



**HAL**  
open science

# Élaboration de miniémulsions dans un nouveau mélangeur à écoulement élongationnel : influence des paramètres du procédé et de la formulation

Inès Souilem

► **To cite this version:**

Inès Souilem. Élaboration de miniémulsions dans un nouveau mélangeur à écoulement élongationnel : influence des paramètres du procédé et de la formulation. Autre [cond-mat.other]. Université de Strasbourg, 2012. Français. NNT : 2012STRAE033 . tel-00864095

**HAL Id: tel-00864095**

**<https://theses.hal.science/tel-00864095>**

Submitted on 20 Sep 2013

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



**ÉCOLE DOCTORALE DE PHYSIQUE ET CHIMIE PHYSIQUE**  
**LIPHT - ECPM**

**THÈSE** présentée par :

**Inès SOULEM**

soutenue le : 18 Décembre 2012

pour obtenir le grade de : **Docteur de l'université de Strasbourg**

Discipline/ Spécialité : Chime-Physique

**Elaboration de miniémulsions dans un  
mélangeur à écoulement élongationnel :  
Influence des paramètres du procédé et de la  
formulation**

**THÈSE dirigée par :**

**M. MULLER René**

**M. HOLL Yves**

Professeur, université de Strasbourg

Professeur, université de Strasbourg

**RAPPORTEURS :**

**M. GROHENS Yves**

**M. McKENNA Timothy**

Professeur, université de Bretagne

Directeur de Recherche, université de Lyon

---

**AUTRES MEMBRES DU JURY :**

**M. HEBRAUD Pascal**

**M. ASUA José Maria**

**M. MARCHAL Philippe**

Directeur de Recherche, université de Strasbourg

Professeur, Polymat

Ingénieur CNRS, INPL Nancy



# Remerciements

Je tiens tout d'abord à remercier mes directeurs de thèse Pr. Muller René et Pr. Holl Yves pour l'encadrement, l'encouragement, les conseils, le partage de connaissances et surtout la superbe entente et l'agréable ambiance de travail.

Je remercie également mes encadrants Pr. Serra Christophe A et M. Bouquey Michel pour toute l'aide et les conseils qu'ils m'ont apportés.

Je remercie les membres de jury : les rapporteurs M. McKenna Timoty et M. Grohens Yves, les examinateurs M. Hebraud Pascal et M. Asua José Maria ainsi que M. Marchal Philippe pour avoir pris le temps d'examiner et d'évaluer mon travail et pour leurs remarques qui m'ont permis d'améliorer la qualité de ce manuscrit.

Je remercie sincèrement ceux qui ont permis d'établir un cadre de travail agréable au cours des trois années passées au LIPHT. Ces remerciements s'adressent bien évidemment à tout le personnel du laboratoire : Catherine, Chheng, Sébastien, les deux Christophe (Mac & Gyver), Thierry, Sabine, Anne, Badi...aux personnes avec qui j'ai eu la chance de partager mon laboratoire et mon bureau ainsi que tous les thésards qui ont assuré une bonne ambiance et qui ont supporté mes petits moments de folie...

Je passe ensuite une dédicace amicale à tous les jeunes gens que j'ai eu le plaisir de côtoyer durant ces quelques années, principalement Wahiba (soeurette el mad3ouka), la bande de Kotkot : Amani, Sana, Haifa, Marwa, Sarra, Saber, Assil, Hakam, Walid, Hachem... qui m'ont soutenu moralement durant ma période de rédaction...

Enfin, je remercie chaleureusement ma chère famille, en particulier, mon père Mohamed, ma mère Rafika, mon petit frère Omar, mes tantes Sabiha et Hayet, mon oncle Mohamed, mes cousins et ma grand-mère Nesriya, pour TOUT.

# Table des matières

<b>Introduction Générale .....</b>	<b>21</b>
<b>CHAPITRE I : Synthèse bibliographique.....</b>	<b>29</b>
<b>I. Emulsion : Généralités.....</b>	<b>29</b>
1. Définition.....	29
2. Paramètres influençants .....	30
2.1. Tensioactifs .....	31
2.2. Effet de la viscosité.....	38
3. Processus de déstabilisation d'une émulsion.....	40
3.1. Sédimentation/Crémage.....	41
3.2. Flocculation .....	43
3.3. Coalescence .....	43
3.4. Mûrissement d'Ostwald.....	45
<b>II. Mécanismes de formation des émulsions .....</b>	<b>47</b>
1. Energie mise en jeu .....	47
2. Processus impliqués dans l'émulsification .....	48
3. Mécanismes de formation de gouttes.....	49
3.1. Formation du film.....	49
3.2. Déformation d'une interface plane .....	50
3.3. Déformation d'un filet cylindrique .....	52
4. Mécanismes de rupture de gouttes.....	55
4.1. Ecoulement laminaire .....	55
4.2. Ecoulement turbulent.....	58
4.3. Cavitation .....	63
<b>III. Ecoulement élongationnel.....</b>	<b>64</b>
<b>IV. Procédés d'émulsification .....</b>	<b>70</b>
1. Rotor - stator .....	70
2. Ultrasonification .....	72
3. Systèmes membranaires.....	73
4. Homogénéiseur haute pression (HHP).....	74
5. Les mélangeurs statiques .....	75

6. Techniques mineures : émulsification spontanée.....	79
<b>V. De la gouttelette vers la particule .....</b>	<b>81</b>
1. Procédés de polymérisation en milieu hétérogène .....	81
1.1. Polymérisation en émulsion.....	81
1.2. Polymérisation en miniémulsion.....	85
1.3. Polymérisation en microémulsion.....	86
1.4. Polymérisation en suspension.....	87
1.5. Résumé.....	88
2. Formulation d'une miniémulsion.....	89
2.1. La phase dispersée et la phase continue .....	89
2.2. Le tensioactif.....	89
2.3. Le co-stabilisant (agent hydrophobe) .....	89
2.4. Amorceur .....	92
<b>CHAPITRE II : Matériels &amp; Méthodes .....</b>	<b>97</b>
<b>I. Mélangeur à écoulement élongationnel : RMX®.....</b>	<b>97</b>
1. Description du dispositif d'émulsification .....	97
1.1. Mode de fonctionnement.....	97
1.2. Élément de mélange.....	98
1.3. Contrôle - pilotage .....	100
2. Conditions d'utilisation du dispositif pour l'élaboration des émulsions.....	100
<b>II. Formulation de la miniémulsion.....</b>	<b>102</b>
1. Phase continue.....	102
2. Phase dispersée.....	103
2.1. Monomère : le méthacrylate de méthyle.....	103
2.2. Agent hydrophobe : hexadécane .....	104
3. Amorceurs de la polymérisation.....	105
4. Concentrations en réactifs.....	106
<b>III. Techniques de caractérisation.....</b>	<b>107</b>
1. Mesure de la taille des gouttelettes et particules par Diffusion Dynamique de la Lumière (DDL).....	107
1.1. Description de la technique .....	107
1.2. Procédure expérimentale .....	112
2. Mesure de la tension interfaciale.....	113

2.1.	Description de la technique.....	113
2.2.	Mesure de la tension interfaciale.....	115

**CHAPITRE III : Emulsification dans le RMX® : Influence des paramètres du procédé et de la composition ..... 120**

**I. Influence des paramètres procédés ..... 120**

1.	Etude préliminaire.....	120
1.1.	Estimation des différentes pertes de charges .....	122
1.2.	Relation entre le débit volumique dans un trou $Q_{\text{trou}}$ et la perte de charge $\Delta P$	131
1.3.	Nombre capillaire .....	133
1.4.	Energie spécifique de mélange.....	135
2.	Influence du nombre de cycles .....	135
3.	Influence de la perte de charge $\Delta P$ à un nombre de cycles $N_c$ fixé.....	138
3.1.	Résultats .....	138
3.2.	Interprétation des résultats à l'aide du diagramme de Grace.....	140
3.3.	Régime turbulent et loi de Kolmogoroff .....	144
3.4.	Coalescence en cours de l'émulsification .....	148
4.	Influence de la géométrie de l'élément de mélange .....	151
4.1.	Influence du nombre de trous $n$ .....	152
4.2.	Influence du diamètre des trous $d_{\text{trou}}$ .....	153

**II. Influence des paramètres de composition ..... 154**

1.	Etude préliminaire.....	154
2.	Influence de la concentration en tensioactif .....	158
3.	Influence de la concentration du co-stabilisant.....	169
4.	Stabilité de l'émulsion.....	172
4.1.	Pression de Laplace et pression osmotique .....	174
4.2.	Evolution de l'émulsion dans le temps.....	176
4.3.	Mécanismes de déstabilisation.....	180
4.4.	Effet de la température.....	185
5.	Influence de la concentration en monomère .....	188
6.	Influence de la viscosité de la phase dispersée.....	190
7.	Autres monomères .....	192

**III. Comparaison entre les différentes méthodes d'émulsification ..... 194**

1.	Ultraturrax.....	194
----	------------------	-----

1.1.	Effet du temps d'émulsification et de la vitesse d'agitation.....	195
1.2.	Influence de la concentration en SDS.....	196
2.	Ultrasonification .....	197
2.1.	Influence du temps d'émulsification et de l'amplitude.....	197
2.2.	Influence de la concentration en SDS.....	198
3.	Homogénéiseur haute pression.....	199
3.1.	Influence du nombre de passages .....	199
3.2.	Influence de la concentration en SDS.....	200
4.	Comparaison entre Ultraturrax, US, HHP et RMX® .....	201
<b>CHAPITRE IV : Analyse dimensionnelle .....</b>		<b>207</b>
<b>I. Principe de l'analyse dimensionnelle .....</b>		<b>207</b>
1.	Généralisation : Théorèmes de l'analyse dimensionnelle .....	208
1.1.	Théorème de Buckingham dit théorème des $\Pi$ .....	208
1.2.	Théorèmes de Federman – Buckingham.....	209
1.3.	Dimensions et unités .....	210
2.	Exemples de modèles.....	213
<b>II. Résultats.....</b>		<b>216</b>
1.	Prévision des rapports adimensionnels.....	216
2.	Construction du modèle.....	220
2.1.	Description .....	220
2.2.	Détermination des exposants .....	223
3.	Modèle final.....	227
<b>CHAPITRE V : Polymérisation en miniémulsion.....</b>		<b>242</b>
<b>I. Influence des caractéristiques du milieu réactionnel .....</b>		<b>242</b>
1.	Nature de l'amorceur.....	243
2.	Polymérisation à des taux de solide importants.....	250
<b>II. RMX® comme réacteur de polymérisation .....</b>		<b>256</b>
<b>III. Photopolymérisation.....</b>		<b>259</b>
<b>Conclusion générale &amp; perspectives.....</b>		<b>265</b>
<b>Références.....</b>		<b>269</b>
<b>Annexes.....</b>		<b>283</b>

