locaux a été proposée au paragraphe II.4.1 : les simulations numériques de Lacasse et al. [11] prévoient un accroissement d'un facteur 3 de la pression osmotique. Pour une fraction volumique de gouttes donnée, la déformation relative des surfaces est donc trois fois plus grande (voir relations (3), (9) et (10)). Il est également envisageable que l'agrégation des couches de particules adsorbées modifie les propriétés élastiques des interfaces. En effet, lorsque les gouttes sont agrégées, la densité des contacts particule-particule au niveau du film se trouve augmentée et il faut s'attendre à une rigidification de l'interface. Toutefois, cet effet reste difficile à quantifier.

Afin d'obtenir des informations complémentaires sur la nature des interactions mises en jeu, nous avons examiné l'influence de paramètres tels que la nature de l'huile et la nature du solvant sur les mesures de Π .

II.4.5. Influence de la nature de l'huile (phase dispersée)

- Caractéristiques des émulsions utilisées

Les émulsions utilisées ont été fabriquées par coalescence limitée avec un homogénéisateur haute pression, à 1610 bars. Ce sont des émulsions directes (H/E) de dodécane dans l'eau, stabilisées par des particules S1. La taille moyenne des gouttes des trois émulsions utilisées est de 1,5 μm , 6 μm et 16 μm . La relation $\frac{1}{D_{3,2}} = f(m_p)$ présentée figure 3.31 donne une

valeur de $s_f = 24 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$. Cette valeur identique à celle obtenue pour les émulsions de PDMS dans l'eau (figure 3.17), indique que la couverture des surfaces dans ces deux séries d'émulsions est comparable. Ainsi, seule la nature de la phase dispersée diffère.

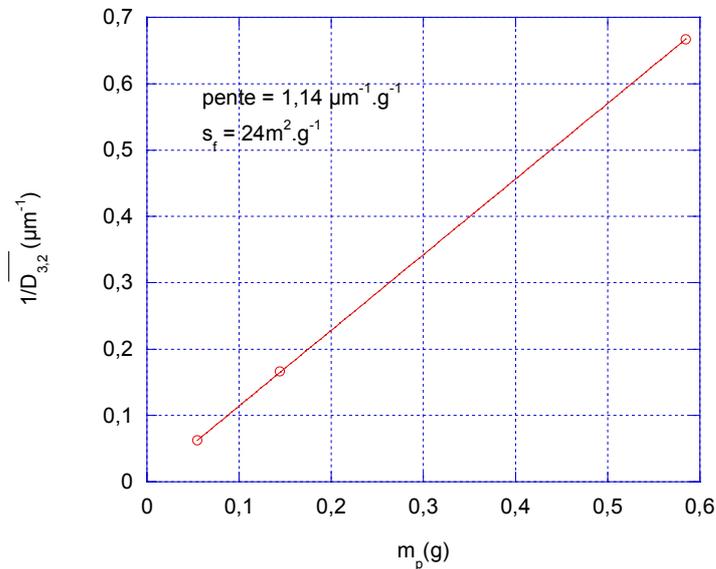


Figure 3.31: Relation $\frac{1}{D_{3,2}} = f(m_p)$ pour les émulsions de dodécane dans l'eau,

stabilisées par des particules S1, utilisées pour mesurer $\Pi(\phi)$.

L'observation au microscope optique de ces trois émulsions (figure 3.32) révèle toujours une très forte floculation. Des amas de grande dimension sont visibles dans les trois émulsions.

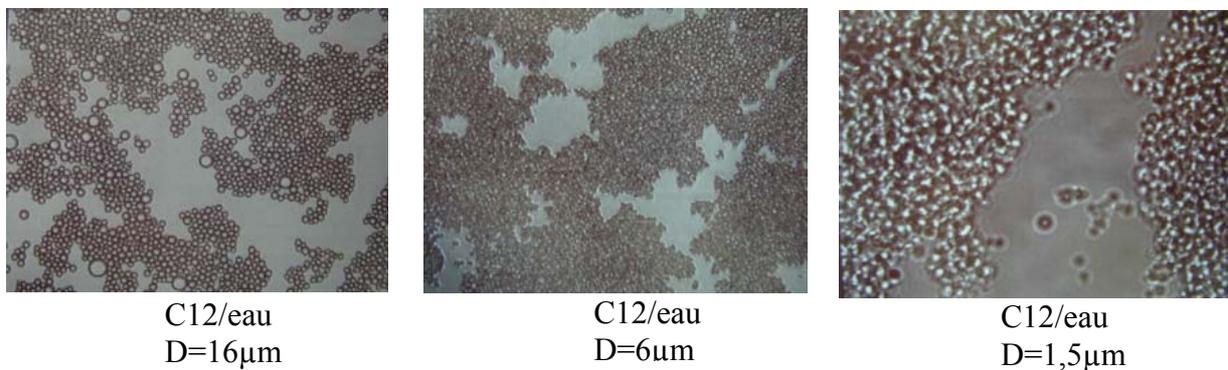


Figure 3.32: Observation en microscopie optique des émulsions de dodécane dans l'eau utilisées pour mesurer $\Pi(\phi)$.

• Courbes $\Pi(\phi)$ obtenues

Les données expérimentales obtenues avec ces trois émulsions sont normalisées par la demi-pression de Laplace des gouttes γ/R , où R est le rayon moyen des gouttes, et comparées à la courbe (voir II.3) caractéristique des émulsions stabilisées par des tensioactifs (figure 3.33). La valeur de γ adoptée est la tension interfaciale entre le dodécane et l'eau en l'absence de particules, soit $\gamma=50 \text{ mN.m}^{-1}$.

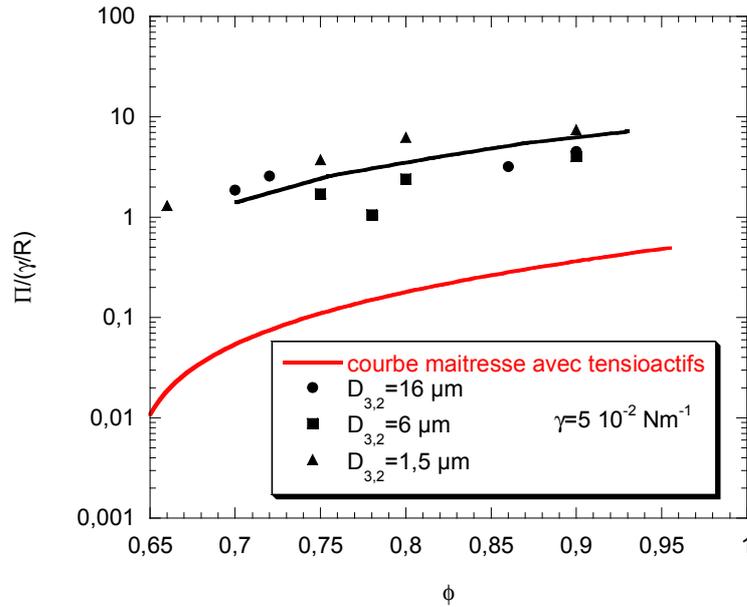


Figure 3.33: courbes $\frac{\Pi(\phi)}{\gamma/R}$ obtenues sur des émulsions de dodécane dans l'eau,

stabilisées par des particules S1.

Les courbes $\frac{\Pi(\phi)}{\gamma/R}$ sont à nouveau nettement au dessus de la courbe caractéristique des tensioactifs. La normalisation de $\Pi(\phi)$ par $1/R$ permet de ramener les données expérimentales obtenues sur ces trois émulsions de diamètres différents sur une courbe unique (figure 3.33). Cela n'est pas surprenant dans la mesure où il n'y a pas de différence significative dans l'état de floculation des trois émulsions.

Sur la figure 3.34, nous avons représenté l'évolution expérimentale de $\frac{\Pi R}{1,7\phi^2(\phi - \phi_c)}$ en fonction de ϕ ($\phi > 0,7$). Nous avons également tracé sur la figure 3.35 l'évolution de $\frac{\Pi(\phi)}{\sigma_0/R}$ et obtenu un ajustement avec la courbe maîtresse des tensioactifs $\frac{\Pi(\phi)}{\gamma/R}$ en prenant $\sigma_0=1 \text{ Nm}^{-1}$.

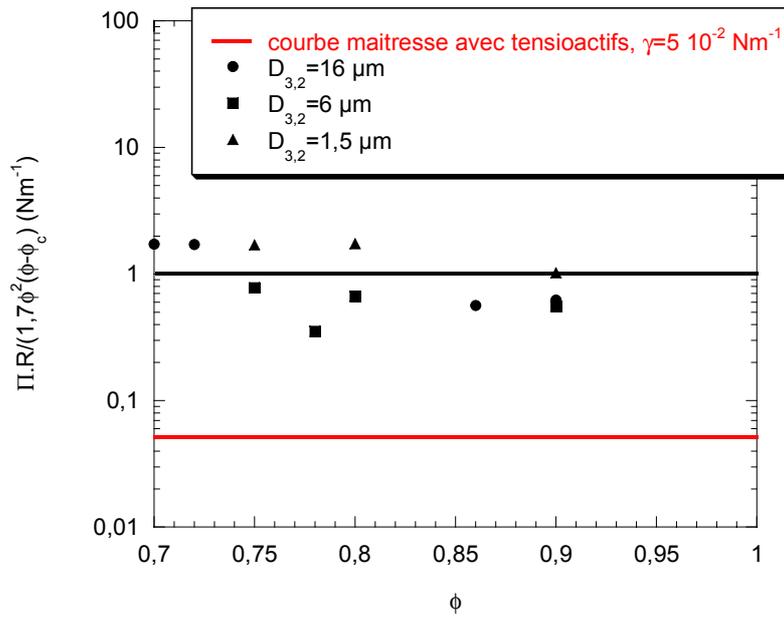


Figure 3.34: Evolution de $\frac{\Pi R}{1.7\phi^2(\phi-\phi_c)}$ avec ϕ pour des émulsions de dodécane dans l'eau, stabilisées par des particules S1.

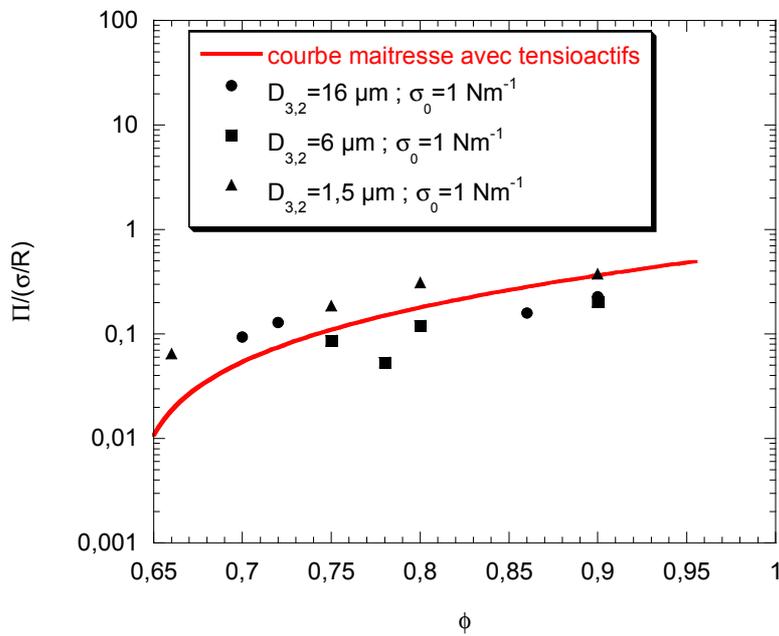


Figure 3.35: courbes $\frac{\Pi(\phi)}{\sigma/R}$ obtenues sur des émulsions de dodécane dans l'eau, stabilisées par des particules S1.

La valeur de σ_0 mesurée est égale à la valeur effective obtenue pour l'émulsion fortement flocculée de PDMS dans l'eau (figure 3.20). Il semble donc que dans ces émulsions, l'état de contrainte de l'interface ne soit pas très sensible à la nature de l'huile. On peut comprendre ce résultat à condition que les interactions mises en jeu soient du même ordre de grandeur aux interfaces PDMS/eau et dodécane/eau. L'interaction liée au recouvrement des chaînes octyl en volume est indépendante de la nature de l'huile. Il en est *a priori* de même à l'interface huile/eau car l'angle de contact étant très inférieur à 90° , la zone de recouvrement se situe dans l'eau (voir paragraphe II.4.4). Les interactions capillaires mettent en jeu la tension interfaciale γ et la dimension caractéristique de l'ondulation de la ligne de contact h_c (voir paragraphe II.4.4). Pour les deux types d'huile utilisées γ est différent mais reste du même ordre de grandeur ($\gamma_{\text{PDMS/eau}}=30 \cdot 10^{-3} \text{ J.m}^{-2}$, $\gamma_{\text{dodécane/eau}}=50 \cdot 10^{-3} \text{ J.m}^{-2}$). L'amplitude de l'ondulation de la ligne de contact h_c est fixée par la dimension des « patches » hydrophobes issus de la fonctionnalisation et on peut raisonnablement admettre que ce paramètre est peu sensible à la nature de l'huile.

II.4.6. Influence de la nature de la phase continue

Afin de tester l'influence de la nature de la phase continue, nous avons remplacé l'eau pure par un mélange eau:éthanol, ou par de l'éthanol pur après fragmentation. L'interaction attractive dans ces différents solvants est variable puisque les particules sont initialement bien dispersées dans l'éthanol et s'agrègent dans l'eau. Nous avons donc fabriqué des émulsions directes (H/E) de PDMS de viscosité 350 cP dans l'eau à l'homogénéisateur haute pression. Le diamètre moyen des émulsions est de $1,5 \mu\text{m}$ et de $12,5 \mu\text{m}$. Les surfaces spécifiques s_f correspondantes sont respectivement de $24 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ et de $19 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$. Les photos obtenues en microscopie optique sont présentées sur la figure 3.36. L'émulsion de diamètre $1,5 \mu\text{m}$, fortement flocculée, est celle qui a été utilisée aux paragraphes II.4.2 et II.4.3, donnant une valeur effective $\sigma_{0 \text{ eau}}=1 \text{ Nm}^{-1}$. L'émulsion de diamètre $12,5 \mu\text{m}$ est quant à elle moins flocculée et donne une valeur $\sigma_{0 \text{ eau}}=0,2 \text{ Nm}^{-1}$ dans l'eau (voir paragraphe II.4.3). La phase continue de ces émulsions est alors remplacée par lavages successifs, soit par un mélange eau:éthanol dans les proportions volumiques 1:1, soit par de l'éthanol pur. Les mesures de $\Pi(\phi)$ sont ensuite effectuées comme précédemment.

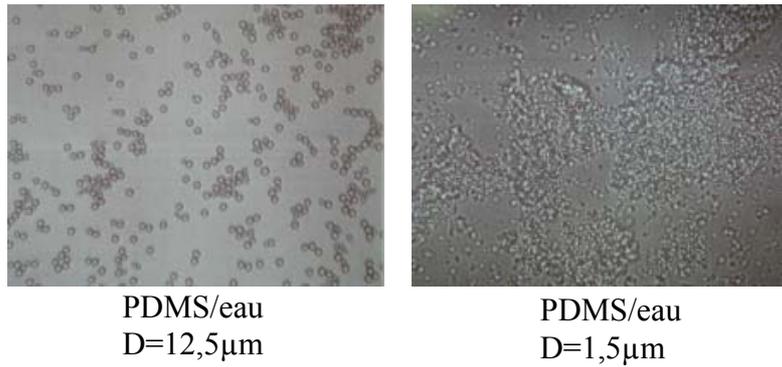


Figure 3.36: Observation en microscopie optique des émulsions de PDMS dans l'eau avant substitution de la phase continue.

Les courbes $\frac{\Pi R}{1,7\phi^2(\phi-\phi_c)} = f(\phi)$ sont présentées sur la figure 3.37.