## Liste des Figures

Figure I.1 : Les différents types d'émulsions [Doumeix, 2011] .....	30
Figure I.2 : Molécule d'un tensioactif [Doumeix, 2011].....	31
Figure I.3 : Exemple de structures chimiques de différentes classes de tensioactifs [Dauvergne, 2010].....	32
Figure I.4 : Représentation de deux types de micelles.....	33
Figure I.5 : Paramètres géométriques des tensioactifs [Israelachvili, 1991] .....	34
Figure I.6 : Interaction entre une molécule de tensioactif adsorbée à l'interface et les molécules voisines [Salager <i>et al.</i> , 2001].....	37
Figure I.7 : Les trois types de diagrammes de Winsor observés selon la valeur du rapport R [Salager <i>et al.</i> , 2001] .....	37
Figure I.8 : Evolution d'une émulsion vers l'état thermodynamiquement stable.....	41
Figure I.9 : Processus de déstabilisation d'une émulsion [Allouche, 2003] .....	41
Figure I.10 : Evolution de la taille moyenne des gouttes : émulsion concentrée de silicone dans l'eau, stabilisée avec du Lauropal 205 à 80 °C [Deminiere <i>et al.</i> , 1999].....	44
Figure I.11 : Instabilité de Rayleigh-Taylor .....	51
Figure I.12 : Instabilité de Kelvin-Helmholtz [Madani, 2010] .....	52
Figure I.13 : Instabilité d'un cylindre stationnaire [Dalmazzone, 2000].....	53
Figure I.14 : Rupture de gouttes dans différentes conditions d'écoulement [Canselier <i>et al.</i> , 2004].....	55
Figure I.15 : Déformation d'une goutte dans le cas d'un écoulement de cisaillement simple [Loux, 2011].....	56
Figure I.16 : Rupture des gouttes en écoulement de cisaillement simple [Grace, 1982; Janssen <i>et al.</i> , 1994] .....	57
Figure I.17 : Déformation d'une goutte dans le cas d'un écoulement élongationnel.....	57
Figure I.18 : Déformation d'une gouttelette en écoulement de Poiseuille[Dalmazzone, 2000] .....	57
Figure I.19 : Représentation schématique des deux types de régimes de turbulence : a) Régime turbulent inertiel, b) Régime turbulent visqueux [Vankova <i>et al.</i> , 2007] .....	59
Figure I.20 : Représentation schématique du mélangeur : → introduction de la matière ; 1 : zone de compression ; 2 : orifice ; 3 : zone de diffusion .....	64
Figure I.21 : Mécanismes de mélange.....	64

Figure I.22 : Mélangeur à flux élongationnel développé par Nguyen et Utracki [Nguyen <i>et al.</i> , 1995].....	66
Figure I.23 : Principe du Multipass Rheometer [Mackley <i>et al.</i> , 1995].....	67
Figure I.24 : Schéma du mélangeur développé par Son [Son, 2009].....	67
Figure I.25 : a) Influence de la position initiale de la goutte pour $0,02 < D_0 < 1$ et $p = 2$ , b) Influence de la position initiale de la goutte pour $0,02 < D_0 < 1$ et $p = 10$ [Khayat <i>et al.</i> , 2000] .....	68
Figure I.26 : Principe de fonctionnement et différentes géométries de rotor-stator .....	71
Figure I.27 : Untrasonificateur [Canselier <i>et al.</i> , 2004].....	72
Figure I.28 : Emulsification par membrane.....	73
Figure I.29 : Homogénéiseur haute pression.....	74
Figure I.30 : Homogénéiseur haute pression : a) Technologie « chambre de turbulence » (de 5 à 80 MPa) [Kolb <i>et al.</i> , 2001], b) Technologie ultra-haute pression (jusqu'à 350 MPa) .....	74
Figure I.31 : Principe du mélangeur statique « SMX ».....	75
Figure I.32 : Autres exemples de mélangeurs statiques.....	76
Figure I.33 : Principe du mélangeur statique « Kenics mixer » : les flèches représentent le sens de l'écoulement [Loux, 2011] .....	76
Figure I.34 : Mélangeur statique utilisé par Ouzineb et al. [Ouzineb <i>et al.</i> , 2006].....	77
Figure I.35 : Evolution de la taille des gouttelettes en fonction du temps d'émulsification : comparaison entre un rotor-stator, un mélangeur statique et un ultrasonificateur. Conditions fixes : 5,2% SMA (par rapport au monomère), $4,2 \times \text{CMC SDS}$ , $8 \times \text{CMC Triton}$ [Ouzineb <i>et al.</i> , 2006] .....	77
Figure I.36 : Mélangeur statique utilisé par Farzi et al. [Farzi <i>et al.</i> , 2009].....	78
Figure I.37 : Evolution de la taille moyenne des gouttelettes en fonction du temps d'émulsification : a) pour différents débits, b) association de deux mélangeurs [Farzi <i>et al.</i> , 2009].....	79
Figure I.38 : Principe de la polymérisation en émulsion .....	82
Figure I.39 : Cinétique observée lors de la polymérisation radicalaire en émulsion .....	83
Figure I.40 : Préparation par ultrasonification puis polymérisation d'une miniémulsion de monomère [Airaud, 2008].....	86
Figure II.1 : Photo du RMX® .....	97
Figure II.2 : Représentation du RMX® : P pistons ; C chambres de mélange ; EM élément de mélange ; A Actionneurs .....	97
Figure II.3 : Perte de charge entre les deux chambres de mélange .....	98

Figure II.4 : Représentation schématique de l'élément de mélange : a) vue de face, b) vue de profil.....	99
Figure II.5 : Exemple d'un élément de mélange : $n = 3$ , $d_{\text{trou}} = 0,5 \text{ mm}$ et $L_{\text{trou}} = 2 \text{ mm}$ .....	99
Figure II.6 : Principe de fonctionnement d'une unité de mélange en mode batch discontinu : sens de déplacement des pistons ; piston bloqué en position ; écoulement de la matière ; vanne en position fermée.....	101
Figure II.7 : Structure chimique du SDS.....	102
Figure II.8 : Structure chimique du méthacrylate de méthyle .....	104
Figure II.9 : Formule développée de l'hexadécane .....	104
Figure II.10 : Structure du KPS.....	105
Figure II.11 : Structure du LPO.....	105
Figure II.12 : Structure de l'AIBN et du radical issu de sa décomposition.....	105
Figure II.13 : Exemples de diamètre de sphère équivalente pour une particule de forme irrégulière.....	107
Figure II.14 : Zetasizer Nano S Malvern.....	108
Figure II.15 : Configuration du Zetasizer Nano.....	109
Figure II.16 : Principe de la diffraction Laser .....	109
Figure II.17 : Fonction d'autocorrélation .....	111
Figure II.18 : Distribution de taille en intensité.....	111
Figure II.19 : Distribution de taille en volume .....	112
Figure II.20 : Distribution de taille en nombre .....	112
Figure II.21 : Critères de choix de la concentration de l'échantillon.....	112
Figure II.22 : Exemple de choix de la dilution pour un échantillon de taille moyenne 73 nm .....	113
Figure II.23 : Tracker : mesure de tension interfaciale.....	114
Figure II.24 : Schéma simplifié des différents composants du Tracker : 1 - Banc d'optique, 2 - Source lumineuse, 3 - Cellule de mesure, 4 - Pousse seringue, 5 - Optique et caméra, 6 - Ordinateur, 7 - Ecran de contrôle.....	114
Figure II.25 : Evolution de la forme d'une goutte sous l'effet de tensioactif.....	115
Figure III.1 : Représentation schématique de l'élément de mélange.....	120
Figure III.2 : Facteurs de contraction (FC) des éléments de mélange étudiés .....	121
Figure III.3 : Coefficients de singularité dans le cas d'un élargissement et d'un rétrécissement de section .....	123
Figure III.4 : Mesures de la perte de charge totale $\Delta P$ pour l'EM 0,5 (3).....	124

Figure III.5 : Influence de la longueur du trou sur la taille des gouttelettes .....	127
Figure III.6 : Valeurs de $f$ pour les différents éléments de mélange .....	130
Figure III.7 : Diagramme de Moody.....	130
Figure III.8 : Relation entre le débit dans le trou $Q_{\text{trou}}$ et la perte de charge $\Delta P$ .....	132
Figure III.9 : Relation entre $Q_{\text{trou}}$ et $\Delta P$ : loi Ln-Ln .....	132
Figure III.10 : Diagramme de Grace [Grace, 1982].....	133
Figure III.11 : Evolution du diamètre des gouttelettes ( $D_v$ ) en fonction du nombre de cycles (Nc) pour deux valeurs de perte de charge ( $\Delta P$ ) [Souilem <i>et al.</i> , 2012] .....	136
Figure III.12 : Evolution du diamètre des gouttelettes ( $D_v$ ) en fonction de l'énergie de mélange ( $E_{\text{mélange}}$ ) pour deux valeurs de perte de charge ( $\Delta P$ ) .....	137
Figure III.13 : Evolution du PDI en fonction du nombre de cycles pour deux $\Delta P$ [Souilem <i>et al.</i> , 2012].....	138
Figure III.14 : Evolution du diamètre des gouttelettes ( $D_v$ ) en fonction de la perte de charge ( $\Delta P$ ) [Souilem <i>et al.</i> , 2012] .....	139
Figure III.15 : Influence de la perte de charge ( $\Delta P$ ) sur la taille des gouttelettes ( $D_v$ ) pour différentes concentrations en SDS.....	139
Figure III.16 : a) Discrétisation de la géométrie ; $R = 16$ mm, $r = 1,5$ mm, $L = 26$ mm, $\alpha = 90^\circ$ , CM : chambre de mélange, P : pistons, EM : élément de mélange, b) Types d'écoulements dans la géométrie.....	142
Figure III.17 : Composante élongationnelle en fonction de la position.....	143
Figure III.18 : Représentation schématique du gap de l'homogénéiseur haute pression ....	144
Figure III.19 : Evolution du diamètre des gouttelettes ( $D_v$ ) en fonction de la perte de charge ( $\Delta P$ ) pour les éléments de mélange EM 0,5 (3) et EM 0,5 (6).....	152
Figure III.20 : Evolution de $D_v$ en fonction de $\Delta P$ pour les EM 0,5 (3) et EM 0,8 (3).....	153
Figure III.21 : Tension superficielle entre l'air et l'eau à différentes concentrations en SDS .....	154
Figure III.22 : Courbe classique de la variation de la tension superficielle en fonction de la concentration en SDS pour le système air/eau.....	155
Figure III.23 : Détermination de l'excès de surface $\Gamma$ à partir des mesures de la tension superficielle du système air/eau .....	156
Figure III.24 : Evolution de la tension interfaciale en fonction de la concentration en SDS du système MMA/eau.....	157
Figure III.25 : Détermination de l'excès de surface à partir des mesures de tension interfaciale du système MMA/eau.....	157

Figure III.26 : Différents agrégats : a, b) agrégats de tailles différentes, c) mono et bicouche, d) hémi-micelle et admicelle .....	158
Figure III.27 : Influence de la concentration en SDS sur la taille des gouttelettes.....	159
Figure III.28 : Mélangeur statique SM utilisé par Farzi et al. [Farzi <i>et al.</i> , 2009].....	160
Figure III.29 : Effet du SDS sur la taille finale des gouttelettes pour 30% en MMA avec deux mélangeurs statiques : SM et RMX® .....	160
Figure III.30 : Influence de la concentration en SDS sur la taille des gouttelettes à différentes valeurs de $\Delta P$ .....	161
Figure III.31 : Energies de rupture en fonction du diamètre des gouttelettes pour tous les éléments de mélange.....	164
Figure III.32 : Equilibre des molécules de SDS entre les différentes interfaces .....	167
Figure III.33 : Taux de recouvrement en fonction de $\Delta P$ pour différentes concentrations en SDS en partant des conditions du Tableau III.1.....	168
Figure III.34 : Variation du taux de recouvrement en fonction du nombre de cycles pour deux valeurs de la perte de charge .....	169
Figure III.35 : Influence de la concentration en HD sur la taille des gouttelettes .....	170
Figure III.36 : Influence de la concentration en SMA sur la taille des gouttelettes .....	171
Figure III.37 : Pression de Laplace en fonction de la taille des gouttelettes pour tous les éléments de mélange.....	175
Figure III.38 : $P_{Laplace}$ et $\Pi_{osmotique}$ en fonction de la concentration en HD dans les conditions du Tableau III.1.....	176
Figure III.39 : Stabilité de l'émulsion de référence pendant 4h : Evolution de la taille des gouttelettes et du PDI en fonction du temps.....	177
Figure III.40 : Evolution de l'émulsion de référence et du PDI en fonction du temps.....	178
Figure III.41 : Evolution du diamètre des gouttelettes et de la pression de Laplace en fonction du temps.....	178
Figure III.42 : Evolution de la taille des gouttelettes dans le temps en fonction de la nature et de la concentration de l'agent hydrophobe.....	179
Figure III.43 : Evolution de $P_{Laplace}$ en fonction de la nature et de la concentration de l'agent hydrophobe .....	180
Figure III.44 : Mise en évidence des mécanismes de déstabilisation des émulsions à 4 et 10% HD.....	182
Figure III.45 : Mise en évidence du mûrissement d'Ostwald : vitesse du mûrissement.....	183
Figure III.46 : Mise en évidence de la coalescence : vitesse de coalescence.....	184

Figure III.47 : Mise en évidence du mûrissement d'Ostwald en présence de 4% SMA.....	185
Figure III.48 : Influence de la température sur la stabilité de l'émulsion de référence.....	186
Figure III.49 : Mûrissement d'Ostwald en fonction de la température .....	187
Figure III.50 : Evolution du taux de mûrissement en fonction de la température .....	187
Figure III.51 : Effet des concentrations en SDS et en MMA sur la taille des gouttelettes $D_v$	188
Figure III.52 : Arrangement CFC.....	189
Figure III.53 : Rapports de viscosité $p$ en fonction de la concentration en PMMA.....	191
Figure III.54 : Evolution de $D_v$ à différentes valeurs de $p$ .....	191
Figure III.55 : Evolution de $D_v$ en fonction de l'hydrophobie du monomère.....	193
Figure III.56 : Modèle du système rotor-stator.....	195
Figure III.57 : Evolution du $D_v$ en fonction du temps d'émulsification pour deux vitesses d'agitation 10000 et 20000 rpm.....	195
Figure III.58 : Evolution de $D_v$ en fonction de la concentration en SDS.....	196
Figure III.59 : Ultrasonificateur.....	197
Figure III.60 : Evolution du $D_v$ en fonction du temps d'émulsification pour deux amplitudes 30 et 60%.....	198
Figure III.61 : Evolution du $D_v$ en fonction de la concentration en SDS pour 30 et 60% d'amplitude.....	198
Figure III.62 : HHP .....	199
Figure III.63 : Evolution du $D_v$ en fonction du nombre de pass.....	200
Figure III.64 : Evolution du $D_v$ en fonction de la concentration en SDS après 3 passages....	200
Figure III.65 : Comparaison entre les différents procédés de miniémulsification : Evolution de la taille des gouttelettes en fonction de l'énergie spécifique de mélange .....	202
Figure III.66 : PDI en fonction de l'énergie de mélange.....	202
Figure IV.1 : Détermination de l'exposant $a$ du nombre de Reynolds .....	224
Figure IV.2 : Détermination de l'exposant $a$ du nombre de $\Pi$ .....	225
Figure IV.3 : Détermination de l'exposant $c$ du rapport de viscosité $p$ .....	226
Figure IV.4 : Détermination de l'exposant $e$ du rapport $\frac{L_{\text{trou}}}{d_{\text{trou}}}$ .....	226
Figure IV.5 : Comparaison entre l'expérience et le modèle pour l'EM 0,5 (3).....	228
Figure IV.6 : Variation de $\ln(K)$ en fonction de $\ln(FC)$ .....	229
Figure IV.7 : Comparaison entre l'expérience et le modèle .....	230
Figure IV.8 : Validation du modèle pour $FC < 1000$ .....	233
Figure IV.9 : Validation du modèle pour $FC > 1000$ .....	234

Figure IV.10 : Superposition des modèles 1 et 2 .....	234
Figure V.1 : Evolution de la taille du polymère et du taux de conversion en fonction du temps de polymérisation .....	244
Figure V.2 : Déstabilisation de l'émulsion de référence à 80°C a) Evolution de $D_v$ dans le temps, b) Mise en évidence du mûrissement d'Ostwald.....	245
Figure V.3 : Evolution du $D_v$ et du taux de conversion en fonction du temps de polymérisation pour différentes concentrations en SDS.....	247
Figure V.4 : Evolution du $D_v$ et du taux de conversion pour différents amorceurs .....	249
Figure V.5 : Comparaison de l'évolution de $D_v$ et du taux de conversion pour différentes fractions en MMA pour $\frac{[SDS]}{[MMA]} = 2,4\%$ .....	251
Figure V.6 : Aire occupée par une molécule de tensioactif à la surface d'une particule.....	255
Figure V.7 : Evolution de la taille des particules et du taux de conversion au cours de la polymérisation dans le RMX® pour différentes concentration en SDS .....	257
Figure V.8 : Evolution de la taille des particules et du taux de conversion en fonction du temps de polymérisation : Comparaison entre polymérisation in situ et hors RMX® .....	257
Figure V.9 : Montage de photopolymérisation .....	259
Figure V.10 : Evolution de la taille des particules et du taux de conversion en fonction du temps de polymérisation pour différentes concentrations en SDS .....	260
Figure V.11 : Evolution de la taille des particules et du taux de conversion en fonction du temps de polymérisation pour différentes pertes de charge .....	260

# Liste des Tableaux

Tableau I.1 : Morphologie des micelles en fonction du paramètre d'empilement P des tensioactifs [Bordes, 2007].....	34
Tableau I.2 : Variation du nombre de micelles en fonction de la taille des gouttelettes de MMA en utilisant le laurylsulfate de sodium (SLS) comme tensioactif [Okubo, 2005] .....	85
Tableau I.3 : Résumé des différents types de polymérisation en milieu hétérogène [Airaud, 2008].....	88
Tableau II.1 : Caractéristiques des éléments de mélanges étudiés.....	99
Tableau II.2 : Caractéristiques physiques du SDS [Cabane <i>et al.</i> , 1985; Os <i>et al.</i> , 1993; Duplâtre <i>et al.</i> , 1996; Vautier-Giongo <i>et al.</i> , 2003].....	102
Tableau II.3 : Propriétés physiques du MMA.....	104
Tableau II.4 : Propriétés physiques de l'hexadécane.....	105
Tableau II.5 : Propriétés physiques des différents amorceurs [Guillet <i>et al.</i> , 1969; Alduncin <i>et al.</i> , 1994].....	106
Tableau II.6 : Concentrations des différents composés.....	106
Tableau III.1 : Conditions de référence .....	120
Tableau III.2 : Caractéristiques des éléments de mélange étudiés .....	121
Tableau III.3 : Mesures expérimentales du temps de cycle, du débit total, du débit par trou, de la vitesse dans un trou et de la vitesse de déplacement des pistons à travers les mesures de $\Delta P$ .....	125
Tableau III.4 : Estimation de $v_{\text{trou}}$ , $Q_{\text{trou}}$ , $Q$ , $t_{\text{cycle}}$ et $v_{\text{piston}}$ pour l'élément de mélange EM 0,2 (10) en négligeant la perte de charge régulière $\Delta P_f$ .....	126
Tableau III.5 : Estimation des pertes de charge singulières en entrée et en sortie du trou .	126
Tableau III.6 : Estimation de la perte de charge régulière à partir de l'Eq. III.11 pour tous les éléments de mélange.....	131
Tableau III.7 : Estimation du nombre capillaire en écoulement élongationnel et en écoulement en cisaillement pour EM 0,5 (3).....	140
Tableau III.8 : Estimation du taux de cisaillement $\dot{\gamma}$ , de la composante élongationnelle $\dot{\epsilon}$ et des tailles limites dans le cas d'un écoulement élongationnel pur et cisaillement pur.....	141
Tableau III.9 : Diamètres maximum stables pour les régimes inertiel et visqueux.....	145
Tableau III.10 : Valeurs du Reynolds turbulent ( $Re_t$ ) et l'intensité de turbulence (I).....	146

Tableaux III.11: a) Echelle de la macroturbulence de Taylor, b) Echelle de la microturbulence de Taylor .....	147
Tableau III.12 : Echelle de la microturbulence ultime de Kolmogoroff .....	147
Tableau III.13 : Probabilité de coalescence et diamètre critique en fonction de la concentration en SDS pour $\Delta P = 15$ bars.....	150
Tableau III.14 : Probabilité de coalescence et diamètre critique en fonction de $\Delta P$ pour $[SDS] = 4 \text{ g.L}^{-1}$ .....	151
Tableau III.15 : Estimation des différentes énergies pour $[SDS] = 4 \text{ g.L}^{-1}$ .....	163
Tableau III.16 : Estimation de $E_{\text{rupture}}$ à $\Delta P = 15$ bars où $E_{\text{mélange}} = 1500 \text{ J.g}^{-1}$ .....	163
Tableau III.17 : Vitesse du mûrissement d'Ostwald.....	183
Tableau III.18 : Vitesse de coalescence .....	184
Tableau III.19 : Solubilité des monomères à 20 – 25 °C .....	193
Tableau III.20 : Composition de référence.....	194
Tableau IV.1 : Unités de base du SI .....	211
Tableau IV.2 : Principales variables dimensionnelles thermomécaniques .....	212
Tableau IV.3 : Exemples de modèles basés sur l'hydrodynamique .....	214
Tableau IV.4 : Exemples de modèles basés sur l'hydrodynamique et la physico-chimie .....	215
Tableau IV.5 : Unités et dimensions des différentes grandeurs du système.....	217
Tableau IV.6 : Valeurs de référence des différents paramètres .....	220
Tableau IV.7 : Valeurs expérimentales pour l'étude de l'influence de $Re$ pour l'EM 0,5 (3).223	
Tableau IV.8 : Valeurs expérimentales pour l'étude de l'influence de $\Pi$ pour l'EM 0,5 (3)..224	
Tableau IV.9 : Valeurs des coefficients du modèle après optimisation .....	228
Tableau IV.10 : Valeurs de la constante $K$ pour chaque élément de mélange .....	229
Tableau IV.11 : Caractéristiques des éléments de mélange des séries 1, 2 et 3 .....	231
Tableau IV.12 : Valeurs minimales et maximales des différents nombres adimensionnels.232	
Tableau IV.13 : Différentes méthodes pour générer une taille de gouttelettes de 80 nm.....236	
Tableau V.1 : Conditions de référence.....	243
Tableau V.2 : Temps de demi-vie de peroxydes organiques .....	243
Tableau V.3 : Solubilité dans l'eau et constante de dissociation du LPO, AIBN et KPS .....	248
Tableau V.4 : Nombre de gouttelettes ( $N_g$ ) et de particules ( $N_p$ ) pour 15% MMA .....	253
Tableau V.5 : Nombre de gouttelettes ( $N_g$ ) et de particules ( $N_p$ ) pour 30% MMA .....	253
Tableau V.6 : Nombre de gouttelettes ( $N_g$ ) et de particules ( $N_p$ ) pour 50% MMA .....	253

# Nomenclature

**Note :** Certains symboles n'apparaissant qu'occasionnellement dans le rapport et définis dans le corps du texte ne sont pas reportés ici.