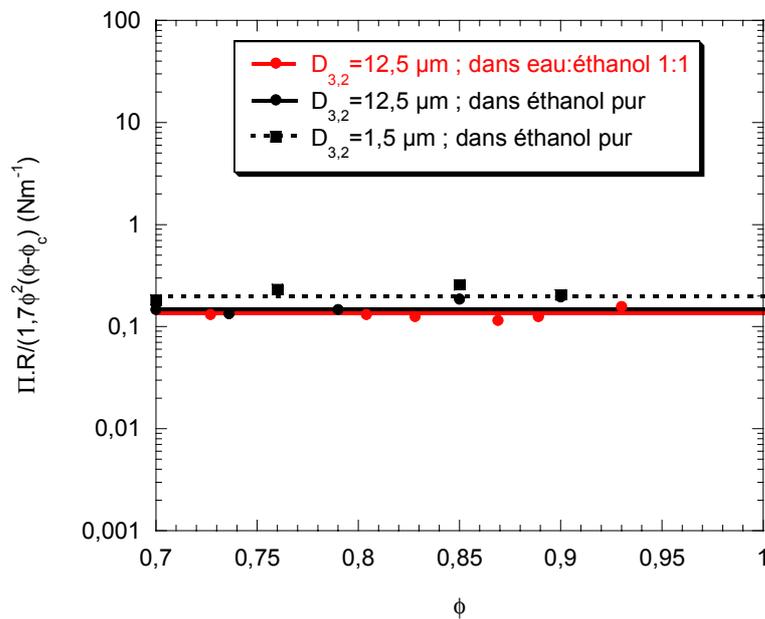


Figure 3.37: Evolution de $\frac{\Pi R}{1,7\phi^2(\phi-\phi_c)}$ avec ϕ pour les émulsions de PDMS dans

l'eau, stabilisées par des particules S1, après remplacement de l'eau par un mélange eau:éthanol dans les proportions volumiques 1:1 ou par de l'éthanol pur.

L'émulsion de diamètre 1,5 μm initialement très floclée dans l'eau, donne dans l'éthanol pur, une valeur de σ_0 éthanol de l'ordre de 0,15 – 0,2 Nm^{-1} . Cette valeur est très proche de celle obtenue dans l'éthanol pur avec l'émulsion initialement peu floclée de diamètre 12,5 μm : $\sigma_{0\text{éthanol}} \sim 0,15 \text{ Nm}^{-1}$. Ces résultats expérimentaux nous permettent de tirer plusieurs conclusions :

- la valeur de la contrainte de surface σ_0 ne diminue que très légèrement lorsque l'eau est remplacée par un mélange eau:éthanol à 1:1 ou par de l'éthanol pur, pour des émulsions faiblement floclées : elle passe ici de 0,2 Nm^{-1} (figure 3.20) à 0,15 Nm^{-1} (figure 3.37). Les interactions latérales entre les particules adsorbées n'ont donc pas varié de façon significative par rapport à l'eau pure.

- Dans l'éthanol pur, la valeur de σ_0 est la même quel que soit l'état d'agrégation qu'avaient les gouttes dans l'eau. Dans tous les cas, les émulsions ne sont pas fortement agrégées dans l'éthanol. Comme nous l'avons souligné précédemment, l'état d'agrégation des gouttes met en jeu les interactions particule-particule à travers la phase continue. Or celles-ci varient de façon évidente avec la nature du solvant. Par rapport à l'eau pure, l'attraction des greffons hydrophobes est moins forte dans l'éthanol car les chaînes octyl sont en meilleur solvant. De même, dans l'éthanol, l'attraction de Van der Waals est réduite. Par conséquent, en l'absence d'agrégation forte, les réarrangements locaux requièrent moins d'énergie et la pression osmotique est globalement plus faible.

III. DEFORMATION D'UNE GOUTTE ISOLEE

Cette partie vise à de mesurer la contrainte de surface σ_0 par une méthode indépendante. Nous avons donc soumis une émulsion très diluée (fraction massique ϕ d'environ 1%) à une « marche » de cisaillement jusqu'à la fragmentation des gouttes. Le cisaillement provoque un étirement des surfaces et l'on doit s'attendre à ce que la fragmentation se produise lorsque la contrainte de cisaillement est de l'ordre de σ_0/R . La fragmentation sera révélée par observation au microscope optique.

III.1. Études sur des émulsions stabilisées par des tensioactifs

La première étude expérimentale et théorique sur la déformation et la rupture d'une goutte isolée dans une phase soumise à un écoulement de cisaillement simple a été effectuée par Taylor [16]. Les systèmes étudiés sont des fluides newtoniens sans tensioactif. Les travaux de Taylor ont ainsi permis de dégager les principaux résultats expérimentaux et théoriques sur la déformation et les conditions de rupture de gouttes isolées lorsque les gouttes sont déformées de façon quasi-statique. Il a été notamment montré que la déformation et la condition de rupture d'une goutte isolée, pour un type d'écoulement donné, ne dépendent que de deux paramètres adimensionnels : le rapport des viscosités des deux fluides $p = \eta_{\text{dispersée}} / \eta_{\text{continue}}$ et le rapport de la contrainte de cisaillement τ à la demi-pression de Laplace des gouttes $\frac{\gamma}{R}$. Ce rapport est appelé nombre capillaire et s'exprime par : $C_a = \frac{\tau R}{\gamma}$. Lorsque le nombre capillaire dépasse une valeur critique C_{acr} , la goutte se fragmente en plusieurs gouttelettes. Ces résultats ont ensuite été généralisés et approfondis au cours d'études ultérieures [17-21].

Grace [18] a notamment déterminé expérimentalement les conditions de rupture d'une goutte dans un écoulement de cisaillement simple pour une gamme de rapport de viscosités p allant de 10^{-6} à 10^3 . La variation du nombre capillaire critique en fonction du rapport des viscosités pour un écoulement de cisaillement simple dans des conditions quasi-statiques est reportée sur la figure 3.38.

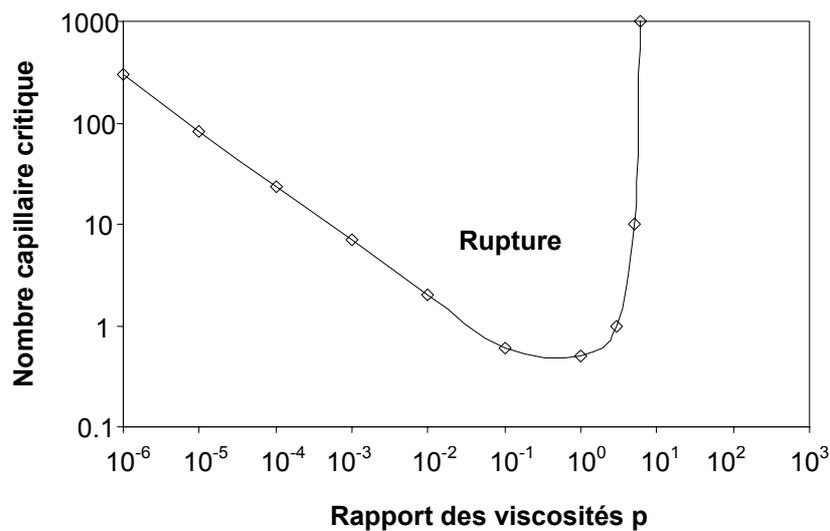


Figure 3.38: C_{acr} en fonction du rapport des viscosités p pour un écoulement de cisaillement simple, dans des conditions quasi-statiques. D'après [18].

Mabille [20-21] a plus récemment déterminé les conditions de rupture de gouttes d'émulsion soumises à un créneau de cisaillement simple (figure 3.39). Elle définit, pour une contrainte τ donnée, un diamètre de saturation D_{sat} , comme le diamètre limite de goutte en deçà duquel le cisaillement imposé ne permet plus de casser les gouttes.

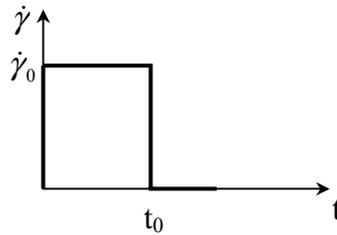


Figure 3.39: Créneau de cisaillement simple

Elle montre alors que D_{sat} varie avec le rapport des viscosités p suivant la loi de puissance $D_{sat} = 5,8p^{0.2}$ (figure 3.40).

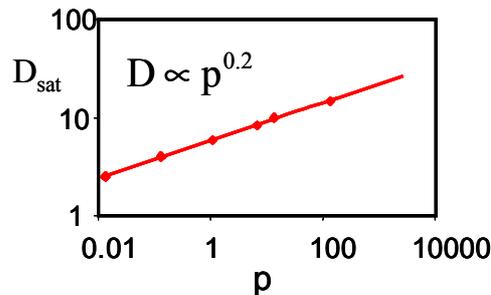


Figure 3.40: Evolution de D_{sat} avec p . D'après [20]. La contrainte de cisaillement appliquée est $\tau = 375$ Pa, et la tension interfaciale est $\gamma = 6$ mN.m⁻¹.

On peut alors comparer les résultats obtenus par Grace dans des conditions quasi-statiques à ceux obtenus par Mabille en appliquant un créneau de cisaillement (figure 3.41).

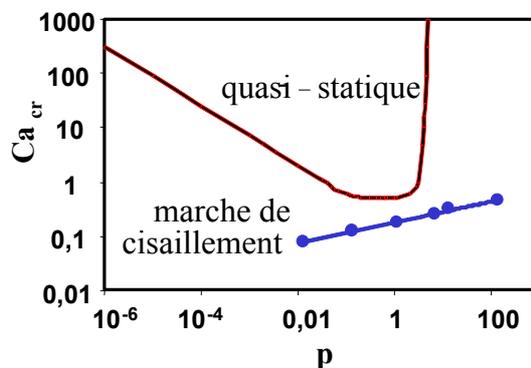


Figure 3.41: C_{acr} en fonction du rapport des viscosités p pour un écoulement de cisaillement simple, dans des conditions quasi-statiques (en rouge), puis pour un créneau de cisaillement simple (en bleu).

Quel que soit le mode d'application du cisaillement, la rupture des gouttes a toujours lieu lorsque le nombre capillaire dépasse une valeur seuil (fonction de p). La contrainte à appliquer pour fragmenter les gouttes est cependant plus faible lorsque le cisaillement est imposé sous forme de marche.

III.2. Etude sur les émulsions stabilisées par des particules colloïdales

En régime non quasi-statique, la fragmentation est le résultat d'un étirement des gouttes en longs cylindres, suivi d'une instabilité capillaire [20-21] (figure 3.42). D'après le modèle proposé au paragraphe II.4.3, la déformation des gouttes en longs cylindres n'est possible que si la contrainte de surface dépasse la valeur σ_0 . Tant que le régime plastique n'est pas atteint, l'élasticité des surfaces s'oppose à l'étirement des gouttes. Nous définissons donc le nombre capillaire comme le rapport entre la contrainte visqueuse appliquée τ et la contrainte nécessaire pour déformer les gouttes σ_0/R : la fragmentation des gouttes se produira pour un nombre capillaire supérieur ou égal à une valeur critique définie comme $C_{acr} = \frac{\tau_{cr} R}{\sigma_0}$.

L'objectif est d'obtenir une estimation de la contrainte de surface σ_0 à partir de la contrainte de rupture critique τ_{cr} mesurée expérimentalement.

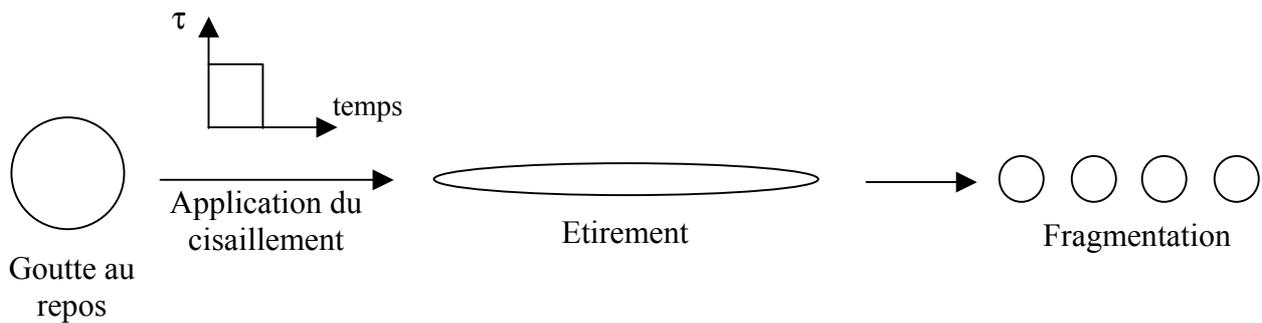


Figure 3.42: Schéma du mécanisme de fragmentation des gouttes sous cisaillement

Pour cela, la stratégie adoptée est la suivante : une émulsion d'huile PDMS de viscosité 350 cP dans l'eau, stabilisée par des particules S1, est préparée à l'homogénéisateur haute pression. Le diamètre moyen des gouttes est de 8 μm (figure 3.43) et la surface spécifique est

de $s_f = 28,5 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$, ce qui correspond approximativement à une monocouche de particules adsorbées à l'interface.

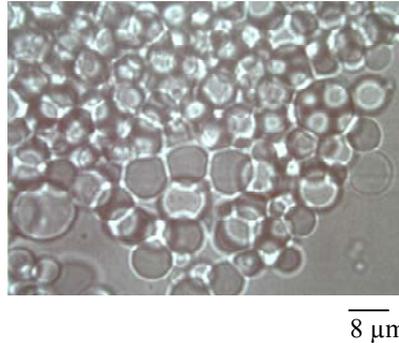


Figure 3.43: Photo de microscopie optique de l'émulsion stabilisée par des particules S1 avant dilution dans une solution visqueuse.

Cette émulsion est ensuite diluée (fraction massique d'environ 1 %) dans une solution aqueuse très visqueuse de polyéthylène glycol 35000 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ à 64% en masse (PEG) ou d'acide polyacrylique 500000 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ à 20% en masse (PAA). Ces deux polymères ont été choisis en raison de leur caractère non adsorbant à l'interface PDMS/eau, de façon à perturber le moins possible l'ancrage des particules. La concentration élevée du polymère a été ajustée pour transmettre aux gouttes une contrainte visqueuse de l'ordre de σ_0/R , dans la gamme de vitesse de cisaillements accessibles à l'instrument. Les deux phases aqueuses ont des viscosités comparables ($\sim 60 \text{ Pa}\cdot\text{s}$), si bien que le nombre p est identique pour les deux systèmes : $p \approx \frac{0,35}{60} = 6 \cdot 10^{-3}$. Après s'être assuré que le diamètre moyen des gouttes n'est pas modifié par cette étape de dilution (figure 3.44), l'échantillon est soumis à un créneau de contrainte de valeur et de durée variables, appliqué par un rhéomètre à contrainte imposée (AR 1000, TA Instrument) en géométrie cône-plan.

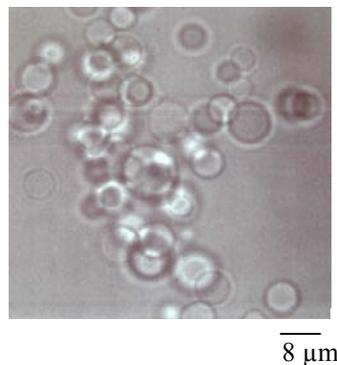
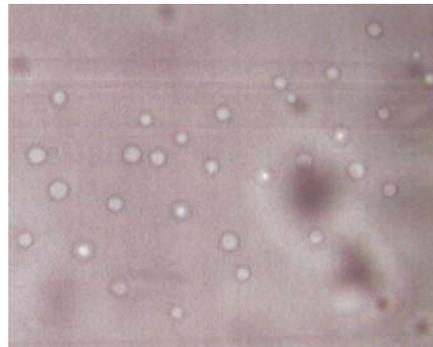


Figure 3.44: Emulsion après dilution dans une solution de PEG 35 000 à 64 wt.%.

Les gouttes sont observées en microscopie optique avant (figure 3.44) et après (figure 3.45) cisaillement afin de déterminer la valeur de la contrainte seuil τ_{cr} au-delà de laquelle les gouttes ont été fragmentées.



5 μm

Figure 3.45: Emulsion après fragmentation. L'émulsion est diluée dans le PEG 35000 à 64 wt.% puis cisailée durant 10s à une contrainte de 3000 Pa.

L'ensemble des résultats est reporté dans le tableau ci-dessous. Les émulsions obtenues après fragmentation sont relativement monodisperses. Nous n'avons cependant pas quantifié la polydispersité des émulsions compte-tenu du faible volume recueilli.

Phase continue	Contrainte de cisaillement τ (Pa)	Durée de cisaillement	Viscosité (Pa.s)	Diamètre obtenu (μm)
PEG 35 000	2000	10s	50 - 60	Pas de fragmentation
	2500	10s		
	3000	10s		2 μm
		20s		4 μm
		45s		5 μm
	6000	10s		< 3 μm
		20s		< 4 μm
		45s		1 μm
		2 min		1 μm – 2 μm
		5 min		3 μm

PAA 500 000	2000	5 min	50 - 70	Pas de fragmentation
	2500	5 min		< 3 μm
	3000	10s		1 μm
		20s		1 μm
		45s		2 μm
		5 min		1 μm
	4500	10s		3 μm
		20s		1 $\mu\text{m} - 3 \mu\text{m}$
		45s		1 $\mu\text{m} - 2 \mu\text{m}$
		10s		2 μm
	6000	45s		

Deux conclusions principales peuvent être énoncées :

- il existe bien une contrainte de fragmentation critique τ_{cr} dont la valeur est environ 3000 Pa, indépendante du type de polymère. Comme attendu, le seuil est seulement fixé par la valeur de p et ne dépend pas de la nature chimique de la phase aqueuse.
- la taille des gouttes augmente avec la durée du cisaillement (à contrainte supérieure à 3000 Pa). C'est la signature d'un phénomène de coalescence. Il n'est pas surprenant d'observer ce phénomène, bien qu'il n'apparaisse pas dans les expériences de Mabille [20-21]. En effet, en présence de tensioactif, les molécules en excès dans la phase continue s'adsorbent très rapidement l'interface créée lors de la fragmentation. Dans nos systèmes, il n'y a pas de particule en excès dans la phase continue et le taux de couverture des gouttes diminue car la quantité totale d'interface augmente. Les surfaces vierges créées ne sont donc pas couvertes. Ainsi, au cours du cisaillement, lorsque deux gouttes subissent une collision, elles recoalescent. Cependant ce phénomène de recombinaison n'empêche pas la détermination précise du seuil de fragmentation qui se manifeste aux temps courts par un saut discret et important de la taille des gouttes.