RMX	Elongational flow Reactor and MiXer : Mélangeur à écoulement élongationnel
SM	Mélangeur statique
SMX	Sulzer MiXer
EM	Élément de mélange
HHP	Homogénéiseur Haute Pression
US	Ultrasonificateur
DDL	Diffusion dynamique de la lumière
MET	Microscopie électronique à transmission
MMA	Méthacrylate de méthyle
SDS	Dodécylsulfate de sodium
HD	Hexadécane
LPO	Peroxyde de lauroyle
SMA	Méthacrylate de stéaryle
KPS	Persulfate de potassium
AIBN	Azobisisobutyronitrile
HCPK	1-hydroxycyclohexyl phenyl cétone
CA	Alcool cétylique
PMMA	Polyméthacrylate de méthyle
BA	Acrylate de butyle
St	Styrène
HLB	Balance hydrophile-lipophile
HLD	Différence hydrophile-lipophile
PIT	Température d'inversion de phase
$d_{KV}$	Diamètre maximal stable en régime turbulent visqueux (m)
$d_{KH}$	Diamètre maximal stable en régime turbulent inertiel (m)
$l_K$	Longueur de Kolmogoroff (m)

$t_K$	Durée de vie des tourbillons (s)
$u_K$	Vitesse de déplacement des tourbillons ( $m.s^{-1}$ )
$t_c$	Temps caractéristique de la macroturbulence de Taylor (s)
$t_\lambda$	Temps caractéristique de la microturbulence de Taylor (s)
$D_v$	Diamètre moyen des gouttelettes (m)
$R_{goutte}$	Rayon moyen des gouttelettes (m)
PDI	Indice de polydispersité
$N_g$	Nombre de gouttelettes
$N_p$	Nombre de particules
$N_A$	Nombre d'Avogadro = $6,022.10^{23} \text{ mol}^{-1}$
R	Constante des gaz parfaits = $8,14 \text{ J.mol}^{-1}.K^{-1}$
$P_{Laplace}$	Pression de Laplace (Pa)
CMC	Concentration micellaire critique ( $\text{mol.L}^{-1}$ ou $\text{g.L}^{-1}$ )
$E_{mélange}$	Energie spécifique de mélange ( $\text{J.kg}^{-1}$ )
$E_{rupture}$	Energie de fragmentation ( $\text{J.kg}^{-1}$ )
$E_{dissipée}$	Energie dissipée sous forme de chaleur et par convection ( $\text{J.kg}^{-1}$ )
$t_{émulsion}$	Temps d'émulsification (s)
$t_{cycle}$	Temps d'un cycle (s)
$N_c$	Nombre de cycles
$d_c$	Diamètre de la chambre de mélange (m)
$d_{trou}$	Diamètre du trou (m)
$L_{trou}$	Longueur du trou (m)
n	Nombre de trous
Q	Débit volumique total ( $\text{m}^3.s^{-1}$ )
$Q_{trou}$	Débit volumique à travers le trou ( $\text{m}^3.s^{-1}$ )
$v_{piston}$	Vitesse de déplacement des pistons ( $\text{m.s}^{-1}$ )
$v_{trou}$	Vitesse du fluide à travers le trou ( $\text{m.s}^{-1}$ )
e	Rugosité absolue (mm)
f	Coefficient de frottement
Ca	Nombre capillaire
$Ca_{cirt, cis}$	Nombre capillaire critique pour un écoulement en cisaillement

$Ca_{\text{crit,élong}}$	Nombre capillaire critique pour un écoulement élongationnel
$Ca_{\text{cisaillement}}$	Nombre capillaire pour un écoulement en cisaillement
$Ca_{\text{élongation}}$	Nombre capillaire pour un écoulement élongationnel
Re	Nombre de Reynolds
We	Nombre de Weber
Ar	Nombre d'archimède
FC	Facteur de contraction
p	Rapport de viscosité entre la phase dispersée et la phase continue

#### Lettres grecques :

$\nu$	Viscosité dynamique (cSt)
$\rho_c$	Masse volumique de la phase continue ( $\text{kg.m}^{-3}$ )
$\rho_d$	Masse volumique de la phase dispersée ( $\text{kg.m}^{-3}$ )
$\rho$	Masse volumique de l'émulsion ( $\text{kg.m}^{-3}$ )
$\rho_{\text{MMA}}$	Masse volumique du méthacrylate de méthyle ( $\text{kg.m}^{-3}$ )
$\rho_{\text{PMMA}}$	Masse volumique du polyméthacrylate de méthyle ( $\text{kg.m}^{-3}$ )
$\eta_c$	Viscosité dynamique de la phase continue (Pa.s)
$\eta_d$	Viscosité dynamique de la phase dispersée (Pa.s)
$\eta$ ou $\eta_{\text{em}}$	Viscosité de l'émulsion (Pa.s)
$\eta_r$	Viscosité relative
$\varphi$	Fraction volumique de la phase dispersée
$\lambda_0$	Taille du plus petit tourbillon (m)
$\xi$	Coefficient de singularité
$\sigma$	Tension interfaciale entre la phase dispersée et la phase continue ( $\text{N.m}^{-1}$ )
$\Pi_{\text{osmotique}}$	Pression osmotique (Pa)
$\omega_c$	Vitesse de coalescence ( $\text{m}^{-2}.\text{s}^{-1}$ )
$\omega_m$	Vitesse du mûrissement ( $\text{m}^3.\text{s}^{-1}$ )
$\Delta P$	Perte de charge totale entre les chambres de mélange (Pa)
$\Delta P_f$	Perte de charge régulière (Pa)
$\Delta P_s$	Perte de charge singulière (Pa)

$\Delta P_{se}$	Perte de charge singulière à l'entrée du trou (Pa)
$\Delta P_{ss}$	Perte de charge singulière en sortie du trou (Pa)
$\Gamma$	Excès de surface du tensioactif ( $\text{mol.m}^{-2}$ )
$\tau$	Contrainte de cisaillement à la paroi (Pa)
$\dot{\gamma}$	Taux de déformation en cisaillement ( $\text{s}^{-1}$ )
$\dot{\varepsilon}$	Taux de déformation élongationnel ( $\text{s}^{-1}$ )
$\Delta A_m$	Surface développée par les gouttelettes par unité de masse de l'émulsion ( $\text{m}^2.\text{kg}^{-1}$ )

# **Introduction Générale**



*« Tout grand progrès scientifique est né d'une nouvelle audace de l'imagination »*

*John Dewey*

Le terme émulsion vient du latin « emulsum » (ou aussi emulsus, emulgere) qui signifie traire. Une émulsion est un mélange, macroscopiquement homogène mais microscopiquement hétérogène, comprenant au moins deux substances liquides non miscibles, dont l'une est dispersée dans l'autre sous forme de petites gouttelettes. La taille varie selon les conditions de 0,1 à quelques dizaines de micromètres [Doumeix, 2011]. Le mélange reste cinétiquement stable grâce à la présence d'un troisième composé appelé tensioactif. En fonction de la taille moyenne des gouttelettes on distingue des émulsions grossières, appelées émulsions ou macroémulsions (taille de 1 à 10  $\mu\text{m}$ ) et des émulsions plus fines, submicroniques, appelées mini ou nanoémulsions (taille de 50 à 500 nm). Il existe une autre catégorie, les microémulsions pour lesquelles les tailles caractéristiques sont de l'ordre de la dizaine de nanomètres et qui présentent une stabilité thermodynamique en raison de l'importance de la contribution entropique à l'énergie libre [Doumeix, 2011].

D'un point de vue thermodynamique, une émulsion est considérée comme un système instable qui se sépare plus ou moins rapidement. En pratique, on constate cependant des stabilités qui peuvent atteindre plusieurs années. La stabilisation du système dépend à la fois de l'énergie dépensée pour disperser un liquide dans l'autre et du choix des stabilisants.

Les émulsions sont des systèmes très fréquemment rencontrés dans notre vie quotidienne et dans la plupart des secteurs industriels. On les trouve dans le domaine alimentaire (lait, mayonnaise,...), les cosmétiques (crèmes et lotions), la pharmacie (dérivés vitaminés ou hormonaux,...) ainsi que dans un grand nombre de produits liés à l'activité agricole (insecticides ou herbicides) [Dalmazzone, 2000]. Ces émulsions peuvent être des produits naturels ou synthétisés, recherchés pour des propriétés particulières ou à l'inverse, des systèmes non désirés qui apparaissent dans le cadre d'un procédé industriel, tel que les émulsions pétrolières : émulsions d'huile brute (émulsions eau dans huile, E/H) produites lors de l'exploitation de gisements pétroliers [Schramm, 1992]. On retrouve aussi des émulsions indésirables dans la plupart des procédés de laminage, d'usinage, de dégraissage, et tous ceux où les eaux de rejet doivent être déshuilées avant leur évacuation. Dans ce cas, la problématique principale est de casser l'émulsion formée de manière inopportune en utilisant des additifs ou des procédés désémulsionnants [Brochette, 1999].

Sur le plan fondamental, la préparation des émulsions reste une problématique importante qu'il s'agisse des aspects de formulation, du procédé de mise en œuvre ou de leur stabilité...

Ce travail de thèse s'inscrit plus précisément dans l'élaboration de nanoémulsions en utilisant un nouveau dispositif développé au Laboratoire d'Ingénierie des Polymères pour les Hautes Technologies (LIPHT), appelé RMX<sup>®</sup> [Loux *et al.*, 2009; Bouquey *et al.*, 2011; Loux, 2011; Loux *et al.*, 2011]. Ce mélangeur se caractérise par un écoulement élongationnel, connu pour être plus efficace que l'écoulement en cisaillement pour les mélanges dispersifs [Suzaka, 1982; Nguyen *et al.*, 1995; Utracki *et al.*, 2003].

Il s'agit plus particulièrement de mettre en évidence dans un premier temps la possibilité de générer des miniémulsions à l'aide de ce nouvel outil, puis d'étudier l'influence des différents paramètres liés à la composition chimique du système et/ou au procédé proprement dit [Souilem *et al.*, 2012]. Dans un second temps, nous nous sommes appuyés sur ces résultats pour développer un modèle en suivant une démarche d'analyse dimensionnelle. Enfin, nous avons cherché à polymériser ces émulsions dans des conditions décrites pour les polymérisations en miniémulsion.

Ce mémoire se divise en cinq chapitres :

Le **Chapitre I** est une synthèse bibliographique portant tout d'abord sur les conditions de mise en œuvre des émulsions. Nous nous sommes focalisés plus particulièrement sur le choix des tensioactifs et sur les différents mécanismes de déstabilisation. Nous présentons par la suite les mécanismes majeurs qui régissent la formation des émulsions. La compréhension de ces mécanismes est essentielle pour maîtriser la fabrication d'une émulsion. Nous avons mis l'accent sur l'écoulement élongationnel qui caractérise le dispositif utilisé dans le cadre de cette thèse ainsi que sur l'écoulement turbulent qui constituent les processus efficaces de rupture des gouttelettes.

Une revue des différents procédés d'émulsification et plus précisément de miniémulsification est ensuite présentée : les systèmes rotor-stator, l'ultrasonificateur, l'homogénéiseur haute pression et les mélangeurs statiques. La dernière partie de ce chapitre s'intéresse aux procédés de polymérisation en milieu hétérogène et notamment la polymérisation en miniémulsion. Les différences entre ces procédés sont explicitées.

Le principe de fonctionnement du RMX<sup>®</sup> fait l'objet du **Chapitre II**. Ce chapitre est aussi l'occasion de détailler les conditions de préparation de la miniémulsion. Les différentes techniques de caractérisation des miniémulsions utilisées dans le cadre de ce travail sont

ensuite présentées : la diffusion dynamique de la lumière, la tensiométrie et la microscopie électronique à transmission.

Le **Chapitre III** présente les principaux résultats obtenus lors de l'étape d'émulsification dans le RMX<sup>®</sup>. Les paramètres influençant la taille des gouttelettes sont regroupés en deux familles. D'une part, les paramètres de formulation liés à la composition du système tel que la fraction volumique de la phase dispersée, la concentration en tensioactif... et d'autre part, les paramètres relatifs au procédé comme la perte de charge  $\Delta P$  et la géométrie de l'élément de mélange. Une étude de la stabilité des émulsions a ensuite été effectuée en suivant l'évolution de la taille des gouttelettes d'une émulsion de composition donnée au cours du temps. Nous avons cherché à comprendre les mécanismes de déstabilisation associés à ce procédé.