Il est possible d'évaluer σ_0 à partir de la contrainte de cisaillement seuil. Pour cela, nous devons supposer que les conditions de rupture d'une goutte soumise à un créneau de cisaillement établies par Mabille [20] restent valables pour des gouttes à surface élastique. Le rapport des viscosités étant de $6 \cdot 10^{-3}$, le nombre capillaire critique attendu est $C_{acr} \approx 6,4 \cdot 10^{-2}$

(figure 3.41). En utilisant la relation définissant le nombre capillaire dans nos systèmes :

$$C_{acr} = \frac{\tau_{cr} R}{\sigma_0}, \text{ où } R \text{ est le rayon des gouttes avant fragmentation (} R=4 \text{ } \mu\text{m)}, \text{ on obtient}$$

$$\sigma_0=0,19\text{N.m}^{-1}.$$

La valeur de la contrainte de surface estimée par cette méthode est en bon accord avec celle obtenue dans le paragraphe II pour les émulsions faiblement floquées. Ces deux méthodes étant entièrement indépendantes, ce dernier résultat confirme la pertinence de la description faite au paragraphe II.

A ce stade, il serait intéressant de vérifier l'hypothèse de plasticité parfaite et de mesurer l'extension du domaine de plasticité. Il faudrait pour cela être capable d'appliquer un cisaillement contrôlé tout en mesurant l'état de déformation des gouttes par diffusion de la lumière ou par observation directe à l'aide d'une caméra rapide.

Nous avons jusqu'ici caractérisé l'interface eau/huile couverte de particules au moyen de l'énergie nécessaire pour l'étirer, et nous avons essayé de relier cette énergie à la nature des interactions entre particules. Il est également intéressant de caractériser la stabilité des émulsions, en déterminant la pression osmotique critique Π^* pour laquelle l'émulsion coalesce.

IV. MESURE DES SEUILS DE COALESCENCE

Un moyen très simple et efficace de détruire une émulsion de Pickering consiste à soumettre le matériau concentré à une forte déformation. Une émulsion à $\phi > 0,7$ ne peut être étalée ou mise en écoulement sans que cela ne provoque une coalescence massive des gouttes. Ainsi, les émulsions de Pickering concentrées sont des matériaux élastiques fragiles : ils supportent les faibles déformations en stockant l'énergie, mais se détruisent à forte déformation. Ce type de comportement a également été observé dans les émulsions concentrées stabilisées par des protéines [10, 22-23]. Selon Van Aken et Van Vliet, la fragilité de ces matériaux découle de l'absence de réarrangements. En effet, si les réarrangements sont interdits, le matériau se met à « couler » en étirant fortement les surfaces. Au-delà d'une

déformation seuil, des fractures apparaissent dans la couche surfacique provoquant alors la coalescence massive des gouttes.

L'objectif de l'étude qui suit est d'identifier les conditions qui conduisent à la rupture des films. Compte-tenu des observations précédentes, il faut s'attendre à ce que la rupture de l'émulsion se produise lorsque l'étirement relatif des surfaces $\Delta S/S_0$ dépasse une valeur seuil. Or, comme nous l'avons vu au paragraphe II.3, $\Delta S/S_0$ est fixé par la fraction volumique de gouttes conformément à l'équation (10) (pour un système non agrégé) et la pression osmotique est une fonction de ϕ proportionnelle à σ_0/R (équation (13)). Toutes choses égales par ailleurs (état d'agrégation, nature de l'huile et du solvant, ...) la coalescence doit donc se produire pour une valeur seuil de la pression osmotique normalisée $\Pi/(\sigma_0/R)$. Nous proposons dans cette partie de confronter cette hypothèse d'un étirement seuil aux expériences. Si l'hypothèse est vérifiée, quel doit être l'étirement minimum des surfaces pour que la destruction du matériau devienne rapide et massive ?

IV.1.1. Scénario macroscopique de destruction

La pression osmotique critique Π^* est définie comme la pression minimale pour laquelle, après 6 heures de centrifugation, on observe la formation d'une couche macroscopique d'huile (figure 3.46).



Figure 3.46: Scénario macroscopique de destruction d'une émulsion H/E stabilisée par des particules colloïdales sous l'effet d'un champ de centrifugation. On observe l'apparition d'une couche macroscopique d'huile en surface de la crème.

Nous avons déterminé la valeur de cette pression critique pour les émulsions étudiées précédemment (II.4).

IV.1.2. Systemes faiblement agrégés

Nous avons regroupé sur le tableau suivant toutes les données relatives aux émulsions faiblement agrégées. Les systèmes diffèrent par le diamètre moyen des gouttes ainsi que par la nature chimique de la phase dispersée. Les valeurs de σ_0 utilisées pour la normalisation sont les valeurs effectives déduite des courbes $\Pi(\phi)$ présentées sur les figures 3.20 et 3.37.

Phase continue	Phase dispersée	$D_{3,2}$ (μm)	Π^* (Pa)	$\Pi^*/(\sigma_0/R)$
eau	PDMS	8,6	36000	0,8
eau	PDMS	23,6	14000	0,8
éthanol pur	PDMS	1,5	163500	0,8
éthanol pur	PDMS	12,5	16000	0,7
eau:éthanol à 1:1	PDMS	12,5	17000	0,7

Pour une même phase continue, la valeur de Π^* est d'autant plus élevée que $D_{3,2}$ est faible. Par ailleurs, la valeur de $\Pi^*/(\sigma_0/R) \approx 0,8$ est indépendante de $D_{3,2}$ aux incertitudes expérimentales près. Ce résultat confirme l'hypothèse d'une rupture impliquant un niveau d'étirement minimum des surfaces. La valeur $\Pi^*/(\sigma_0/R)$ obtenue correspond à une fraction volumique comprise entre 0,95 et 1. Dans ce domaine, la relation (13) n'est plus pertinente, mais on peut évaluer que l'extension relative de la surface $\Delta S/S_0$ à la rupture est comprise entre 3% ($\phi=0,95$) et 10% ($\phi=1$).

IV.1.3. Systemes fortement agrégés

Le tableau suivant contient cette fois toutes les données relatives aux émulsions fortement agrégées. Les valeurs de σ_0 utilisées pour la normalisation sont les valeurs effectives déduite des courbes $\Pi(\phi)$ présentées sur les figures 3.20 et 3.34.

Phase continue	Phase dispersée	$D_{3,2}$ (μm)	Π^* (Pa)	$\Pi^*/(\sigma_0/R)$
Eau	PDMS	1,5	530000	0,4
Eau	dodécane	1,5	630000	0,5
Eau	dodécane	6	141500	0,4
Eau	dodécane	16	48500	0,4

On retrouve comme pour les émulsions faiblement floculées une valeur unique de Π^* normalisée : $\Pi^*/(\sigma_0/R) \approx 0,4$. Le scénario de destruction par étirement seuil des surfaces semble donc assez général quel que soit l'état d'agrégation des gouttes. Notons cependant que la valeur de $\Pi^*/(\sigma_0/R)$ est deux fois plus faible pour les émulsions fortement floculées. Ce résultat s'explique si l'on considère que l'absence de réarrangements est à l'origine d'un étirement supplémentaire des surfaces comme cela a été expliqué précédemment.

V. RESUME DES PRINCIPAUX RESULTATS DU CHAPITRE 3

Avant d'aborder l'étude des propriétés rhéologiques, il convient de rappeler les principaux résultats obtenus dans ce chapitre.

- 1) L'équation d'état $\Pi(\phi)$ des émulsions de Pickering concentrées ($\phi > 0,7$) peut-être décrite à partir d'un paramètre de surface unique σ_0 ($J.m^{-2}$). Les données normalisées par σ_0/R se superposent en une courbe unique confondue avec la courbe maîtresse obtenue sur les émulsions stabilisées par des tensioactifs.
- 2) σ_0 dépend de l'état d'agrégation des gouttes. Pour les émulsions fortement floculées, la valeur de σ_0 est 3 à 5 fois plus élevée que pour une émulsion faiblement floculée.
- 3) Quel que soit l'état d'agrégation des gouttes, la valeur de σ_0 est très supérieure à la tension interfaciale.
- 4) Les données expérimentales peuvent être justifiées en supposant que l'interface eau/huile se comporte comme un solide bidimensionnel. Dans ce modèle, σ_0 correspond au seuil de contrainte surfacique qui marque le passage d'un régime élastique à un régime de plasticité parfaite.
- 5) La valeur élevée de σ_0 est liée aux interactions latérales des particules adsorbées.
- 6) Une mesure indépendante de σ_0 est possible par cisaillement des gouttes jusqu'au seuil de fragmentation. Les valeurs sont en bon accord avec celles issues des courbes $\Pi(\phi)$ pour les émulsions faiblement floculées.
- 7) La coalescence se produit lorsque la pression osmotique dépasse une valeur critique $\Pi^* \approx 0,8 \sigma_0/R$ pour les systèmes faiblement agrégés et $\Pi^* \approx 0,4 \sigma_0/R$ pour les systèmes fortement agrégés. Ce résultat suggère que la rupture des films est associée à un étirement minimum des surfaces.

Références bibliographiques

- [1] M.L. McGlashan, Chemical Thermodynamics, (Academic Press, NY, 1979)
- [2] H.M. Princen, Langmuir **2**, 519 (1986)
- [3] T.G. Mason, thèse, university of Princeton (1995)
- [4] T.G. Mason, M.-D. Lacasse, G.S. Grest, D. Levine, J. Bibette, D.A. Weitz, Phys. Rev. E, **56**, 3150 (1997)
- [5] H.M. Princen, P. Levinson, J. Colloid Interface Sci. **120**, 172 (1987)
- [6] N.P. Ashby, B.P. Binks, V.N. Paunov, Chem. Comm. **436** (2004)
- [7] E.J. Stancik, G.G. Fuller, Langmuir (2004) *to be published*
- [8] J.N. Israelachvili, Intermolecular and Surface Forces, Academic press London, p184 (1991)
- [9] S.R. Raghavan, Jun Hou, G.L. Baker, S.A. Khan, Langmuir **16**, 1066 (2000)
- [10] T. Dimitrova, Thèse de l'Université Bordeaux I, (2000)
- [11] M.-D. Lacasse, G.S. Grest, D. Levine, T.G. Mason, D.A. Weitz, Phys. Rev. Lett. **76**, 3448 (1996)
- [12] R. de Rooij, A.A Potanin, D. van de Ende, J. Mellema, J. Chem. Phys. **99**, 9213 (1993)
- [13] P.A. Kralchevsky, K. Nagayama, Adv. Coll. Int. Sci. **85**, 145 (2000)
- [14] D. Stamou, C. Duschl, D. Johannsmann, Phys. Rev. E, **62**, 5263 (2000)
- [15] P.A. Kralchevsky, N.D. Denkov, Curr. Op. in Colloid & Int. Sci. **6**, 383 (2001)
- [16] G.I. Taylor, Proc. R. Soc., **A146**, 501 (1934)
- [17] R.G. Cox, J. Fluid. Mech., **37**, 601 (1969)
- [18] H.P. Grace, Chem. Eng. Commun., **14**, 225 (1982)
- [19] F.D. Rumscheidt, S.G. Mason, J. Colloid Sci., **16**, 238 (1961)
- [20] C. Mabile, thèse, université Bordeaux I (2000)
- [21] C. Mabile, F. Leal-Calderon, J. Bibette, V. Schmitt, Europhys. Lett. **61**, 708 (2003)
- [22] G.A. Van Aken, T. Van Vliet, Langmuir **18**, 7364 (2002)
- [23] G.A. Van Aken, Langmuir **18**, 2549 (2002)

Chapitre 4

Propriétés rhéologiques des émulsions de Pickering

L'objectif de ce chapitre est de comprendre l'origine des propriétés rhéologiques des émulsions stabilisées par des particules colloïdales. Comment l'état d'agrégation des gouttes influence-t-il les propriétés de ces émulsions ? Quelle relation existe-t-il entre l'élasticité des interfaces et les propriétés rhéologiques ? Quelles sont les différences ou analogies entre les émulsions à surfaces « fluides » et celles à surface « solides » ? Pour répondre à ces questions, nous allons tout d'abord rappeler quelques définitions, puis résumer les propriétés rhéologiques des émulsions stabilisées par des tensioactifs. Nous présenterons ensuite les résultats obtenus sur les émulsions stabilisées par des particules colloïdales. Enfin, nous essaierons de déterminer l'influence de la floculation et de l'énergie d'interaction entre gouttes sur le module élastique d'une émulsion stabilisée par des tensioactifs ; nous tenterons alors d'expliquer les similitudes et les différences existantes entre les émulsions de Pickering et les émulsions dites « classiques ».

I. RHEOLOGIE, QUELQUES DEFINITIONS

Le comportement en cisaillement d'un matériau est défini par son équation rhéologique d'état qui relie la déformation ε à la contrainte τ . En pratique, on mesure la réponse temporelle du système soumis à une déformation ou à une contrainte. Deux régimes sont à considérer :

- le régime linéaire caractérise la réponse à des sollicitations d'amplitude suffisamment faible pour ne pas modifier la structure du matériau. Si une déformation sinusoïdale est imposée, la contrainte mesurée sera elle aussi sinusoïdale, de même fréquence, et d'amplitude proportionnelle à la déformation.
- le régime non linéaire caractérise la réponse du matériau à une sollicitation de forte amplitude, susceptible de produire un écoulement et/ou modifier la structure de départ.

Toutes les mesures présentées dans ce chapitre ont été obtenues dans le régime linéaire, avec un appareil qui impose la déformation et mesure la contrainte.

Pour de faibles déformations, τ est proportionnelle à ε suivant la loi de Hooke :

$$\tau = G\varepsilon \quad (1)$$

où G est le module de cisaillement. D'un point de vue thermodynamique, l'énergie libre F d'un solide incompressible, soumis à une déformation ε peut s'écrire :

$$F = F_0 + VG \frac{\varepsilon^2}{2} + O(\varepsilon^4), \quad (2)$$

F_0 étant l'énergie libre du système à déformation nulle, et V le volume total du système. Cette relation n'est valable que pour de faibles déformations. Pour un matériau isotrope, seules les puissances paires de ε interviennent dans l'expression (2) : la variation d'énergie libre ne dépend pas du signe de ε . La loi de Hooke (1) est obtenue en dérivant la relation (2) par rapport à ε :

$$\tau = \frac{1}{V} \frac{\partial F}{\partial \varepsilon} \Big|_{\varepsilon=0} \quad (3)$$

A partir de l'équation (2), on obtient l'expression du module de cisaillement :

$$G = \frac{1}{V} \frac{\partial^2 F}{\partial \varepsilon^2} \Big|_{\varepsilon=0} \quad (4)$$

Si le matériau n'est pas un solide parfait et dissipe de l'énergie, il faut modifier la définition du module de cisaillement pour tenir compte de la variation de l'élasticité et de la viscosité avec la fréquence de sollicitation ω . On définit alors un module complexe de cisaillement, G^* , fonction de ω comme :

$$G^*(\omega) = \frac{\partial \tau}{\partial \varepsilon}(\omega) = \frac{1}{V} \frac{\partial^2 F}{\partial \varepsilon^2}(\omega) \Big|_{\varepsilon=0} \quad (5)$$

La contrainte de cisaillement s'écrit alors avec une amplitude et une phase ; en effet, la dissipation visqueuse entraîne un déphasage entre la déformation et la contrainte. La partie réelle de G^* correspond à l'énergie stockée, tandis que la partie imaginaire correspond à la dissipation visqueuse. En considérant une déformation sinusoïdale d'amplitude ε_0 , on écrit :

$$\begin{aligned} \varepsilon(t) &= \varepsilon_0 \exp(i\omega t) \\ \tau(t) &= \tau_0(\omega) \exp(i(\omega t + \delta(\omega))) \end{aligned} \quad (6)$$

où $\delta(\omega)$ est le déphasage causé par la dissipation visqueuse. A partir des équations (5) et (6), on obtient :

$$\begin{aligned} G' &= \frac{\tau_0(\omega)}{\varepsilon_0} \cos \delta(\omega) \\ G'' &= \frac{\tau_0(\omega)}{\varepsilon_0} \sin \delta(\omega) \end{aligned} \quad (7)$$

G' et G'' étant respectivement les parties réelle et imaginaire de G^* . De manière générale, G' est appelé « module élastique » et G'' est le « module de perte » ou « module de dissipation visqueuse ». Dans ce chapitre, nous nous intéresserons essentiellement à l'évolution du module élastique G' des émulsions.