Par la suite, une étude comparative entre le RMX<sup>®</sup> et les autres procédés conventionnels de miniémulsification (ultraturax, ultrasonificateur, homogénéiseur haute pression) est présentée dans le but d'évaluer les performances de ce nouveau dispositif. L'efficacité des différents dispositifs a été évaluée via les énergies de mélange à fournir pour atteindre une taille de gouttelettes donnée.

Le **Chapitre IV** décrit la démarche qui a été suivie dans l'élaboration d'un modèle permettant de prédire la taille des gouttelettes en fonction des paramètres de formulation et du procédé de mise en œuvre. Pour cela, une analyse dimensionnelle a été mise en place afin de déterminer les nombres adimensionnels les plus appropriés en se basant sur la théorie de Buckingham [Buckingham, 1914]. Ce modèle permet de réduire le nombre d'expériences et représente un premier pas pour l'extrapolation du procédé à plus grande échelle.

Le **Chapitre V** présente quelques tentatives préliminaires de contrôle de la polymérisation des émulsions préalablement générées dans le RMX<sup>®</sup>. Ces polymérisations ont été réalisées pour certaines dans un ballon chauffé à la température désirée sous faible agitation ou aussi dans un tube exposé à la lumière UV en jouant sur des cinétiques de polymérisations très grandes à température ambiante ce qui a permis de limiter la déstabilisation par coalescence et/ou mûrissement d'Ostwald. D'autres ont été conduites dans le RMX<sup>®</sup> utilisé comme réacteur de polymérisation dans le but d'intensifier le procédé.

Dans la conclusion, nous dressons le bilan des principaux résultats. Nous présentons également des perspectives à ce travail afin d'améliorer ce procédé à fort potentiel.



# **CHAPITRE I**

## **Synthèse Bibliographique**



« A l'origine de toute connaissance, nous rencontrons la curiosité! Elle est une condition essentielle du progrès. »

Alexandra David-Néel

Ce chapitre est une synthèse bibliographique portant tout d'abord sur une présentation générale des émulsions tout en s'intéressant aux différents paramètres pris en compte lors de l'élaboration d'une émulsion ainsi qu'aux mécanismes conduisant à sa déstabilisation. Par la suite, on étudiera en détails les mécanismes de formation des émulsions en partant de la formation de la gouttelette jusqu'à sa rupture. On présentera aussi la notion de l'écoulement élongationnel qui fait l'objet du procédé utilisé dans le cadre de ce travail. Puis on passera en revue les différents procédés d'émulsification. La dernière partie de ce chapitre décrit le passage de l'état goutte vers la particule à travers les différents procédés de polymérisation en milieu hétérogène notamment la polymérisation en miniémulsion considérée dans ce travail.

## I. Emulsion : Généralités

### 1. Définition

Le terme émulsion désigne une dispersion de gouttes d'une phase liquide dans une autre, les deux phases sont généralement non miscibles ou partiellement miscibles. On distingue donc une phase dispersée et une phase continue.

Il existe différents types d'émulsions :

- **Les émulsions simples** qui sont divisées en émulsion **directe** lorsque la phase continue est constituée d'eau et éventuellement d'un liquide polaire associé (alcool par exemple), on parle d'une émulsion huile dans eau (H/E), et émulsion **inverse** si la phase continue est une phase organique, on parle donc d'une émulsion eau dans huile (E/H), [Breuer, 1985; Mason *et al.*, 1996] (Figure I.1).
- **Les émulsions doubles** appelées aussi **émulsions multiples** : se sont des structures plus complexes, où la phase dispersée contient à son tour des gouttelettes. Les deux types d'émulsions doubles sont notées E/H/E et H/E/H où la phase la plus interne et la phase la plus externe sont soit aqueuse, soit organique (Figure I.1).

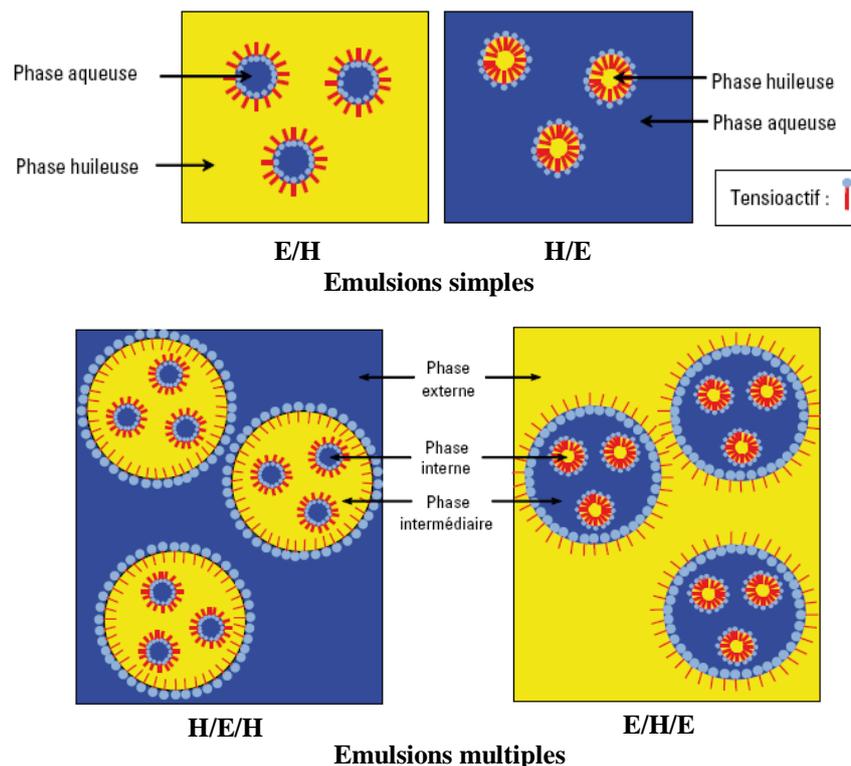


Figure I.1 : Les différents types d'émulsions [Doumeix, 2011]

La persistance de l'état dispersé est assurée par la présence d'un composé stabilisant, en général un agent de surface appelé tensioactif.

Ainsi, la préparation d'une émulsion nécessite la présence de trois composés : une phase aqueuse, une phase organique et un tensioactif. Par un apport d'énergie mécanique, la mise en commun de ces composés conduit à la formation d'une dispersion appelée émulsion.

Le tensioactif a un rôle important dans la préparation d'une émulsion, il permet de diminuer la tension interfaciale, donc la différence de pression entre les deux liquides appelée pression de Laplace, et par conséquent de diminuer l'énergie nécessaire pour rompre les gouttes.

En effet, une émulsion est un système thermodynamique instable, qui tend à terme, vers la séparation de phase. L'adsorption du tensioactif à l'interface permet de ralentir les mécanismes physiques qui conduisent à la séparation de phases et permet donc d'assurer une « stabilité » cinétique du système.

## 2. Paramètres influençants

L'émulsification se décompose généralement en deux étapes successives : une étape de dispersion-mélange, que l'on appelle préémulsification et qui va conduire à une simple dispersion de gouttelettes de la phase dispersée dans la phase continue (gouttes de l'ordre de 100  $\mu\text{m}$ ), puis une étape d'homogénéisation dont le but est de réduire la taille des gouttes afin

de conférer à l'émulsion les propriétés requises et de la stabiliser.

Le choix de la formulation ainsi que du procédé d'émulsification déterminent les propriétés de l'émulsion finale.

Les procédés d'émulsification seront présentés dans le paragraphe IV. On se limite dans cette partie à détailler le choix du système, notamment le tensioactif qui permet de stabiliser les gouttelettes et on décrira aussi l'influence de la viscosité.

## 2.1. Tensioactifs

### 2.1.1. Description

Les molécules de tensioactif contiennent une partie polaire, hydrophile présentant une affinité pour l'eau et une partie apolaire, hydrophobe, lipophile présentant une affinité pour la phase dispersée (Figure I.2). Elles se positionnent à l'interface des deux phases liquides où elles peuvent satisfaire leur double affinité.

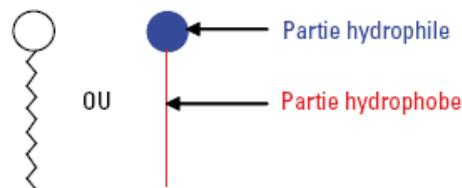


Figure I.2 : Molécule d'un tensioactif [Doumeix, 2011]

La partie lipophile est constituée par une ou plusieurs chaînes hydrocarbonées aliphatiques, linéaires ou ramifiées, comportant généralement entre 8 et 18 atomes de carbone, ou encore aromatiques ou alkylaromatiques. Le caractère hydrophobe de la partie hydrocarbonée varie avec le nombre d'atomes de carbone, le nombre d'insaturations et les ramifications. En règle générale, le caractère hydrophobe croît avec le nombre d'atomes de carbone et diminue avec le nombre d'insaturations. La partie hydrophile, ou tête polaire, est constituée par un ou plusieurs groupements polaires, ioniques ou non ioniques [Larpen, 1995].

### 2.1.2. Classification des tensioactifs

Les tensioactifs sont classés selon la nature de la tête polaire. On distingue ainsi trois grandes familles (Figure I.3) : les tensioactifs ioniques (cationiques ou anioniques), les tensioactifs non ioniques ou neutres et les tensioactifs zwitterioniques [Warson *et al.*, 1998].

- **Les tensioactifs ioniques :**

- les tensioactifs anioniques possèdent une tête hydrophile chargée négativement. Les

plus courants sont les sels d'acides carboxyliques ( $\text{RCO}_2\text{M}^+$ ), les alkyles sulfates ( $\text{ROSO}_3\text{M}^+$ ), les sulfonates ( $\text{RSO}_3\text{M}^+$ ) et les phosphates ( $\text{ROPO}(\text{OH})\text{O}^-\text{M}^+$ ) [Larpent, 1995].

o les tensioactifs cationiques sont caractérisés par une partie hydrophile chargée positivement. La plupart des tensioactifs cationiques sont à base d'atomes d'azote, en particulier ammoniums quaternaires [Larpent, 1995].

- **Les tensioactifs non ioniques** : ils sont caractérisés par des têtes hydrophiles non chargées et sont le plus souvent polyfonctionnels ; polyéthers (tensioactifs polyéthoxylés) ou polyols. Les polyéthers ont typiquement un groupe polaire constitué de 4 à 10 unités d'oxyde d'éthylène. Les tensioactifs à base de polyols les plus courants sont les esters de sorbitane, les alkyles glucosides et les polyglycérols esters. Les tensioactifs non ioniques, les plus utilisés dans l'industrie alimentaire et pharmaceutique sont les esters de sorbitane, aussi appelés Span et Tween [Larpent, 1995].

- **Les tensioactifs zwitterioniques** : ils contiennent à la fois une charge positive et une charge négative ce qui les rend électriquement neutres et sont par conséquent parfois classés comme non ioniques. Les composés tensioactifs zwitterioniques les plus répandus sont les bétaines et les sulfobétaines. La charge positive est typiquement un ammonium, et la charge négative la plus commune est un carboxylate [Larpent, 1995].