II. RHEOLOGIE DES EMULSIONS MONODISPERSES STABILISEES PAR DES TENSIOACTIFS

Une émulsion diluée et non floculée dont la phase continue est un milieu visqueux se comportera également comme un milieu visqueux. Il en est ainsi tant que la fraction volumique des gouttes ϕ est inférieure à la fraction d'empilement aléatoire compact $\phi_c=0,635$. Pour $\phi > \phi_c$, bien que constituées de deux milieux visqueux, les émulsions ont un comportement à dominante solide. Les gouttes sont déformées par application d'une pression osmotique $\Pi(\phi)$ et l'énergie élastique stockée à l'équilibre est déterminée par la quantité de surface créée (voir chapitre 3, paragraphe II.1). L'émulsion concentrée répond au cisaillement par un étirement des surfaces et l'énergie élastique supplémentaire est quantifiée par le module $G'(\phi)$. Bien que $\Pi(\phi)$ et $G'(\phi)$ représentent des propriétés intrinsèquement différentes, ces deux grandeurs dépendent du degré de déformation des gouttes, et donc de ϕ . Π représente l'énergie stockée suite à une variation du volume total dans des conditions quasi-statiques ($\Pi \propto -\frac{\partial F}{\partial V}$) tandis que G' représente l'énergie stockée par application d'une déformation perturbative, dans des conditions dynamiques (équation (4)).

II.1. Evolution des modules G' et G'' en fonction de la déformation ϵ

Mason et al. [1-2] ont étudié les propriétés rhéologiques des émulsions stabilisées par des tensioactifs. L'allure caractéristique des modules G' et G'' en fonction de l'amplitude de la déformation ϵ_0 (notée ϵ pour la suite), à fréquence fixée (1 rad/s), pour différentes fractions volumiques ϕ est représentée sur la figure 4.1.

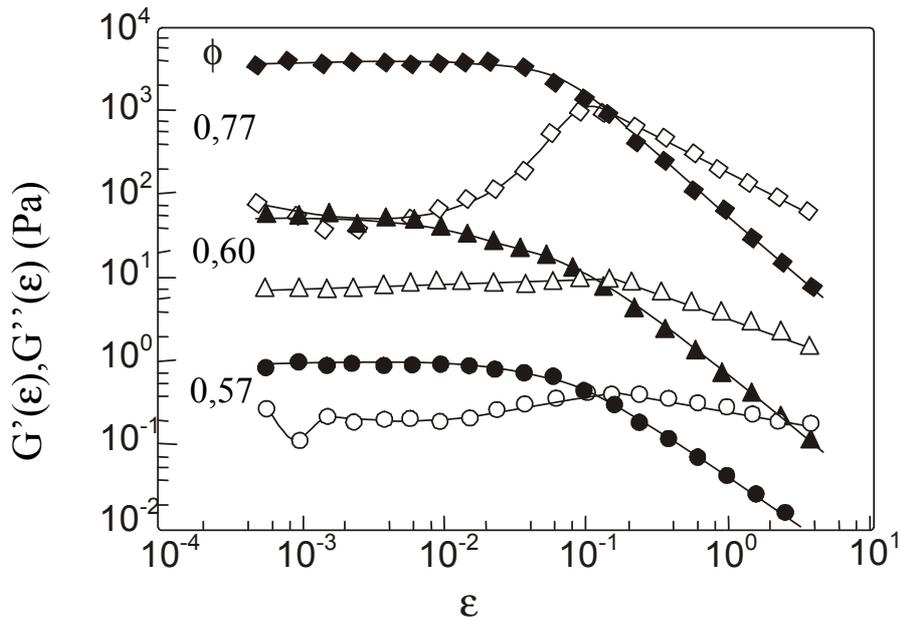


Figure 4.1: Evolution de G' (symboles pleins) et G'' (symboles vides) en fonction de la déformation ε pour une émulsion d'huile de silicone dans l'eau, monodisperse stabilisée par le dodécyl sulfate de sodium. $R=0,53 \mu\text{m}$. La fréquence est de 1 rad/s. Adaptée de [1].

Pour de faibles déformations, la valeur de G' est nettement supérieure à celle de G'' , traduisant le caractère élastique dominant de l'émulsion concentrée. Lorsque la déformation devient supérieure à une déformation seuil, la limite du régime linéaire est atteinte. Des réarrangements (ou des pertes de corrélations de position) entre gouttes sont induits par le cisaillement. Le module visqueux augmente, traduisant l'accroissement des frottements entre gouttes résultants des réarrangements. Pour des déformations plus grandes, ce sont des plans entiers de gouttes qui glissent les uns sur les autres, diminuant ainsi les frottements visqueux.

II.2. Evolution des modules G' et G'' avec la fréquence ω

L'évolution des modules G' et G'' avec la fréquence est présentée figure 4.2 pour la même émulsion que précédemment (rayon moyen = $0,53 \mu\text{m}$), et différentes valeurs de ϕ , la déformation étant fixée à 0,5%. On observe dans tous les cas un plateau pour $G'(\omega)$; pour $\phi > \phi_c$, G' est indépendant de la fréquence sur près de quatre décades en ω , tandis que pour $\phi < \phi_c$, la valeur de G' augmente très légèrement avec la fréquence. On désigne par G'_p la valeur moyenne de G' sur le plateau. Le module de perte G'' passe par une valeur minimale,

G''_m , dans le domaine de fréquence exploré. La présence de ce minimum montre qu'il existe au moins deux temps caractéristiques distincts dans la dynamique de ces systèmes.

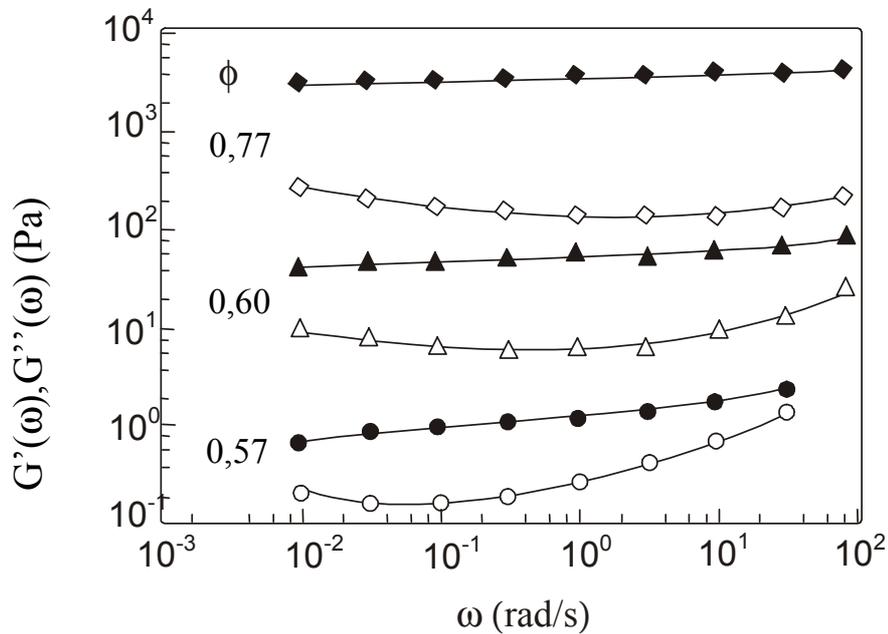


Figure 4.2: Evolution de G' (symboles pleins) et G'' (symboles vides) en fonction de la fréquence ω pour une émulsion monodisperse de rayon moyen $0,53 \mu\text{m}$, pour trois fractions volumiques différentes ; de haut en bas : 0,77, 0,60, et 0,57. La déformation relative est de 0,005. Adaptée de [1].

II.3. Evolution des modules G'_p et G''_m avec ϕ

Mason et al. [1-2] ont mesuré l'évolution avec ϕ des modules G'_p et G''_m , pour des émulsions de diamètres variés, dans le domaine linéaire. Les données expérimentales, normalisées par la demi pression de Laplace, γ/R , se superposent sur une courbe unique pour chacun des modules (figure 4.3). Le module G'_p normalisé augmente d'environ quatre décades quand ϕ varie de 0,6 à 0,85. L'existence d'une courbe unique lorsque les données sont normalisées par γ/R confirme le fait que la déformation des gouttes imposée par leur empilement est à l'origine de l'élasticité des émulsions.

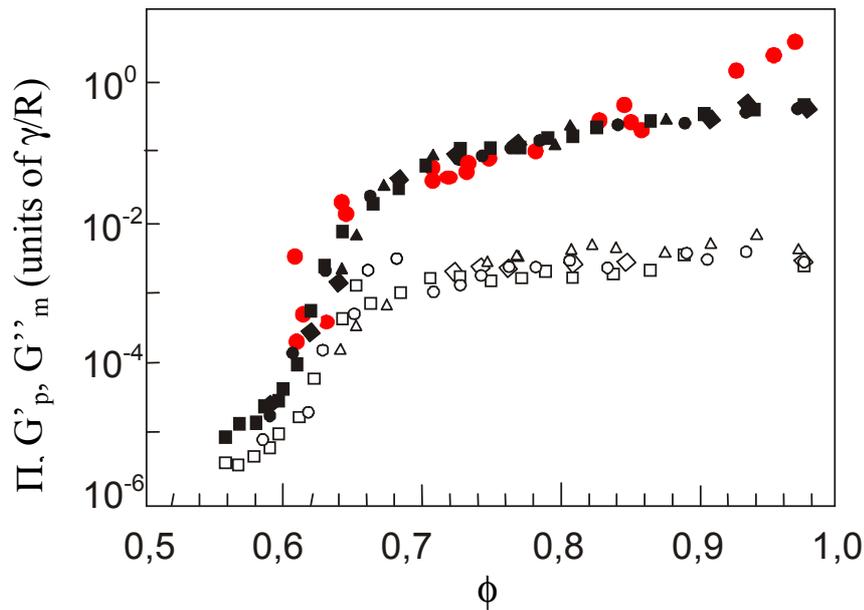


Figure 4.3: Evolution des modules G'_p (symboles pleins) et G''_m (symboles vides), dans le domaine linéaire, en fonction de la fraction volumique ϕ . Les cercles rouges correspondent aux valeurs mesurées de la pression osmotique Π . Toutes les données sont normalisées par γ/R . Adaptée de [1].

La pression osmotique, tout comme G' , reflète le stockage d'énergie par déformation de l'interface, lorsque ϕ augmente. Les valeurs de pression osmotique mesurées sur ces mêmes émulsions ont été normalisées par γ/R et reportées sur la figure 4.3 (cercles rouges). On remarque alors que pour $\phi < 0,9$, les valeurs de G'_p et de Π mesurées sont très proches. Lorsque les gouttes sont très comprimées ($\phi \rightarrow 1$), la pression de Laplace n'est pas donnée par $2\gamma/R$ mais est obtenue à partir de la courbure dans les bords de Plateau, soit $\gamma(1/R_1 + 1/R_2)$ où R_1 et R_2 représentent les rayons de courbure locaux. Ces deux rayons deviennent extrêmement faibles aux fractions volumiques proches de 1. Ceci implique que la pression osmotique nécessaire pour extraire toute l'eau de bords de Plateau et ainsi créer des gouttes parfaitement polyédriques diverge indépendamment de la structure d'empilement des gouttes. Au contraire, le module élastique G' ne diverge pas dans cette même limite. En effet, G' mesure le travail nécessaire pour déformer la structure à volume constant. Pour une émulsion monodisperse constituée de gouttes en empilement aléatoire, la valeur calculée de G'_p est de $0,55(\gamma/R)$ [3], ce qui est en très bon accord avec les résultats expérimentaux de Mason [1-2].

III. RHEOLOGIE DES EMULSIONS DE PICKERING

Les émulsions utilisées pour effectuer les mesures rhéologiques sont décrites au chapitre 3, paragraphe II.4.2. Il s'agit de trois émulsions directes d'huile de PDMS dans l'eau, de diamètre moyen 1,5 μm , 4,3 μm et 11,8 μm . L'émulsion de diamètre 1,5 μm est fortement floculée, tandis que les deux autres ne le sont que légèrement.

Les mesures rhéologiques ont été effectuées sur un rhéomètre à déformation imposée (Rhéométrics, RFS II), en géométrie plan-plan, avec un entrefer de 1mm. La surface des plans a été rendue rugueuse afin d'éviter le glissement aux parois.

III.1. Evolution des modules G' et G'' en fonction de la déformation ϵ

L'allure caractéristique des modules G' et G'' en fonction de la déformation ϵ est présentée sur la figure 4.4. Les mesures ont été effectuées avec l'émulsion d'huile de PDMS dans l'eau de diamètre 1,5 μm à la fréquence de 0,1 rad/s et à différentes fractions volumiques de phase dispersée.

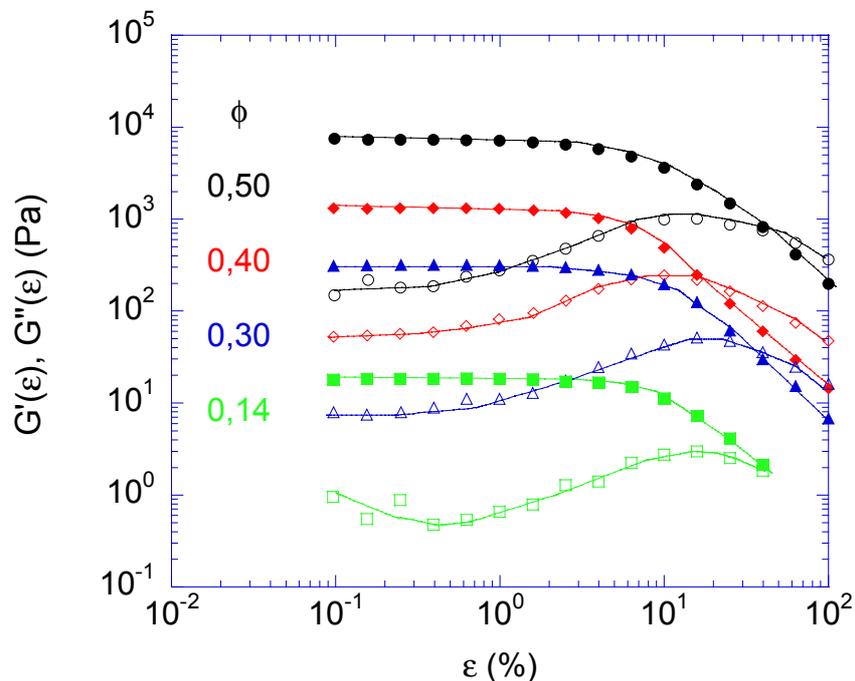


Figure 4.4: Evolution de G' (symboles pleins) et G'' (symboles vides) en fonction de la déformation ϵ pour une émulsion monodisperse de rayon moyen 0,75 μm , pour quatre fractions volumiques différentes ; de haut en bas $\phi=0,50$, 0,40, 0,30 et 0,14. La fréquence est de 0,1 rad/s.

Comme pour les émulsions stabilisées par les tensioactifs (figure 4.1), la valeur de G' à faible ε est nettement supérieure à celle de G'' , traduisant le caractère élastique dominant de l'émulsion. De même, lorsque ε augmente, le module élastique diminue tandis que le module de perte croît ; pour les grandes déformations, G'' devient supérieur à G' , et la dissipation d'énergie liée à l'écoulement domine. Remarquons que l'étendue du domaine linéaire dépend très peu de la valeur de la fraction volumique ϕ .

Les fractions volumiques considérées ici sont nettement inférieures à celles étudiées dans les cas des émulsions avec tensioactifs. Le comportement élastique apparaît pour des valeurs de ϕ beaucoup plus faibles en raison de l'état floculé des émulsions (voir chapitre 3, paragraphe II.4.1).