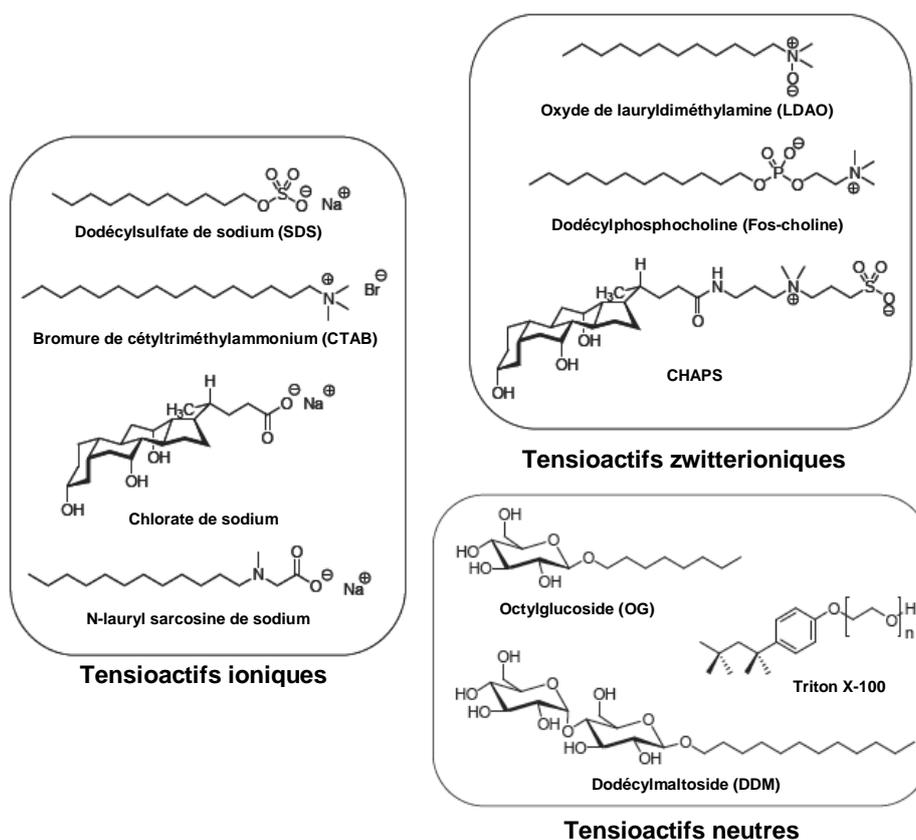


Figure I.3 : Exemple de structures chimiques de différentes classes de tensioactifs [Dauvergne, 2010]

### 2.1.3. Comportement du tensioactif en solution

Les molécules de tensioactifs se positionnent à l'interface des deux liquides où elles peuvent satisfaire leur double affinité : la partie polaire, hydrophile se situe dans l'eau et la partie hydrophobe se positionne dans la phase organique. Lorsque les tensioactifs sont mis en solution dans un solvant, ils commencent tout d'abord par saturer les interfaces, puis au-dessus d'une certaine concentration, ils s'auto-organisent en petits agrégats appelés micelles. Ces micelles sont des Systèmes Moléculaires Organisés (SMO) thermodynamiquement stables. La concentration en solution aqueuse à partir de laquelle un tensioactif s'autoassocie sous forme de micelles est appelée concentration micellaire critique (CMC). La valeur de la concentration micellaire critique dépend de la nature chimique du tensioactif (longueur de la chaîne lipophile et nature de la tête polaire), et également d'autres paramètres tels que la concentration en électrolytes ou la température [Larpent, 1995].

Les micelles peuvent être de deux types [Rosen, 1988] : **directes** lorsque les groupements hydrophiles sont en contact avec l'eau et les chaînes hydrophobes sont regroupées dans le cœur de la micelle, ou **inverses** lorsque les tensioactifs, présents dans un milieu apolaire, s'organisent de façon à ce que les parties hydrophobes ne soient pas en contact avec le solvant et donc ce sont les chaînes lipophiles qui sont à l'intérieur de la micelle (Figure I.4).



Figure I.4 : Représentation de deux types de micelles

La forme des micelles données par les tensioactifs en milieu aqueux a été étudiée afin de prévoir la structure des SMO. Cette étude a été faite par Ninham et Israelachvili qui ont proposé un paramètre d'empilement  $P$  qui tient compte du rapport volumétrique entre la partie hydrophobe et la partie hydrophile d'une molécule de tensioactif pour lui attribuer une valeur qui prédit la forme et la taille de la micelle en solution aqueuse [Israelachvili *et al.*, 1977; Neugebauer, 1990; Israelachvili, 1991].

Ce paramètre  $P$  est défini comme suit :

$$P = \frac{v_c}{a_t l_c} \quad \text{Eq. I.1}$$

Où

- $v_c$  Volume de la chaîne alkyle
- $a_t$  Aire de la tête polaire
- $l_c$  Longueur critique de la chaîne alkyle

La Figure I.5 et le Tableau I.1 illustrent respectivement ces trois paramètres  $v_c$ ,  $a_t$  et  $l_c$  et la forme des micelles en fonction de la valeur de P.

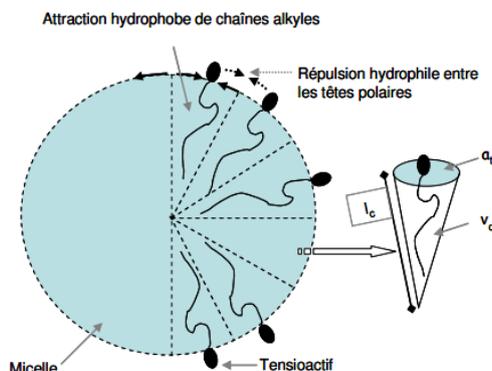


Figure I.5 : Paramètres géométriques des tensioactifs [Israelachvili, 1991]

Amphiphile	Paramètre P	Forme géométrique	Organisation	Phase
Tensioactif monocaténaire à large tête polaire	$P < 1/2$			Micelles directes
Tensioactif monocaténaire type non ionique	$P \approx 1/2$			Micelles globulaires Phase hexagonale I
Tensioactif bicaténaire à large tête polaire	$1/2 < P < 1$			Phase lamellaire flexible = vésicules
Tensioactif bicaténaire	$P \approx 1$			Phase cubique $Q_{II}$ Phase lamellaire
Tensioactif bicaténaire à tête polaire petite	$P > 1$			Micelles inverses Phase hexagonale II

Tableau I.1 : Morphologie des micelles en fonction du paramètre d'empilement P des tensioactifs [Bordes, 2007]

#### 2.1.4. Critères de choix des tensioactifs

La capacité d'un tensioactif à diminuer la tension interfaciale entre les deux phases à émulsionner constitue un critère de choix du tensioactif. Selon la règle de Bancroft, le tensioactif doit présenter une bonne affinité pour la phase continue : l'obtention d'une émulsion de type huile dans eau (H/E) nécessite un tensioactif à caractère plutôt hydrophile et inversement une émulsion de type eau dans l'huile (E/H) fera appel à un tensioactif à caractère lipophile [Bancroft, 1913].

Différents concepts permettent de choisir le tensioactif le plus adéquat pour la préparation d'une émulsion. On peut citer :

- **Balance Hydrophile-Lipophile (HLB)**

Griffin a défini en 1954 une échelle de valeurs permettant de classer les molécules tensioactives [Griffin, 1954]. Cette échelle est appelée HLB. Elle est surtout utilisée pour les tensioactifs non ioniques et est définie par la relation :

$$\text{HLB} = \frac{\text{pourcentage en poids de la partie hydrophile}}{5} \quad \text{Eq. I.2}$$

Cette échelle s'étend de 0 à 20 et permet de choisir plus rapidement un tensioactif adapté à une application : en fonction de la valeur de HLB, le type de l'émulsion obtenue est différent : pour des  $\text{HLB} < 9$ , on a la formation d'émulsion type E/H et pour des  $11 < \text{HLB} < 20$ , les émulsions sont de type H/E [Brochette, 1999; Salager *et al.*, 2001].

La HLB correspond essentiellement à une propriété du tensioactif, alors que les propriétés des systèmes eau - phase organique - tensioactif, à l'équilibre ou en émulsion, dépendent aussi d'autres variables comme la nature et la concentration en électrolytes, la présence d'alcools, la température, ainsi que la composition même du système. Pour pouvoir comparer l'effet de différents tensioactifs sur un système, toutes les autres variables de formulation doivent être constantes.

Le choix du tensioactif doit également tenir compte des phénomènes physico-chimiques (mouvements browniens, diffusion moléculaire, attraction de Van der Waals) responsables de la déstabilisation des émulsions (floculation, coalescence...).

- **Température d'inversion de phase (PIT)**

Les tensioactifs non ioniques sont sensibles à la température [Salager *et al.*, 2001]. Cette sensibilité se traduit en solution aqueuse par l'existence d'une température au-dessus de

laquelle, le tensioactif n'est plus soluble dans l'eau, en présence d'une phase organique, le tensioactif désolvaté migre dans cette phase. La température à laquelle intervient ce changement d'affinité est en général celle à laquelle l'émulsion s'inverse, raison pour laquelle elle a été appelée température d'inversion de phase par Shinoda et Saito [Shinoda *et al.*, 1969].

Par rapport à la HLB qui dépend essentiellement du tensioactif, la PIT peut être aisément déterminée en suivant l'évolution de la conductivité avec la température [Alvarez Solano, 2006].

Au-dessus de la PIT les émulsions formées seront du type E/H, et au-dessous elles seront du type H/E. Si la température est très proche de la PIT, les émulsions ne seront pas stables en raison du changement d'affinité du tensioactif, phénomène qui augmente la coalescence entre les gouttes [Sjöblom, 2001].

Buzier et Ravey ont établi une corrélation empirique pour estimer la valeur de la PIT, quand le système n'est pas très éloigné de la température d'inversion [Buzier *et al.*, 1983] :

$$\text{PIT} = -A_0 + 15,5 \text{ HLB} + 1,8 \text{ ACN} \quad \text{Eq. I.3}$$

Où

PIT Température d'inversion de phase (°C)

HLB Balance hydrophile-lipophile

ACN Pour une huile linéaire, ACN est le nombre d'atomes de carbones

A<sub>0</sub> 160 ou 170 selon que l'on utilise une molécule linéaire ou cyclique respectivement

#### • Rapport de Winsor

La théorie de Winsor permet de caractériser les interactions entre les différents constituants d'un système eau- phase organique - tensioactif [Winsor, 1954]. Elle permet de rendre compte de l'effet des variables de formulation (nature des composés, température et pression,...) sur le comportement de phase d'un système ternaire eau - phase organique - tensioactif dans le cas le plus simple où le tensioactif est, d'un côté, totalement compatible avec l'eau, et de l'autre, totalement compatible avec la phase organique.

Winsor définit le rapport R (rapport de Winsor), en notant "A" l'énergie d'interaction moléculaire par unité de surface, comme :

$$R = \frac{A_{\text{TH}}}{A_{\text{TE}}} \quad \text{Eq. I.4}$$

Où

$A_{TH}$  Interaction moléculaire tensioactif (T)-huile (H)

$A_{TE}$  Interaction moléculaire tensioactif (T)-eau (E)

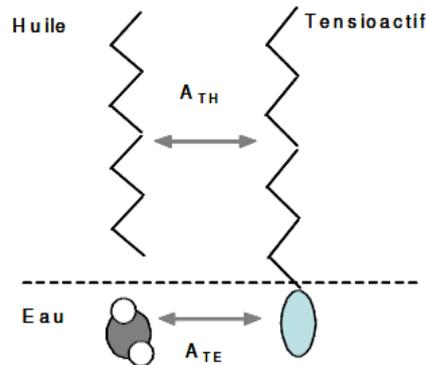


Figure I.6 : Interaction entre une molécule de tensioactif adsorbée à l'interface et les molécules voisines [Salager *et al.*, 2001]

D'après Winsor, la valeur de  $R$  conditionne le type de courbure de l'interface (concave ou convexe) résultant de ces interactions moléculaires. On obtient des diagrammes de phases caractéristiques appelés diagrammes de Winsor I, II et III.