III.2. Influence de la floculation sur les propriétés rhéologiques des émulsions stabilisées par des particules colloïdales en régime dilué

En régime dilué, les gouttes floculées forment un « réseau » qui transmet la contrainte à travers tout l'échantillon à des fractions volumiques inférieures à la fraction critique d'empilement aléatoire compact ($\phi_c=0,635$). L'élasticité reflète le stockage d'énergie par ce « réseau » et résulte de deux contributions : la structure du réseau, notamment à travers la densité de contacts entre gouttes, et la déformation des contacts constituant le « réseau ». Dans nos systèmes, ce « réseau » de gouttes est relativement robuste : le domaine linéaire pour les émulsions diluées s'étend jusqu'à des déformations de l'ordre de quelques % (figure 4.4). L'étendue du domaine linéaire est un moyen de caractériser les interactions responsables de la floculation des émulsions : si ces interactions sont très fortes, le réseau pourra supporter des déformations importantes avant de subir des réarrangements notables. Sur la figure 4.5, il est possible d'observer l'étendue des domaines linéaires pour des émulsions directes d'huile PDMS dans l'eau stabilisées par des particules S1, à $\phi=0,5$ et à $\omega=0,1$ rad/s constants.

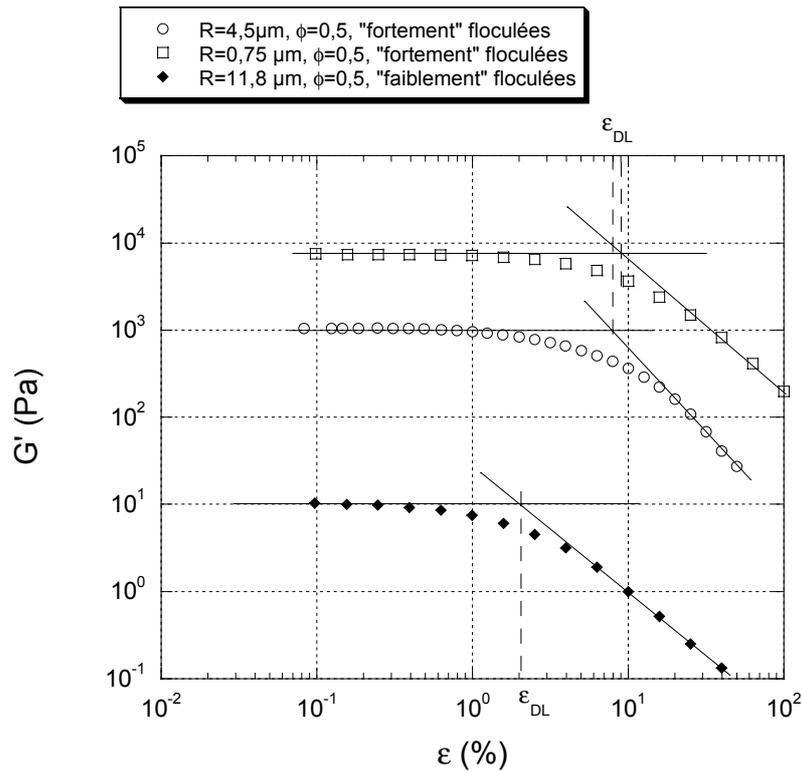


Figure 4.5: Variation de l'étendue du domaine linéaire en fonction de l'état de floculation, pour des émulsions directes de PDMS dans l'eau, stabilisées par des particules S1.

La taille moyenne des gouttes n'a que peu d'influence sur la déformation limite du domaine linéaire (notée ϵ_{DL}); en revanche, ϵ_{DL} varie nettement avec l'état de floculation des émulsions. Nous avons reporté dans le tableau ci-dessous quelques valeurs de ϵ_{DL} pour plusieurs systèmes de composition, de diamètre, de fraction volumique et d'état de floculation différents.

Composition du système	Rayon moyen des gouttes (μm)	Etat de floculation	ϕ	ϵ_{DL} (%)
PDMS dans l'eau particules S1	0,75	« fortement » floculée	0,4	7
			0,5	9
	4,5	« fortement » floculée	0,5	8
	4,3	« faiblement » floculée	0,55	2-3
	11,8	« faiblement » floculée	0,5	2-3
0,65			2-3	
C_{12} dans l'eau particules S1	0,75	« fortement » floculée	0,24	7
	3	« fortement » floculée	0,47	8-9
	8	« fortement » floculée	0,34	6-7

La corrélation entre le paramètre ε_{DL} et l'état de floculation apparaît clairement : ε_{DL} est entre 3 et 4 fois plus importante pour les émulsions fortement floculées.

Nous avons également caractérisé le comportement des émulsions diluées suite à une forte déformation (régime non linéaire). Un premier balayage en déformation (jusqu'à 50%) à 0,1 rad/s a été appliqué sur une émulsion floculée d'huile de PDMS dans l'eau stabilisée par des particules S1 dont les gouttes ont un rayon moyen de 2 μm (figure 4.6). A l'issue de cette expérience, l'évolution du module G' en fonction du temps (figure 4.7) est enregistrée sur une période d'environ deux heures ($\varepsilon=0,26\%$, $\omega=0,1$ rad/s). L'élasticité croît jusqu'à atteindre une valeur stationnaire égale à ce qu'elle était avant la perturbation (domaine linéaire de la figure 4.6). Un deuxième balayage en déformation, identique au premier, est alors effectué. Les résultats de ces deux expériences se superposent aux incertitudes expérimentales près. L'application d'une grande déformation déstructure temporairement l'émulsion, puis le réseau de gouttes initial se reforme et le niveau de l'élasticité de départ est entièrement retrouvé. Ainsi, en régime dilué les réarrangements sont possibles même dans les émulsions fortement floculées mais ils s'opèrent à des échelles de temps de plusieurs heures.

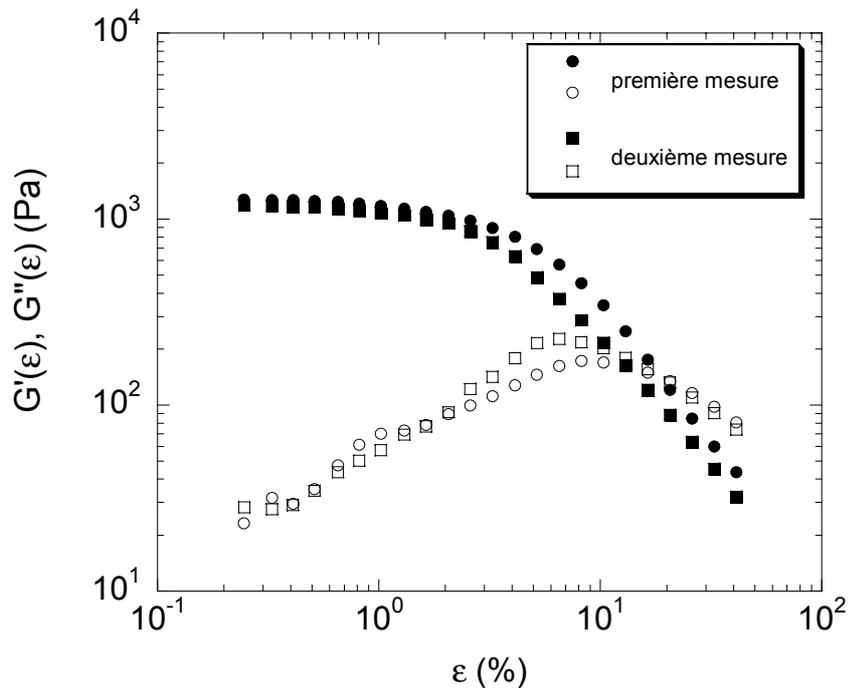


Figure 4.6: Evolution de G' (symboles pleins) et G'' (symboles vides) en fonction de la déformation ε pour une émulsion monodisperse de rayon moyen 2 μm , pour une fraction volumique de $\phi=0,41$. La fréquence est de 0,1 rad/s. Les deux mesures ont été effectuées sur le même échantillon, à quelques heures d'intervalle.

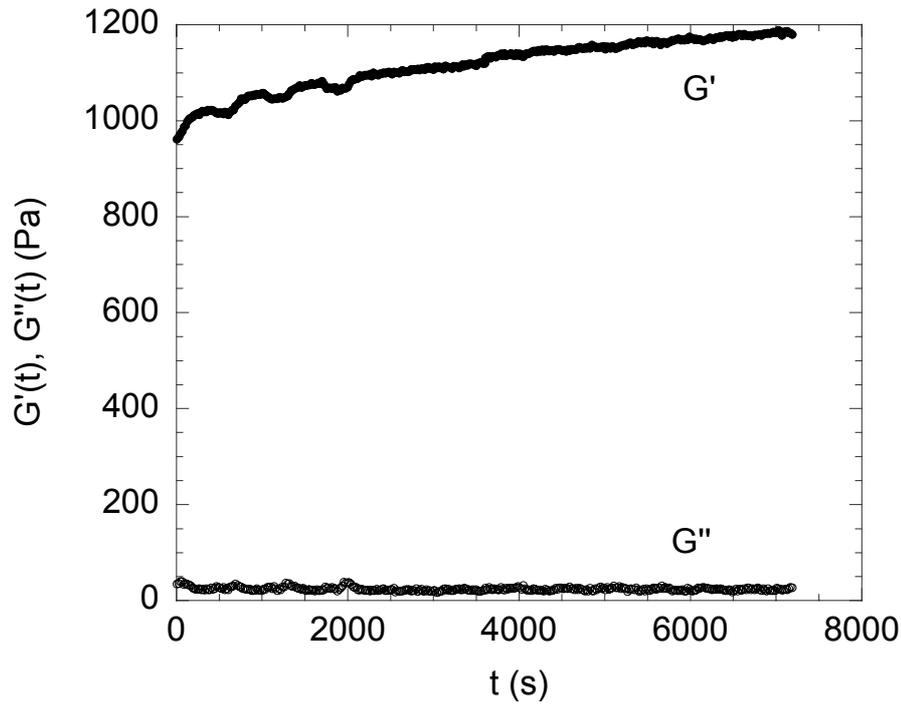


Figure 4.7: Evolution de G' et G'' en fonction du temps, après application d'une grande déformation $\varepsilon=50\%$, pour une émulsion monodisperse de rayon moyen $2 \mu\text{m}$, à une fraction volumique de $\phi=0,41$. La fréquence est de $0,1 \text{ rad/s}$ et la déformation de $0,26\%$.

Lors du chargement des échantillons dans le rhéomètre, la structure du « réseau » est nécessairement altérée. Nous avons donc systématiquement mesuré l'évolution cinétique de G' et G'' . Une courbe représentative est reportée sur la figure 4.8. On constate effectivement que le chargement de l'échantillon provoque une altération du « réseau », et qu'il est nécessaire d'attendre environ une heure avant la récupération complète des propriétés élastiques. Toutes les mesures de G' et G'' en fonction de la fréquence ou de la déformation ont été effectuées plusieurs heures après le chargement des échantillons, après s'être assuré que les propriétés rhéologiques ont atteint des valeurs stationnaires. Un système anti-évaporation a été adapté et on vérifie que la fractions volumique de phase dispersée reste constante pendant la mesure.

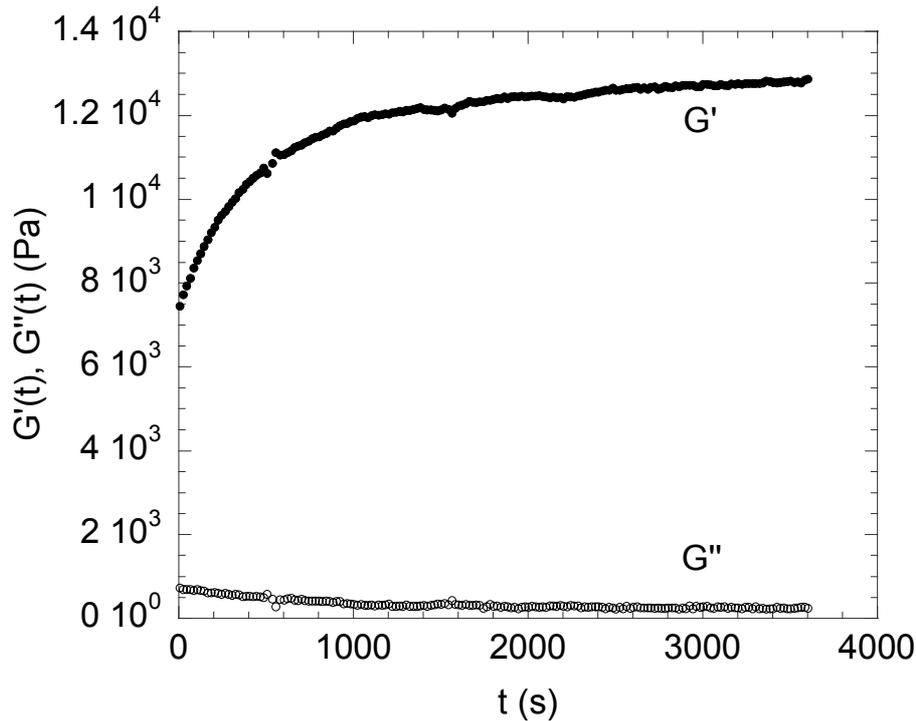


Figure 4.8: Evolution de G' et G'' en fonction du temps, après chargement dans le rhéomètre, pour une émulsion monodisperse de rayon moyen $2 \mu\text{m}$, à une fraction volumique de $\phi=0,53$. La fréquence est de $0,1 \text{ rad/s}$ et la déformation de $0,26\%$.

III.3. Evolution des modules G' et G'' avec la fréquence ω

L'évolution des modules G' et G'' avec la fréquence ω , à déformation fixée ($0,26\%$) est présentée sur la figure 4.9 pour une émulsion directe d'huile de PDMS dans l'eau de diamètre $1,5 \mu\text{m}$.

A nouveau, les courbes sont semblables à celles obtenues avec des émulsions stabilisées par des tensioactifs en régime concentré (figure 4.2) : on observe un plateau pour $G'(\omega)$ et un minimum local pour le module de perte $G''(\omega)$. La valeur au plateau du module élastique sera notée G'_p .

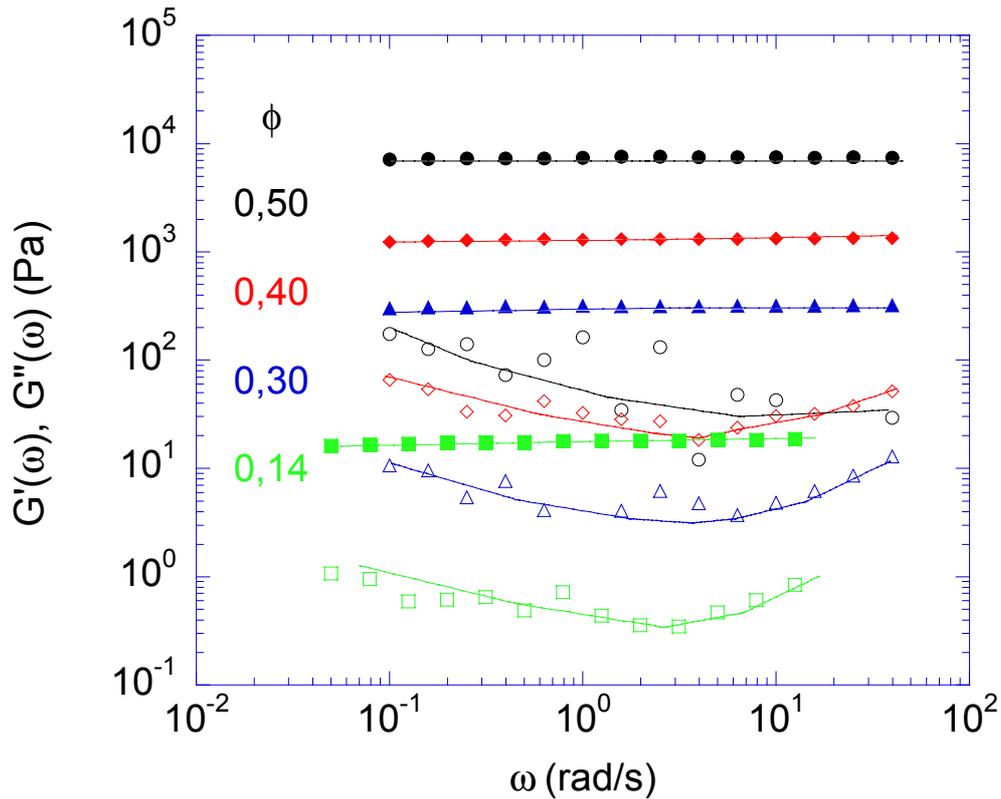


Figure 4.9: Evolution de G' (symboles pleins) et G'' (symboles vides) en fonction de la fréquence ω pour une émulsion monodisperse de rayon moyen $0,75 \mu\text{m}$, pour quatre fractions volumiques différentes ; de haut en bas $\phi=0,50$, $0,40$, $0,30$ et $0,14$. La déformation est de $0,26\%$.

III.4. Evolution du module G'_p avec ϕ

Nous n'avons pas pu mesurer le module élastique des émulsions de Pickering concentrées ; en effet pour $\phi > 0,55$, les contraintes normales deviennent trop importantes pour que l'appareil puisse effectuer les mesures. C'est pourquoi nous avons superposé sur le même graphique les valeurs de G'_p en régime dilué et les valeurs de Π obtenues en régime concentré selon le protocole décrit au chapitre 3, paragraphe II.2. Les résultats obtenus sur l'émulsion de diamètre $1,5 \mu\text{m}$ sont présentés sur la figure 4.10.

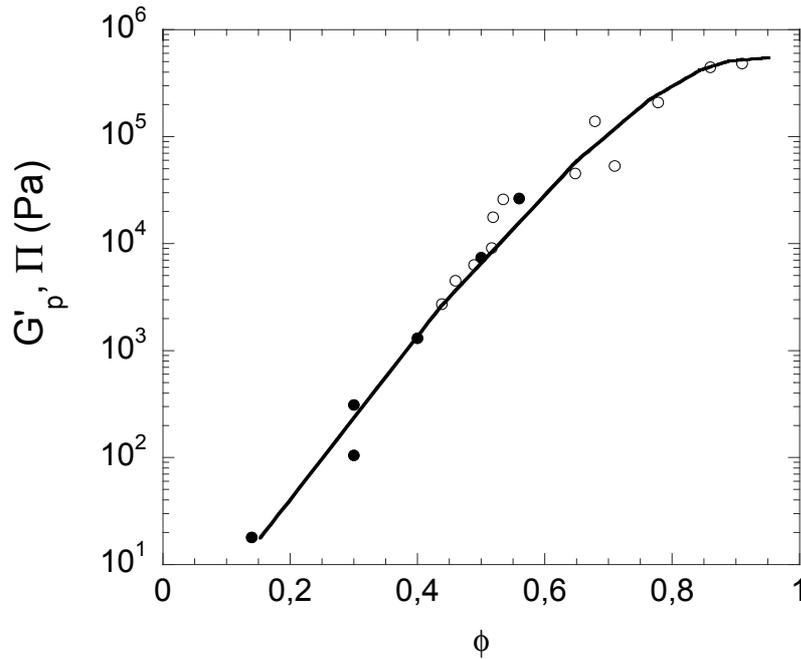


Figure 4.10: Evolution du module G'_p (symboles pleins) et de la pression osmotique Π (symboles vides), dans le domaine linéaire, en fonction de la fraction volumique ϕ pour une émulsion monodisperse de rayon moyen 0,75 μm . Les mesures sont effectuées à une déformation de 0,26% et une fréquence de 0,1 rad/s. La ligne est un guide visuel.

Il existe un domaine de variation commun ($0,4 < \phi < 0,6$) où la comparaison directe des deux grandeurs est possible. Ainsi, il apparaît sur la figure 4.10 que G'_p et Π prennent des valeurs égales dans ce domaine. Comme pour les émulsions stabilisées par les tensioactifs [1], les données relatives à G'_p et Π définissent une courbe unique sur l'ensemble des valeurs de ϕ explorées ($0,15 < \phi < 0,90$). Sur la figure 4.11, nous avons superposé les mesures issues d'échantillons de diamètre et de compositions variables. Il s'agit dans tous les cas d'émulsions directes (PDMS dans l'eau ou dodécane dans l'eau), flocculées, stabilisées par des particules S1. Au chapitre précédent (paragraphe II.4.3), nous avons établi que la pression osmotique en régime concentré ($\phi > 0,6$) est déterminée par une contrainte σ_0 indépendante de ϕ , qui définit la transition entre les régimes de déformation élastique et plastique des surfaces. En d'autres termes, la normalisation de Π par σ_0/R permet de superposer les données de pression osmotique sur la courbe unique obtenue pour les émulsions à base de tensioactifs. De façon analogue, si on normalise les valeurs de Π et G' par σ_0/R , on obtient une courbe unique (figure 4.11). Seules les séries correspondant aux émulsions fortement flocculées ont été retenues.

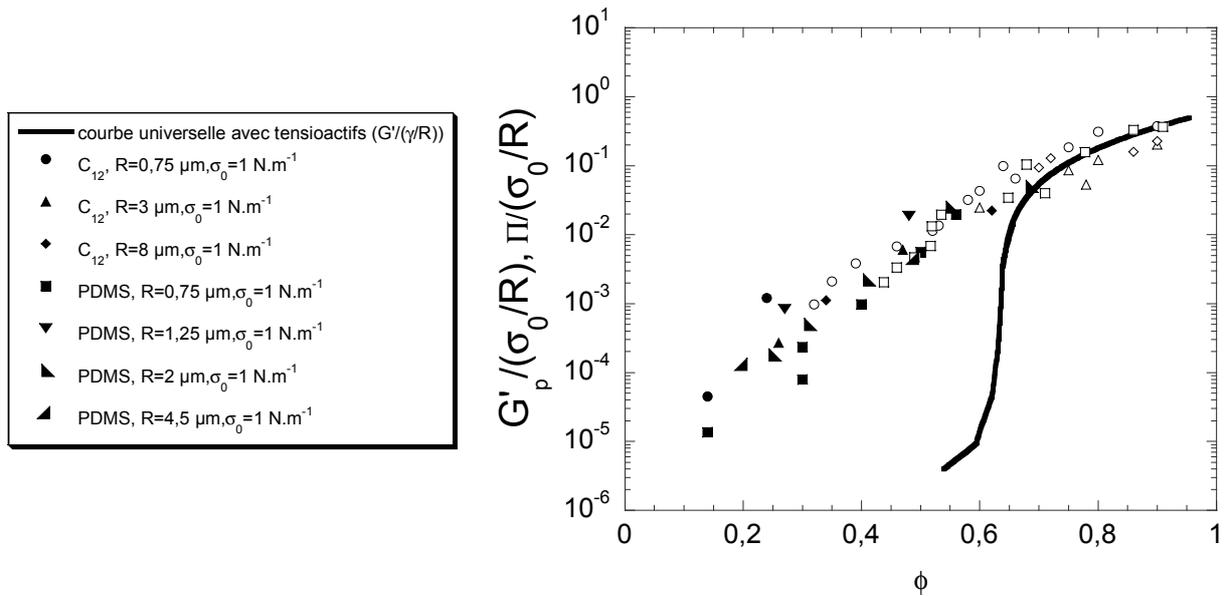


Figure 4.11: Evolution du module G'_p (symboles pleins) et de la pression osmotique Π (symboles vides), dans le domaine linéaire, en fonction de la fraction volumique ϕ , pour des émulsions « fortement » floculées stabilisées par des particules colloïdales. Toutes les données sont normalisées par σ_0/R .

Sur la figure 4.12, le tracé de G' normalisé, en échelle log-log, suit une loi de puissance en ϕ^α avec α compris entre 4 et 5.

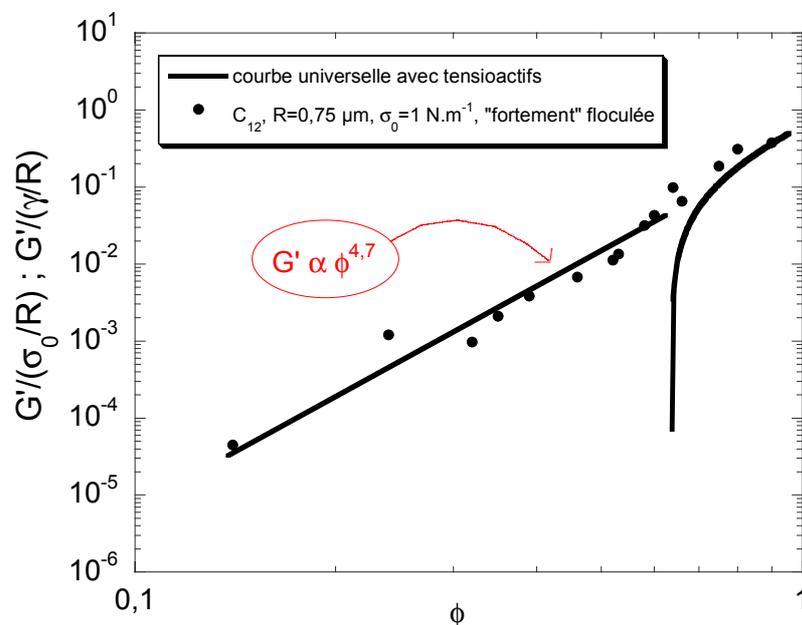


Figure 4.12: Evolution du module G'_p normalisé par σ_0/R , dans le domaine linéaire, en fonction de la fraction volumique ϕ , pour une émulsion monodisperse, de rayon moyen $0,75 \mu\text{m}$, de dodécane dans l'eau, stabilisée par des particules S1. Les mesures sont effectuées à une déformation de 0,26% et une fréquence de 0,1 rad/s.

Comme indiqué au chapitre 3, paragraphe II.4.1, nous ne maîtrisons malheureusement pas les interactions entre les gouttes. Tout au plus peut-on indiquer qu'elles sont médiées par les particules minérales qui recouvrent les surfaces, les ordres de grandeur ayant été évalués au chapitre 3.

Afin de compléter cette étude et de déterminer l'influence des interactions entre gouttes, nous avons réalisé une série d'expériences sur des émulsions dont le potentiel de paire est contrôlé. Il s'agit d'émulsions d'eau salée (0,1M de NaCl) dans le dodécane, stabilisées par le monooléate de sorbitan (Span 80) de diamètre 300nm. La floculation est induite par déplétion des micelles de tensioactif en excès dans la phase continue. Lorsque la distance qui sépare les gouttes est inférieure au diamètre des micelles, il apparaît une zone inaccessible où la pression osmotique des micelles devient nulle. Les gouttes tendent alors à se coller, et cela d'autant plus fortement que leur diamètre est élevé et que les micelles sont nombreuses. Dans ce système, la variable de champ qui permet de faire varier l'interaction goutte-goutte est donc la fraction volumique des micelles. Les surfaces dans ces émulsions sont de type « fluide » mais ces systèmes constituent de bons modèles pour sonder l'influence de l'interaction de paire sur l'évolution de propriétés élastiques.

Les mesures rhéologiques ont été effectuées avec un rhéomètre à déformation imposée, en géométrie de type Couette, avec un entrefer de 1mm. La fréquence est fixée à 0,1 rad/s et la déformation à 0,05% (dans le domaine linéaire). La phase continue contient du tensioactif à des fractions volumiques variables $\phi_{vm}=0,132$, $\phi_{vm}=0,09$ et $\phi_{vm}=0,06$. A ces compositions, l'énergie attractive est respectivement d'environ 5,6 kT, 4,4 kT et 3,9 kT [4]. L'évolution du module élastique G' normalisé par γ/R en fonction de la fraction volumique de phase dispersée est présentée sur la figure 4.13 pour chaque valeur de ϕ_{vm} .

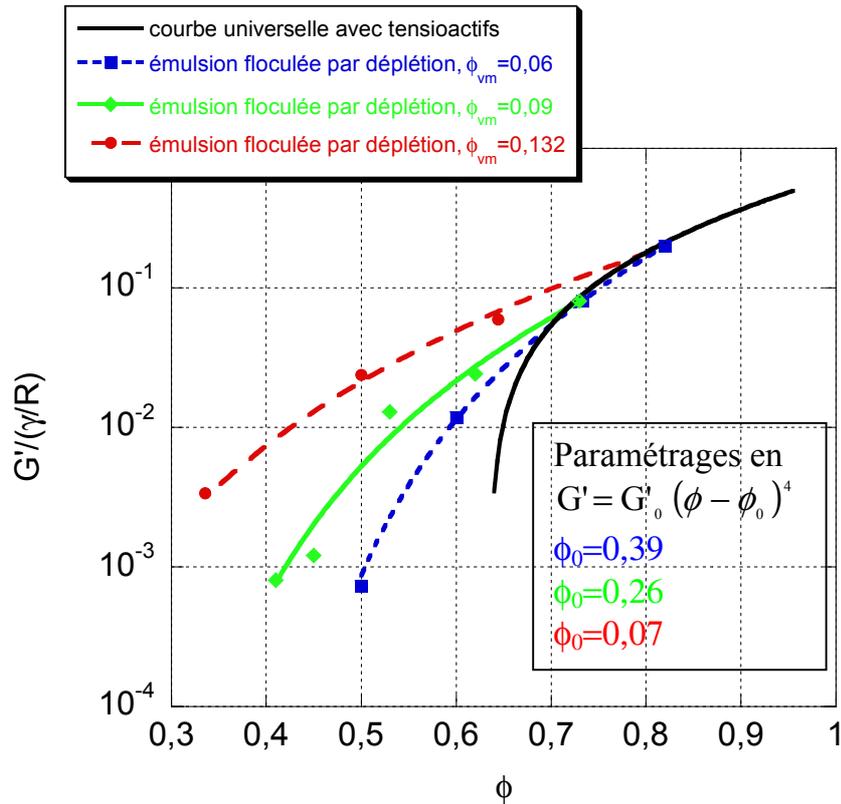


Figure 4.13: Evolution de G' normalisé par γ/R , dans le domaine linéaire, en fonction de la fraction volumique ϕ , pour des émulsions monodisperses, de rayon moyen 150 nm, d'eau dans le dodécane, stabilisées par du Span 80. La phase continue contient du tensioactif à des concentrations variables indiquées sur le graphique. Les mesures sont effectuées à une déformation de 0,05% et une fréquence de 0,1 rad/s.

On observe une évolution progressive des courbes à mesure que la fraction des micelles augmente : à ϕ constant, le module élastique croît avec l'intensité de l'interaction de paire. Pour $\phi_{vm}=0,132$, la loi de puissance effective est comparable à celle obtenue avec les émulsions de Pickering. Le comportement de suspensions colloïdales agrégées a été largement décrit dans la littérature [5-6]. Dans tous les cas, l'évolution du module élastique avec ϕ suit une loi de puissance effective, avec un coefficient α variable de 3 à 5,6 selon la valeur de l'interaction de paire. Plus récemment, Weitz et al. [7-8] proposent une description unifiée de toutes les transitions de type liquide-solide, où l'interaction attractive des objets colloïdaux provoque une disparition de la dynamique Brownienne (percolation, gélification, jamming, transition vitreuse...). Dans leur approche, le module élastique varie comme

$$G' = G'_0 (\phi - \phi_0)^\beta \quad (8)$$

où G'_0 et ϕ_0 sont des paramètres dépendant du potentiel de paire U . L'exposant β est de l'ordre de 4. ϕ_0 est la fraction volumique à la transition liquide-solide. D'après Segre et al. [9], ϕ_0 varie avec U comme $\phi_0 \propto \exp(-\frac{U}{kT})$. Ainsi, ϕ_0 tend vers 0 lorsque l'interaction de paire croît. Cette description permet de décrire assez correctement l'évolution des courbes de la figure 4.13 en régime dilué ($\phi < 0,6$). Pour $\phi \gg \phi_0$, la relation (8) se réduit à $G' \approx G'_0 \phi^\beta$ et on retrouve bien la loi d'échelle effective α reportée dans la littérature : $\alpha \approx \beta \approx 4-5$. Les résultats présentés sur la figure 4.12 sont en accord avec ce modèle, de même que les données de la figure 4.13 pour la fraction de micelles la plus élevée. Dans cette limite, la valeur absolue de G' est déterminée par le paramètre G'_0 , qui dépend de l'interaction entre les objets colloïdaux. L'interaction attractive est susceptible de provoquer l'apparition d'un film plat entre deux gouttes déformables. L'extension de ce film est gouvernée par la compétition entre l'attraction qui tend à déformer les gouttes et la pression de Laplace $2\gamma/R$ qui tend à maintenir la forme sphérique initiale. Compte-tenu de la déformabilité des objets, le réseau formé par les gouttes supporte la déformation imposée par la contrainte en étirant les surfaces. Il faut donc s'attendre à ce que G'_0 évolue comme γ/R pour une structure du réseau fixée. Le comportement des émulsions diluées et flocculées est donc *a priori* analogue à celui des émulsions concentrées précédemment décrit. Dans ce dernier cas, la déformation est imposée par l'empilement des gouttes tandis que pour une émulsion diluée elle est fixée par l'attraction. En d'autres termes, pour une interaction donnée, les gouttes sont déformées, et l'énergie élastique stockée à l'équilibre est déterminée par la quantité de surface créée. Si une déformation de cisaillement est appliquée à cette émulsion, la création de surface supplémentaire détermine l'énergie élastique supplémentaire stockée et donc le module élastique de cisaillement G'_0 .

Notre objectif maintenant est de mesurer l'évolution de G' en fonction de la déformation des gouttes pour des systèmes dont la pression de Laplace est variable. Dans ces expériences, la structure colloïdale du gel est fixée par la fraction volumique qui reste constante et égale à 0,5. L'interaction de paire sera toujours supérieure à 5 kT afin d'obtenir une structure de type gel sans particules Browniennes. L'absence de dynamique dans ces systèmes a été vérifiée par observation directe au microscope optique et par diffusion dynamique de la lumière (absence de fluctuations dans le speckle).