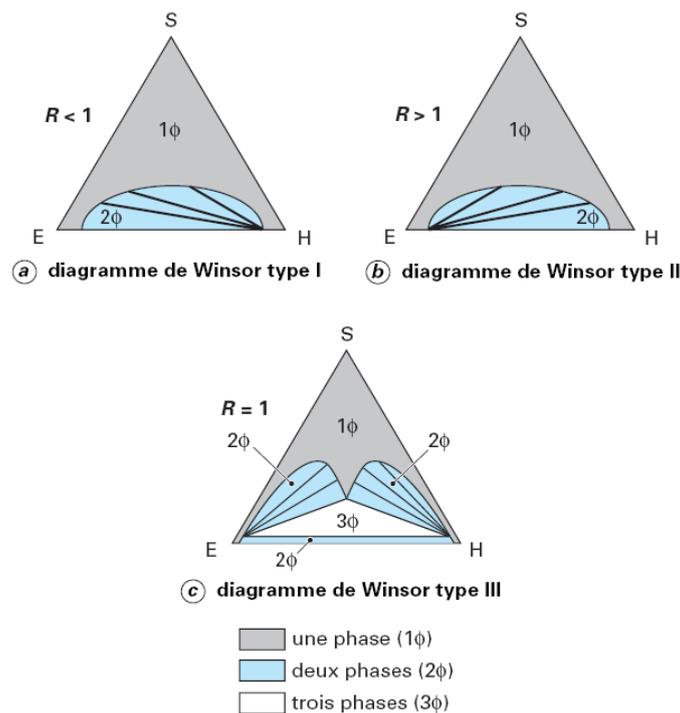


Figure I.7 : Les trois types de diagrammes de Winsor observés selon la valeur du rapport  $R$  [Salager *et al.*, 2001]

Si  $R < 1$ , le film interfacial a plus d'interaction avec la phase aqueuse et tend à former une courbure concave, c'est-à-dire avec l'huile vers l'intérieur de la courbure. Les micelles sont directes et le comportement de phase est de type Winsor I.

Si  $R > 1$ , les interactions imposent la formation de micelles inverses et le comportement est de type Winsor II. Ici, c'est l'eau que l'on retrouve vers l'intérieur de la courbure.

Lorsque  $R = 1$ , on a des structures diverses, souvent bicontinues et dont l'interface a une courbure nulle. C'est le comportement de type Winsor III [Mittal *et al.*, 1999; Salager *et al.*, 2001].

- **Différence Hydrophile - Lipophile (HLD)**

Le HLD est un nombre sans dimension, conceptuellement similaire au rapport  $R$  de Winsor mais exprimé comme une somme algébrique de différentes contributions [Salager *et al.*, 2001]. Il suffit de remarquer que tous les termes qui augmentent la valeur du HLD accroissent l'affinité du tensioactif pour la phase organique ou diminuent son affinité pour l'eau, et réciproquement.

Contrairement au HLB, qui tient essentiellement compte du tensioactif, le HLD, comme le  $R$  de Winsor, est un concept global incluant toutes les contributions physico-chimiques de la formulation.

Cependant, à la différence du rapport  $R$  uniquement qualitatif, le HLD est une expression numérique qui permet de prédire les compensations entre les effets des différentes variables de formulation [Salager *et al.*, 2001].

## 2.2. Effet de la viscosité

Le comportement rhéologique d'une émulsion est souvent complexe en raison de l'influence de nombreux paramètres inhérents à la structure tel que :

- La rhéologie de la phase continue
- La granulométrie et les interactions entre gouttelettes
- La déformabilité des gouttelettes (viscosité de la phase dispersée, tension interfaciale)

De nombreux modèles existent dans la littérature qui relient la viscosité d'une émulsion à ses caractéristiques, mais ils sont pour la plupart de nature empirique et limités à des cas bien précis.

La dépendance de la viscosité d'une émulsion à la viscosité de la phase continue s'exprime en général par la relation suivante [Allouche, 2003] :

$$\eta_{em} = \eta_c f(\text{autres variables}) \quad \text{Eq. I.5}$$

Où

$\eta_{em}$  Viscosité de l'émulsion

$\eta_c$  Viscosité de la phase continue

$f()$  représente la contribution des effets d'autres variables (tailles de gouttes,...) et tend vers l'unité quand le contenu de gouttes tend vers zéro

On peut ainsi définir une viscosité relative  $\eta_r$  tel que :

$$\eta_r = \frac{\eta_{em}}{\eta_c} \quad \text{Eq. I.6}$$

- **Cas des émulsions diluées**

Les émulsions diluées ont souvent un comportement newtonien, c'est-à-dire que la viscosité ne dépend pas de la vitesse de déformation imposée. Les gouttes sont suffisamment éloignées pour ne pas interagir entre elles. Seules les interactions entre les gouttes et le milieu continu sont prises en compte [Allouche, 2003].

Les lois les plus simples se contentent d'exprimer la viscosité de l'émulsion en fonction de la fraction volumique, comme la relation d'Einstein, valable pour une dispersion diluée (fraction volumique de la phase dispersée  $\varphi$  inférieure à 5%) [Einstein, 1906; Brady, 1983] :

$$\eta_r = 1 + \alpha \varphi \quad \text{Eq. I.7}$$

$\alpha$  est un paramètre dépendant de la forme des gouttelettes, dont la valeur minimale est 2,5. Cette valeur minimale correspond au cas des sphères rigides.

D'autres modèles ont été aussi développés pour décrire le cas où les gouttelettes ne peuvent pas être considérées comme des sphères rigides. La viscosité relative  $\eta_r$  peut s'exprimer comme suit [Sherman, 1983] :

$$\eta_r = 1 + 2,5 \left( \frac{\eta_d + (2/5)\eta_c}{\eta_d + \eta_c} \right) \varphi \quad \text{Eq. I.8}$$

Où

$\eta_d$  Viscosité de la phase dispersée

$\eta_c$  Viscosité de la phase continue

- **Cas des émulsions concentrées**

Le comportement des émulsions moyennement concentrées ( $\varphi < 0,6$ ) peut être considéré newtonien dans certains cas. Il existe différentes expressions qui relient la viscosité à la fraction volumique de phase dispersée. Pour une valeur de celle-ci, la diminution de la taille des gouttes accentue les interactions entre ces dernières. Ces interactions se traduisent alors par l'introduction de termes proportionnels à  $\varphi^2$ ,  $\varphi^3$ , ...

$$\eta_r = 1 + 2,5 \varphi + b \varphi^2 + c \varphi^3 \quad \text{Eq. I.9}$$

Où b et c sont des constantes

Cette constante b est généralement comprise entre 0 et 10 [Sherman, 1983]. Tadros propose b = 6,2 [Tadros, 1994].

Le comportement des émulsions très concentrées devient non newtonien et donc plus complexe. Différentes études rapportent des expressions empiriques de la viscosité mais la plupart ne sont pas valides dans le cas général.

Pal et Rhodes ont proposé une équation empirique valable pour des fractions volumiques de phase dispersée supérieure à 70 - 80%. Elle est déterminée à partir de la valeur expérimentale d'une fraction volumique  $\varphi_{100}$  correspondante à  $\eta_r=100$  qui permet d'introduire de façon indirecte l'effet des conditions et du comportement non-newtonien [Pal *et al.*, 1985] :

$$\eta_r = \left[ 1 + \frac{\varphi/\varphi_{100}}{1,187 - \varphi/\varphi_{100}} \right]^{2,49} \quad \text{Eq. I.10}$$

### 3. Processus de déstabilisation d'une émulsion

Partant de deux phases liquides non-miscibles, la dispersion de l'une dans l'autre sous forme de gouttelettes va entraîner une augmentation de l'interface entre les deux liquides et ne peut donc avoir lieu qu'en présence d'un apport énergétique extérieur (agitation par exemple).

Ce coût énergétique est d'autant plus grand que l'interface créée est importante, c'est-à-dire que les gouttelettes formées sont petites [Airaud, 2008]. Il s'exprime de la manière suivante :

$$\delta W = \sigma dS \quad \text{Eq. I.11}$$

Où

$\delta W$  Travail à fournir (J) pour créer une unité de surface  $dS$  ( $m^2$ )

$\sigma_{1/2}$  Tension interfaciale entre la phase dispersée et la phase continue ( $N.m^{-1}$ )

Ainsi, l'état dispersé correspond à un état énergétiquement défavorable et tend à évoluer spontanément vers l'état thermodynamique le plus stable : la séparation de phases macroscopique (Figure I.8).

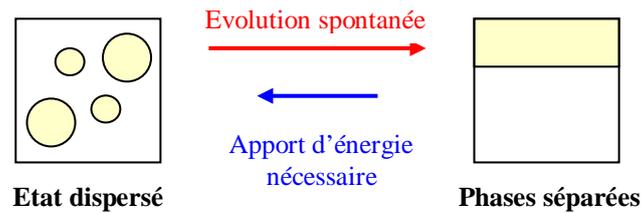


Figure I.8 : Evolution d'une émulsion vers l'état thermodynamiquement stable

Les mécanismes de déstabilisation d'une émulsion peuvent être répartis en deux catégories [Canselier *et al.*, 2004] :

- La première regroupe les phénomènes de migration de gouttelettes et met en jeu des phénomènes réversibles : sédimentation/crémage et floculation.
- La deuxième concerne la variation de taille des gouttelettes, consistant en des processus irréversibles : coalescence et mûrissement d'Ostwald.

Dans tous les cas, les gouttelettes cherchent à minimiser leur énergie faisant appel à ces différents mécanismes (Figure I.9).

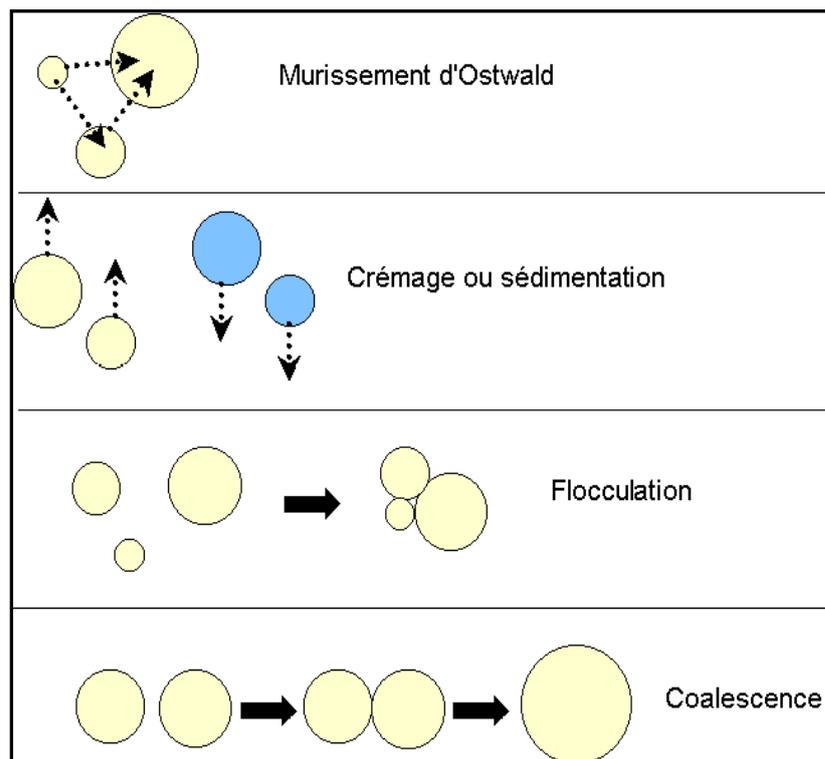


Figure I.9 : Processus de déstabilisation d'une émulsion [Allouche, 2003]

### 3.1. Sédimentation/Crémage

La **sédimentation** et le **crémage** correspondent à une séparation macroscopique de

l'émulsion dont le moteur est la pesanteur. Une goutte de la phase dispersée est d'une part animée d'un mouvement brownien induit par les molécules de solvant et d'autre part soumise au champ de pesanteur qui tend à imposer un mouvement vers le haut si la goutte est moins dense que la phase continue (crémage) ou vers le bas si elle est plus dense que la phase continue (sédimentation). Cette compétition entre mouvement brownien et pesanteur induit une inhomogénéité de l'émulsion laissée sans agitation [Canselier *et al.*, 2004].