Notre étude s'appuie sur trois systèmes monodisperses constitués de gouttes déformables. Les deux premiers systèmes sont des émulsions inverses d'eau dans le dodécane floclées par déplétion. Ils diffèrent par le rayon moyen des gouttes, $R=150\text{nm}$ et $R=60\text{nm}$. Pour le calcul de l'énergie totale d'interaction, il faut prendre en compte non seulement l'attraction qui existe entre les surfaces, mais aussi l'énergie associée à la formation du film plat. Pour des gouttes d'eau dans l'huile, les contributions à considérer sont les interactions de Van der Waals et de déplétion, de sorte que l'énergie totale s'écrit [4] :

$$W = \underbrace{-\frac{A_H}{12} \left(\frac{3}{4} + \frac{R}{h} + 2 \ln \left(\frac{h}{R} \right) + \frac{r^2}{h^2} - \frac{2r^2}{Rh} \right)}_{\text{Van der Waals}} - \underbrace{\frac{6\phi_{vm}}{d^3} kT \left(\frac{1 + \phi_{vm} + \phi_{vm}^2 - \phi_{vm}^3}{(1 - \phi_{vm})^3} \right)}_{\text{déplétion}} \left(r^2(d-h) + \frac{R}{2}(d-h)^2 \right) + \underbrace{\gamma \frac{\pi}{2} \frac{r^4}{R^2}}_{\text{extension de surface}} \quad (9)$$

A_H est la constante de Hamaker ($A_H=4,6 \cdot 10^{-21}\text{J}$ pour deux gouttes d'eau à travers le dodécane), γ la tension interfaciale entre les deux milieux, h l'épaisseur du film, r son rayon et d le diamètre des micelles (figure 4.14).

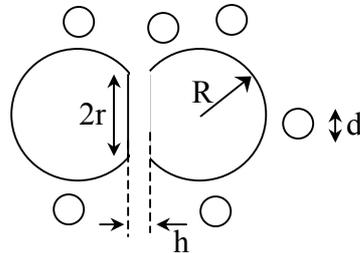


Figure 4.14: Déformation de deux gouttes soumises à l'interaction de déplétion

Pour une fraction volumique de micelles donnée, le rayon r_e du film à l'équilibre correspond au minimum de la fonction $W(r)$. L'extension relative de surface s'écrit alors comme :

$$\frac{S}{S_0} - 1 = \frac{1}{16} \left(\frac{r}{R} \right)^4 \quad (10).$$

Les paramètres adoptés pour le calcul sont : $\gamma=1,8\text{mN/m}$, $h=4\text{nm}$ (épaisseur de la double couche de Span 80 en considérant qu'une queue aliphatique en C_{18} mesure environ 2nm), $d=5\text{nm}$ [10-12].

Le deuxième système utilisé est une émulsion constituée de gouttes de PDMS (viscosité 350 cP) dispersées dans l'eau et stabilisées par le SDS. Le diamètre moyen des gouttes est de 2,3 μm (uniformité de 30%). Dans ce système, une interaction adhésive très forte apparaît en présence d'un électrolyte tel que NaCl. Le comportement de ces systèmes a été décrit pour la première fois par Aronson et Princen [13-14]. Pour une concentration en sel donnée, il existe une température de transition T^* : les gouttes sont dispersées pour $T > T^*$ et très fortement agrégées pour $T < T^*$. Pour $T < T^*$, l'interaction déforme les surfaces et fait apparaître des films plats entre les gouttes. Il est possible de mesurer l'angle de contact par simple observation au microscope optique selon le protocole décrit par P. Poulin [15] : les films plats apparaissent comme des ellipses brillantes dont le grand axe donne accès au rayon r du « patch » adhésif (figure 4.15). L'angle de contact θ est relié à r et aux rayons R_1 et R_2 des gouttes par la relation : $2\theta = \sin^{-1}\left(\frac{r}{R_1}\right) + \sin^{-1}\left(\frac{r}{R_2}\right)$ [13-15].

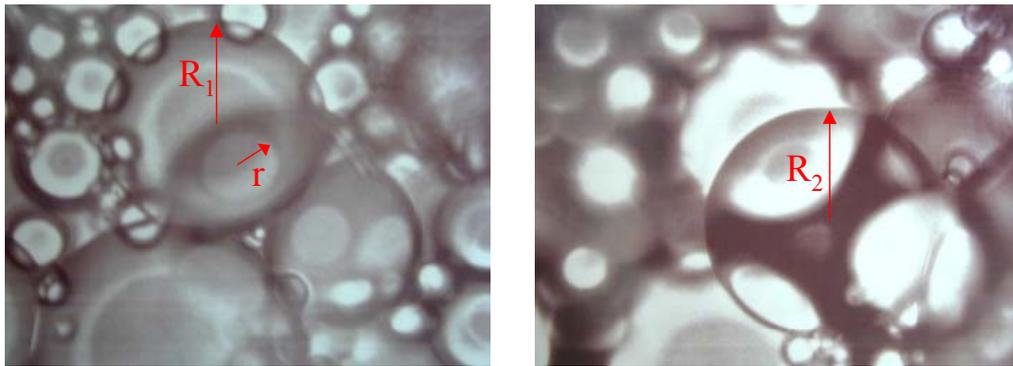


Figure 4.15: gouttes adhésives ; les films adhésifs apparaissent sous la forme d'ellipses claires.

A partir de l'angle de contact θ mesuré, il est possible de calculer l'énergie d'adhésion : $E_{adh} = -2\gamma(\cos\theta - 1)$ où γ est la tension interfaciale entre les deux milieux. Il a été démontré que l'énergie d'adhésion entre les surfaces varie avec la température selon une expression quadratique du type $E_{adh} = A(T - T^*)^2$, valable pour $T < T^*$. A et T^* sont des constantes phénoménologiques qui dépendent de la nature des deux phases et de la concentration en sel [15].

Pour le système considéré dans cette étude, la phase continue contient donc du chlorure de sodium (NaCl) à une concentration de 0,5M. Le paramétrage de la courbe

$E_{adh}=f(T)$ nous donne les constantes suivantes : $T^*=42^\circ\text{C}$ et $A=7,5 \cdot 10^{-4}\text{mN}\cdot\text{m}^{-1}\cdot^\circ\text{C}^{-2}$. La tension interfaciale γ est de $2,6 \text{ mN/m}$.

Pour les trois systèmes précédemment décrits, nous sommes en mesure de calculer l'étirement de la surface S/S_0-1 au niveau d'un contact unique. Or dans une émulsion concentrée la coordonnée z des gouttes est supérieure à l'unité : pour une fraction volumique de $0,5$ elle est raisonnablement comprise entre 2 et 10 . Dans la limite des faibles interactions, l'extension de chaque contact adhésif est très faible ($\left(\frac{r}{R}\right)^2 \ll 1$), de sorte que l'on peut admettre l'indépendance des « patches » sur une même surface. En d'autres termes, l'étirement total sera supposé comme étant égal à z fois l'extension d'un contact donnée par la relation (10).

La figure 4.16 représente l'évolution de $G'/(\gamma/R)$ en fonction de la déformation d'une goutte pour les trois émulsions à $\phi=0,5$. La coordonnée z est supposée égale à 5 . Ce paramètre intervient comme une constante multiplicative dans l'abscisse et ne modifie pas la pente de la courbe en échelle log-log.

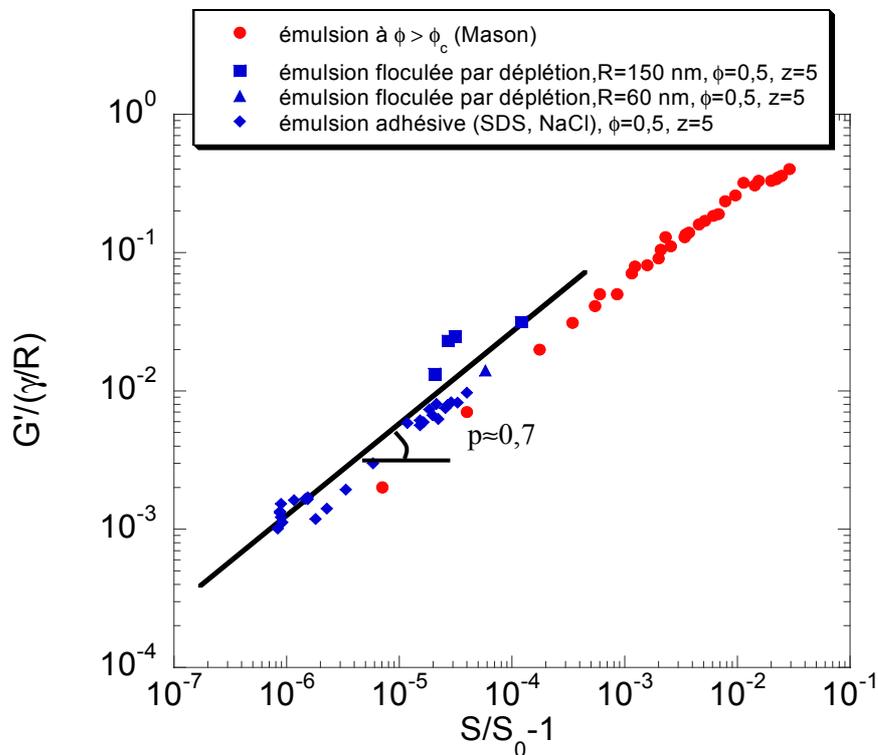


Figure 4.16: Evolution de $G'/(\gamma/R)$ en fonction de l'extension relative de surface S/S_0-1 pour différents systèmes.

L'ensemble des données se superpose sur une droite de pente $p=0,7$. La valeur de p n'est certainement pas universelle et doit dépendre de la fraction volumique des gouttes floculées, c'est-à-dire de la structure du réseau. A titre de comparaison, nous avons reporté sur le même graphique la courbe de déformation issue des expériences de Mason et al. [1] en régime concentré. Dans cette limite, l'extension relative des surfaces est directement reliée à ϕ par :

$$\frac{S}{S_0} - 1 = \frac{1,7}{6}(\phi - \phi_c)^2 \text{ (voir chapitre 3).}$$

Pour ce dernier système, la structure est fixée par les contraintes d'empilement, et diffère donc de celle des émulsions floculées à $\phi=0,5$. Il apparaît ainsi que les accroissements de surface engendrés par les interactions attractives sont faibles par rapport à ceux induits par les contraintes d'empilement. En réalité, des déformations plus importantes sont accessibles par adhésion ou déplétion, mais nous nous sommes heurtés à une difficulté expérimentale. En effet, des zones de fracture apparaissent systématiquement dans les échantillons les plus fortement floculés. Deux images (microscopique et macroscopique) de ces fractures sont présentées sur la figure 4.17.



Figure 4.17: Images de fracture macroscopiques et microscopiques pour des échantillons où la floculation est provoquée par déplétion (à gauche) et par adhésion (à droite).

Dans ces conditions, la mesure du module élastique n'est pas reproductible et évolue même au cours du temps. Les données reportées sur la figure 4.16 ont été obtenues en l'absence de fractures dans le régime des faibles interactions ($U < 100kT$ pour l'adhésion et $U < 20kT$ pour la déplétion). Notons que le seuil d'apparition des fractures ne peut pas être défini sur la base du simple potentiel de paire, mais dépend manifestement de la taille des gouttes.

Pour conclure, à ϕ constant il existe bien une relation entre la valeur de G' , la déformabilité des gouttes définie par γ/R , et l'extension relative des surfaces. A déformation des gouttes constante, le module élastique d'une émulsion floculée croît avec ϕ selon une loi de type $G' = G'_0 (\phi - \phi_0)^\beta$ puis rejoint la courbe de Mason pour une fraction volumique telle que la déformation imposée par l'empilement dépasse celle imposée par l'interaction.

La déformabilité des objets n'est clairement pas une condition nécessaire pour qu'une dispersion floculée puisse stocker de l'énergie. En témoignent les très nombreuses mesures d'élasticité reportées dans la littérature en présence d'objets indéformables [5-16-17] tels que les silices ou les latex. Ces systèmes connectés sont assimilables à un réseau de ressorts de même constante élastique k_0 . Celle-ci est essentiellement déterminée par la variation d'énergie associée à une élongation de la distance interparticulaire. Si le potentiel d'interaction est une fonction très « piquée » autour du minimum, la constante k_0 est élevée. Intuitivement, on peut comprendre que c'est donc la dérivée seconde du potentiel par rapport à la distance qui fixe la valeur de k_0 [18].

Il est difficile dans le cas des émulsions de Pickering de conclure quant à l'origine du stockage d'énergie dans le régime dilué. On peut s'attendre pour ces matériaux à un comportement intermédiaire entre les deux limites précédemment décrites : les dispersions solides et les émulsions stabilisées par les tensioactifs. Quelle que soit la nature du système, l'élasticité requiert la formation d'un réseau connecté. Dans le cas des émulsions de Pickering, ce réseau est constitué par les gouttes floculées. Une autre approche du problème est de ne considérer que le réseau de particules agrégées. En d'autres termes, l'émulsion de Pickering peut être décrite comme un gel de silice contenant des inclusions huileuses sphériques (figure 4.18). Dans cette description, l'huile perturbe la structure fractale du réseau de particules agrégées en forçant les amas tridimensionnels à s'organiser en amas bidimensionnels autour des gouttes sphériques. Le gain d'élasticité associé à ce type d'organisation est spectaculaire. En effet, la dispersion de silice de départ, bien que fortement agrégée, n'est pas dotée d'une élasticité mesurable en raison de la faible fraction volumique de particules dans la phase continue (<2%). L'émulsion fabriquée avec cette même dispersion, à la même fraction volumique de silice dans la phase continue, est quant à elle élastique. Dans l'émulsion, la quasi-totalité des particules se trouve adsorbée à l'interface huile/eau en empilement dense, de sorte que le nombre de contacts particule-particule a

considérablement augmenté par rapport à la dispersion de silice initiale. Comme nous l'avons expliqué au chapitre 1, les interactions latérales entre particules adsorbées ne sont pas nécessairement de même nature que celles qui existent entre des particules agrégées dans le volume. Par exemple, les interactions capillaires n'existent qu'à l'interface entre deux milieux non miscibles. Il faut donc s'attendre à ce que les émulsions de Pickering se comportent comme un réseau de ressorts à deux constantes élastiques k_1 et k_2 représentatives des interactions particule-particule à l'interface huile-eau et dans le volume respectivement (dans le régime linéaire) (figure 4.18).

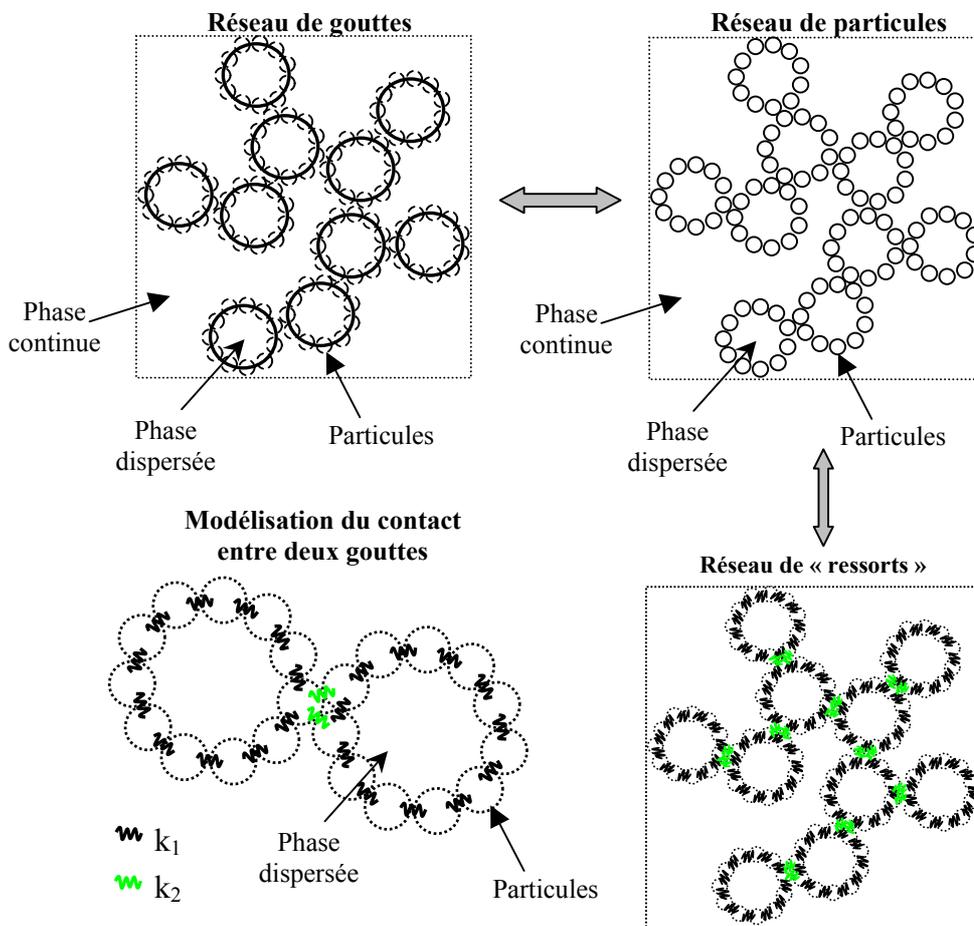


Figure 4.18: Modélisation d'un réseau de gouttes floculées stabilisées par des particules colloïdales.

L'élasticité globale du matériau est fonction de k_1 , de k_2 et des densités volumiques de ces deux types de « ressorts ». La densité de k_1 est fixée par la concentration des particules à l'interface huile/eau et la densité de k_2 est à relier à la nature des contacts entre deux gouttes. Le diamètre des gouttes étant au moins cinquante fois supérieur à celui des particules, les contacts de type k_1 sont bien plus nombreux que ceux de type k_2 . Le comportement élastique

du matériau met donc en jeu quatre paramètres dont la contribution relative est très difficile à évaluer. Une stratégie possible consisterait à faire évoluer k_1 et k_2 séparément, mais nous ne sommes pas en mesure de maîtriser ces deux constantes indépendamment.

IV. RESUME DES PRINCIPAUX RESULTATS DU CHAPITRE 4

A l'issue de l'étude expérimentale précédente, on peut énoncer les conclusions suivantes :

- 1) Les variations du module élastique G' et de la pression osmotique Π avec la fraction volumique de gouttes ϕ sont superposables ($\phi < 0,9$). Ce résultat est analogue à celui observé dans les émulsions stabilisées par des tensioactifs.
- 2) La normalisation des données relatives à G' et à Π par σ_0/R définit une courbe unique en régime concentré ($\phi > 0,7$). En régime dilué ($\phi < 0,7$), les données normalisées se superposent également dans la limite fortement agrégée. σ_0 est un module effectif qui décrit le comportement mécanique des surfaces en régime concentré (voir chapitre 3).
- 3) Le module élastique des émulsions de Pickering fortement flocculées varie en ϕ^α avec $3,5 < \alpha < 5$ dans le régime dilué ($\phi < 0,7$).
- 4) A fraction volumique constante ($\phi < 0,7$), le module élastique des émulsions à surface « fluide » (tensioactifs) est déterminé par la déformation des gouttes. Pour les émulsions à surface « solide », l'origine est plus controversée car le stockage d'énergie peut résulter de la déformation des surfaces ainsi que du réseau de particules agrégées.

Références bibliographiques

- [1] T.G. Mason, Thesis, Princeton University (1995)
- [2] T.G. Mason, J. Bibette, D.A. Weitz, *Phys. Rev. Lett.* **75**, 2051 (1995)
- [3] D. Stamenovic, *J. Colloid Interface Sci.* **145**, 255 (1991)
- [4] D.N. Petsev, N.D. Denkov, P.A. Kralchevsky, *J. Colloid Interfaces Sci.* **176**, 201 (1995)
- [5] C.J. Rueb, C.F. Zukoski, *J. Rheol.* **41**, 197 (1997)
- [6] A.A. Potanin, R. De Rooij, D. Van den Ende, J. Mellema, *J. Chem. Phys.* **102**, 5845 (1995)
- [7] V. Prasad, V. Trappe, A.D. Dinsmore, P.N. Segre, L. Cipelletti, D.A. Weitz, *Faraday Discuss.* **123**, 1 (2003)
- [8] V. Trappe, V. Prasad, L. Cipelletti, P.N. Segre, D.A. Weitz, *Nature* **411**, 772 (2001)
- [9] P.N. Segre, V. Prasad, A.B. Schofield, D.A. Weitz, *Phys. Rev. Lett.* **86**, 6042 (2001)
- [10] F. Leal-Calderon, O. Mondain-Monval, K. Pays, N. Royer, J. Bibette, *Langmuir* **13**, 7008 (1997)
- [11] F. Leal-Calderon, B. Gerhardi, A. Espert, F. Brossard, V. Alard, J.F. Tranchant, T. Stora, J. Bibette, *Langmuir* **12**, 872 (1996)
- [12] I. Abou-Nemeh, H.J. Bart, *Langmuir* **14**, 4451 (1998)
- [13] M.P. Aronson, H.M. Princen, *Nature* **286**, 370 (1980)
- [14] M.P. Aronson, H.M. Princen, *Colloids and Surfaces* **4**, 173 (1982)
- [15] P. Poulin, thèse de l'Université Bordeaux I (1995)
- [16] V. Trappe, D.A. Weitz, *Phys. Rev. Lett.* **85**, 449 (2000)
- [17] R. de Rooij, D. van den Ende, M.H.G. Duits, J. Mellema, *Phys. Rev. E* **49**, 3038 (1994)
- [18] R. de Rooij, A.A. Potanin, D. van den Ende, J. Mellema, *J. Chem. Phys.* **99**, 9213 (1993)

Conclusion

Dans ce mémoire nous avons pu mettre en évidence des propriétés spécifiques aux émulsions stabilisées par des particules minérales.

Immédiatement après l'application d'un cisaillement, les gouttes coalescent et le processus cesse après quelques minutes. Ce phénomène de coalescence limitée permet de fabriquer des émulsions monodisperses. Le diamètre des gouttes varie de $1\mu\text{m}$ à plusieurs millimètres en fonction des conditions d'agitation et de la masse de particules initialement introduite. La cinétique de croissance des gouttes avant la saturation révèle des tendances intéressantes : le nombre d'événements de coalescence par unité de surface décroît quand le diamètre des gouttes augmente, et ceci à taux de couverture constant. Un résultat similaire a été récemment obtenu par Schmitt et Leal-Calderon [1] avec des émulsions stabilisées par des tensioactifs. L'origine de ce ralentissement avec le diamètre des gouttes n'est que partiellement comprise et mérite une étude plus approfondie.

Les émulsions obtenues par coalescence limitée sont remarquablement stables au stockage, y compris les mousses biliquides constituées de gouttes macroscopiques dont la fraction de phase dispersée dépasse 90%. Les interactions attractives entre les particules adsorbées rigidifient l'interface huile/eau. En particulier, les attractions dues aux forces capillaires et à l'interpénétration des chaînes greffées peuvent être extrêmement fortes et contribuer à la formation d'une interface dotée de propriétés élastiques. Cette élasticité s'oppose à l'étirement des surfaces empêchant ainsi la coalescence (création de zones non recouvertes). On notera que la rigidité des interfaces permet d'expliquer bon nombre d'observations expérimentales. En effet, il est connu que seules les particules agrégées permettent de stabiliser les émulsions de Pickering. Si les particules sont agrégées en volume, l'attraction latérale à l'état adsorbé sera *a priori* plus importante en raison des interactions capillaires (en l'absence de répulsion électrostatique). Les mesures de pression osmotique en fonction de la fraction volumique des gouttes suggèrent l'existence d'un régime élastique aux très faibles déformations, suivi d'un régime de plasticité parfaite. Les courbes expérimentales ont pu être modélisées à partir d'un paramètre unique, σ_0 , qui représente la contrainte de surface au seuil de plasticité. Pour accéder à une description plus détaillée des interfaces, une stratégie possible consiste à soumettre des gouttes isolées à des contraintes de cisaillement tout en mesurant l'état de déformation. La rupture des films nécessite l'extension des surfaces de façon à créer des zones non protégées par les particules. La rupture intervient au-delà d'un étirement seuil qui peut être atteint par compression des gouttes ou par cisaillement.

Sur le plan mécanique, les émulsions de Pickering sont des milieux élastiques, y compris à faible fraction volumique. Ce comportement résulte essentiellement de l'état de floculation des gouttes, induit par l'attraction des particules solides adsorbées aux interfaces. Notons que cet état agrégé est « le prix à payer » pour obtenir des émulsions cinétiquement stables. Comme nous l'avons souligné précédemment, ce sont les dispersions floculées qui donnent les meilleurs résultats en termes de stabilisation. La variation du module élastique en fonction de la fraction de gouttes ($\phi < 0,7$) a été mesurée pour des gouttes stabilisées par des tensioactifs et par des particules minérales ; la loi de puissance mesurée expérimentalement est similaire à celle obtenue pour les dispersions solides attractives. Si nous avons pu établir que l'élasticité est gouvernée par l'étirement des surfaces pour les émulsions à base de tensioactifs, la situation est plus complexe pour les émulsions stabilisées par des particules colloïdales tant il est difficile de différencier les contributions de la surface et du réseau de gouttes agrégées.

Sur le plan technologique, force est d'admettre que les émulsions de Pickering ne sont à ce jour que marginalement exploitées à l'échelle industrielle. Ces matériaux présentent cependant des atouts susceptibles de les rendre attractifs pour des applications technologiques :

- la grande diversité des particules colloïdales accessibles (silices, oxydes métalliques, latex, ...)
- les nombreuses possibilités de fonctionnalisation des particules : par voie chimique, par adsorption de tensioactifs à faible concentration
- la facilité de mise en oeuvre du processus d'émulsification
- la monodispersité des matériaux obtenus et le contrôle du diamètre moyen des gouttes.

Certes, la floculation rend les émulsions élastiques et difficiles à manipuler dès lors que la fraction des gouttes dépasse 50%. Cet inconvénient peut toutefois être surmonté en adaptant le diamètre des gouttes. En effet, nous avons démontré la possibilité de fabriquer des émulsions de diamètre élevé (jusqu'à plusieurs millimètres), tout en préservant une stabilité cinétique satisfaisante. Même à l'état concentré, ces matériaux de grand diamètre sont très facilement manipulables. Au contraire, la forte élasticité des émulsions de taille micronique peut être un avantage, lorsqu'il s'agit de fabriquer des matériaux « onctueux », c'est-à-dire dotés de propriétés élastiques à faible teneur en phase dispersée.

Il est probable que l'évolution de la réglementation impose rapidement la diminution, voire l'élimination de certains tensioactifs organiques nocifs pour l'environnement. La stabilisation par des particules solides constitue alors une alternative séduisante. Des produits à base de particules colloïdales sont aujourd'hui en cours de développement dans des secteurs tels que la cosmétique [2] ou les revêtements routiers [3]. Dans le cadre de ce travail, il a été démontré que l'emploi de particules minérales permet également de stabiliser des composés cristallisables tels que les paraffines (voir chapitre 2). La présence des particules aux interfaces influe sur le mode de cristallisation et génère des gouttes de forme et de surface régulières. Dans ces conditions, l'instabilité de « edge piercing » qui généralement détruit ce type d'émulsion au bout de quelques heures, se trouve atténuée.

Les particules minérales peuvent aussi stabiliser durablement les mousses [4]. Parmi les nouvelles applications, on peut citer la synthèse de particules colloïdales dissymétriques à l'interface huile/eau. Dans les émulsions de taille micronique, la surface développée par les gouttes est de l'ordre de $3 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$. On dispose ainsi d'une quantité d'interface considérable pour adsorber des particules minérales et procéder à une fonctionnalisation dissymétrique à l'interface huile/eau. Les particules « janus » ainsi obtenues sont susceptibles d'être assemblées en multicouches pour élaborer des films dotés de propriétés optiques ou conductrices originales.

Ainsi, plus d'un siècle après leur découverte par Ramsden (1903) [5], les émulsions « de Pickering » sont en mesure de devenir des matériaux viables, bien plus qu'un simple concept...

[1] V. Schmitt, F. Leal-Calderon, *Europhysics* **67**, 662 (2004)

[2] Brevet Beiersdorf, n° US6709662, publié le 23 mars 2004 : « Emulsifier-free finely disperse systems of the oil-in-water and water-in-oil type »

inventeurs : A. Mueller, H. Gers-Barlag

[3] Brevet CNRS-Colas, déposé le 31 mars 2003 : « Emulsion de bitumes de gouttes calibrées »

inventeurs : S. Arditty, F. Placin, V. Schmitt, F. Leal-Calderon

[4] Zhiping Du, M.P. Bilbao-Montoya, B.P. Binks, E. Dickinson, R. Ettelaie, B.S. Murray, *Langmuir* **19**, 3106 (2003)

[5] W. Ramsden, *Proc. R. Soc.* **72**, 156 (1903)

FABRICATION, STABILITE ET PROPRIETES RHEOLOGIQUES DES EMULSIONS STABILISEES PAR DES PARTICULES COLLOÏDALES

Les émulsions stabilisées par des particules minérales présentent des propriétés originales en raison du caractère « solide » des interfaces. La première partie du manuscrit décrit la fabrication d'émulsions monodisperses, de taille allant du micromètre au centimètre, *via* un mécanisme de croissance homogène (coalescence limitée). Ces émulsions modèles sont concentrées par centrifugation et l'on mesure la relation entre la pression osmotique et la fraction volumique des gouttes. Les résultats sont interprétés en considérant le caractère « solide » des interfaces (élasticité, plasticité) lié à la forte attraction latérale qui existe entre les particules adsorbées. Les propriétés de surface sont explorées indépendamment en mesurant la déformation de gouttes isolées soumises à un cisaillement contrôlé. Enfin, les propriétés rhéologiques des émulsions à interfaces « solides » sont comparées à celles des émulsions stabilisées par des tensioactifs, à interfaces « fluides ».

FABRICATION, STABILITY AND RHEOLOGICAL PROPERTIES OF SOLID-STABILIZED EMULSIONS

Emulsions stabilized by solid particles exhibit original properties due to the rigidity of the interfaces. The first part of the manuscript describes the fabrication of monodisperse emulsions with diameter ranging from micrometer to millimeter following a homogeneous growth process driven by coalescence (limited coalescence). Model emulsions are concentrated by centrifugation and we measure the relation between the osmotic pressure and droplet volume fraction. The results are interpreted considering the solid-like behavior (elasticity, plasticity) related to the intrinsic attractive interactions that exist between adsorbed particles. Surface properties are independently explored by measuring the critical stress for rupturing of isolated droplets. Finally, we compare the rheological properties of solid-stabilized (“solid” interfaces) and surfactant-stabilized emulsions (“fluid” interfaces).

MOTS CLES : émulsions, coalescence, interfaces, émulsions de Pickering, particules colloïdales, pression osmotique, élasticité, plasticité.

KEY WORDS: emulsions, coalescence, interfaces, Pickering emulsions, colloidal particles, osmotic pressure, elasticity, plasticity.

FABRICATION, STABILITE ET PROPRIETES RHEOLOGIQUES DES EMULSIONS STABILISEES PAR DES PARTICULES COLLOÏDALES

Les émulsions stabilisées par des particules minérales présentent des propriétés originales en raison du caractère « solide » des interfaces. La première partie du manuscrit décrit la fabrication d'émulsions monodisperses, de taille allant du micromètre au centimètre, *via* un mécanisme de croissance homogène (coalescence limitée). Ces émulsions modèles sont concentrées par centrifugation et l'on mesure la relation entre la pression osmotique et la fraction volumique des gouttes. Les résultats sont interprétés en considérant le caractère « solide » des interfaces (élasticité, plasticité) lié à la forte attraction latérale qui existe entre les particules adsorbées. Les propriétés de surface sont explorées indépendamment en mesurant la déformation de gouttes isolées soumises à un cisaillement contrôlé. Enfin, les propriétés rhéologiques des émulsions à interfaces « solides » sont comparées à celles des émulsions stabilisées par des tensioactifs, à interfaces « fluides ».

FABRICATION, STABILITY AND RHEOLOGICAL PROPERTIES OF SOLID-STABILIZED EMULSIONS

Emulsions stabilized by solid particles exhibit original properties due to the rigidity of the interfaces. The first part of the manuscript describes the fabrication of monodisperse emulsions with diameter ranging from micrometer to millimeter following a homogeneous growth process driven by coalescence (limited coalescence). Model emulsions are concentrated by centrifugation and we measure the relation between the osmotic pressure and droplet volume fraction. The results are interpreted considering the solid-like behavior (elasticity, plasticity) related to the intrinsic attractive interactions that exist between adsorbed particles. Surface properties are independently explored by measuring the critical stress for rupturing of isolated droplets. Finally, we compare the rheological properties of solid-stabilized (“solid” interfaces) and surfactant-stabilized emulsions (“fluid” interfaces).

MOTS CLES : émulsions, coalescence, interfaces, émulsions de Pickering, particules colloïdales, pression osmotique, élasticité, plasticité.

KEY WORDS: emulsions, coalescence, interfaces, Pickering emulsions, colloidal particles, osmotic pressure, elasticity, plasticity.