La vitesse de sédimentation/crémage  $v$  ( $\text{m.s}^{-1}$ ) s'exprime selon la loi de Stokes-Einstein appliquées aux émulsions diluées [Brochette, 1999] :

$$v = \frac{m g}{6 \pi \eta_c R_{\text{goutte}}} = \frac{2 \Delta \rho g R_{\text{goutte}}^2}{9 \eta_c} \quad \text{Eq. I.12}$$

Où

$m$  Masse apparente des particules (kg)

$g$  Accélération de pesanteur ( $\text{m.s}^{-2}$ )

$\eta_c$  Viscosité de la phase continue (Pa.s)

$R_{\text{goutte}}$  Rayon moyen des gouttelettes (m)

$\Delta \rho$  Différence de masse volumique entre les gouttelettes et la phase continue ( $\text{kg.m}^{-3}$ )

Dans le cas des émulsions concentrées (fraction volumique  $\varphi$  de la phase dispersée élevée), cette approche n'est plus valable car elle ne tient pas compte des interactions entre les gouttelettes. Richardson et Zaki ont proposé une nouvelle relation entre la vitesse  $v$  (crémage ou sédimentation) et la fraction volumique  $\varphi$  [Richardson *et al.*, 1954] :

$$v = \frac{2 \Delta \rho g R_{\text{goutte}}^2}{9 \eta_c} (1 - \varphi)^n \quad \text{Eq. I.13}$$

Suivant les auteurs, l'exposant  $n$  est exprimé soit en fonction du nombre de Reynolds ( $Re$ ) de la gouttelette soit en fonction du nombre d'Archimède ( $Ar$ ), sachant que ces deux nombres sans dimension sont liés par la relation :

$$Ar = \frac{3}{4} C_D Re^2 \quad \text{Eq. I.14}$$

Les valeurs de  $C_D$  sont voisines de l'unité sauf pour les très petites gouttelettes

où  $C_D = \frac{24}{Re} \gg 1$ . Ainsi, en fonction du nombre de  $Re$  de la gouttelette, Richardson et Zaki

ont défini  $n$  comme suit :

$Re < 0,2$	$n = 4,65$
$0,2 < Re < 1$	$n = 4,4 Re^{-0,03}$
$1 < Re < 500$	$n = 4,4 Re^{-0,1}$
$Re > 500$	$n = 2,4$

Walstra et Smulders ont aussi proposé de corriger la viscosité  $\eta_c$  par une viscosité effective  $\eta_e$  qui tient compte de la fraction volumique de la phase dispersée  $\phi$  de l'émulsion [Walstra *et al.*, 1998], tel que :

$$\eta_e = \eta_c \left( 1 - \frac{\phi}{\phi_c} \right)^{5/2\phi_c} \quad \text{Eq. I.15}$$

Où  $\phi_c$  est la fraction volumique d'empilement critique (de l'ordre de 67%) [Paruta Tuarez, 2010].

### 3.2. Flocculation

La **floculation** a pour origine une adhésivité des gouttelettes, du à une compétition entre agitation thermique et forces attractives entre gouttes. Le mouvement brownien des gouttelettes induit un choc entre elles. Ainsi, si une interaction attractive existe entre les gouttes mises en contact, elles restent associées.

Ce phénomène d'agrégation réversible des gouttelettes peut être évité par l'utilisation d'un agent tensioactif induisant des interactions répulsives entre celles-ci [Ivanov *et al.*, 1999].

### 3.3. Coalescence

La **coalescence** est un phénomène irréversible contrairement aux phénomènes de sédimentation, crémage et floculation où une faible agitation favorise la redispersion.

La coalescence correspond à la disparition de l'interface entre deux gouttes en contact conduisant à la formation de grosses gouttes. La cause de ce phénomène est la tendance du système à diminuer la surface totale des gouttes. La nouvelle goutte formée par coalescence a une surface plus petite que les deux gouttes initiales [Quémener, 2005].

L'interface entre deux gouttes peut être représentée comme un film de faible épaisseur. La rupture de ce film interfacial conduit à la coalescence. Cette rupture peut être décrite par i) la diffusion des gouttes dans la phase continue, ii) le contact entre les gouttes avec déformation

et la formation d'un film fin et plan et iii) la rupture du film qui entraîne la fusion des gouttes [De Vries, 1958; Möbius *et al.*, 1998; Van Aken *et al.*, 2000].

Cette théorie a été étudiée par De Vries et plus récemment par Kabalnov et Wennerström (De Vries, 1958; Kabalnov *et al.*, 1996). De Vries suppose que l'épaisseur du film est constante et que la tension de surface des bords du film est égale à la tension dans la partie plane du film. Cette hypothèse est vraie pour les liquides purs, mais elle n'est pas exacte dans le cas d'un film saturé en tensioactif [Walstra *et al.*, 1998]. Dans la théorie de Kabalnov et Wennerstrom, l'épaisseur du film n'est pas constante et la tension de surface dépend de la courbure du film liée à la présence du tensioactif [Kabalnov *et al.*, 1996; Van Aken *et al.*, 2000].

Le changement de taille en fonction du temps est décrit par l'équation [Bibette *et al.*, 1999] :

$$\frac{1}{R_{\text{goutte}}^2} = \frac{1}{R_{\text{goutte},0}^2} - \frac{4\pi}{3} \omega_c t \quad \text{Eq. I.16}$$

Où

$R_{\text{goutte}}$  Rayon moyen de la goutte au temps  $t$  (m)

$R_{\text{goutte},0}$  La valeur de  $r$  à  $t = 0$

$\omega_c$  Vitesse de coalescence ( $\text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ )

Si l'on trace la taille moyenne des gouttes en fonction du temps, une évolution rapide de la taille (comportement quadratique) est une caractéristique de la déstabilisation d'une émulsion par coalescence (exemple Figure I.10).

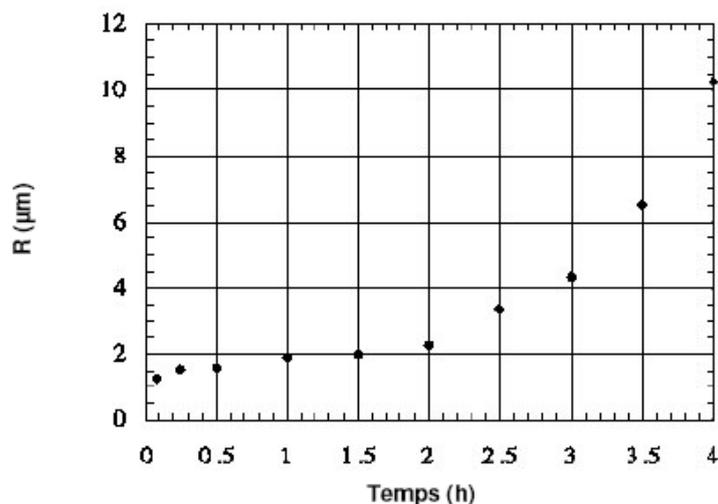


Figure I.10 : Evolution de la taille moyenne des gouttes : émulsion concentrée de silicone dans l'eau, stabilisée avec du Lauropl 205 à 80 °C [Deminiere *et al.*, 1999]

Pour contrebalancer la coalescence, il faut choisir l'agent tensioactif le plus adapté.

### 3.4. Mûrissement d'Ostwald

Le **mûrissement d'Ostwald** dépend d'une part de la granulométrie et d'autre part de la surpression de Laplace [Canselier *et al.*, 2004]. A l'issue de l'étape d'émulsification, la population de gouttelettes n'est pas homogène en taille. La différence de la surpression de Laplace, qui est une conséquence directe de la différence de rayons de courbure des gouttelettes, implique que le potentiel chimique dans les petites gouttes est plus élevé que dans les grosses gouttes. De ce fait, les petites gouttes se vident au profit des plus grosses via la phase continue ce qui modifie la granulométrie puisque les classes de plus faible taille disparaissent.

Le modèle de Lifshitz-Slezov-Wagner (LSW) prédit le changement du rayon moyen en fonction du temps lorsqu'un régime quasi-stationnaire est atteint [Lifshitz *et al.*, 1961] :

$$\omega_m = \frac{d(R_{\text{goutte}}^3)}{dt} = \frac{8 \pi D_f \sigma V_m^2 C_\infty}{9 RT} \quad \text{Eq. I.17}$$

Où

- $\omega_m$  Vitesse du mûrissement ( $\text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ )
- $\sigma$  Tension interfaciale entre la phase dispersée et la phase continue ( $\text{N} \cdot \text{m}^{-1}$ )
- $D_f$  Coefficient de diffusion de la phase organique dans la phase aqueuse ( $\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ )
- $C_\infty$  Solubilité de la phase dispersée dans la phase continue ( $\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$ )
- $V_m$  Volume molaire de la phase dispersée ( $\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ )
- $R$  constante des gaz parfaits ( $8,314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ )
- $T$  Température (K)

Cette théorie est valable uniquement pour de faibles concentrations de la phase dispersée [Soma *et al.*, 1996].

Le coefficient de diffusion  $D_f$  est exprimé comme suit [Wilke *et al.*, 1955] :

$$D_f = 7,4 \times 10^{-8} \frac{(fM)^{1/2} T}{\eta_c V_m^{0,6}} \quad \text{Eq. I.18}$$

Où

- $M$  Masse molaire de la phase continue ( $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$ )
- $\eta_c$  Viscosité de la phase continue (cP)
- $T$  Température (K)
- $V_m$  Volume molaire de la phase dispersée ( $\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ )
- $f$  Facteur sans dimension (= 2,6 pour l'eau)

Ce phénomène peut être ralenti par l'addition d'un agent hydrophobe, en faible quantité, dans la phase dispersée qui tend à diminuer la solubilité de cette dernière dans la phase continue.

La théorie de LSW, après introduction de ce composé hydrophobe [Kabalnov *et al.*, 1992], peut être décrite par :

$$\omega_m = \frac{8 \sigma D_{AH} V_m^2 C_{AH,\infty}}{9 RT \varphi_{AH}} \quad \text{Eq. I.19}$$

Où

$D_{AH}$  Coefficient de diffusion moléculaire de l'agent hydrophobe dans la phase aqueuse ( $\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ )

$C_{AH,\infty}$  Solubilité de l'agent hydrophobe dans la phase aqueuse ( $\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$ )

$\varphi_{AH}$  Fraction volumique de l'agent hydrophobe dans les gouttelettes

## II. Mécanismes de formation des émulsions

La compréhension des mécanismes de formation des émulsions est essentielle pour assurer la maîtrise de leur fabrication ou de leur traitement. Nous présentons dans cette partie une synthèse des principaux phénomènes qui entrent en jeu lors de la formation d'une émulsion tout en abordant les aspects énergétiques et thermodynamiques.

### 1. Energie mise en jeu

L'énergie totale fournie pour disperser un liquide dans un autre est répartie en trois contributions [Brochette, 1999; Canselier *et al.*, 2004] :

- Energie réellement utilisée pour la fragmentation, qui comprend l'énergie d'accroissement de l'aire interfaciale et l'énergie de déformation des gouttes, due à la viscosité de la phase dispersée et à la pression de Laplace.
- Energie dissipée sous forme de chaleur : cette énergie représente la plus grande partie de l'énergie fournie au système.
- Dissipation visqueuse.

Le processus d'émulsification est gouverné par les forces interfaciales. La variation de l'énergie libre due à la formation des gouttes s'exprime comme suit :

$$\Delta G_f = \sigma \Delta A - T \Delta S_c \quad \text{Eq. I.20}$$

Où

$\sigma$  Tension interfaciale ( $\text{N.m}^{-1}$ )

$\Delta A$  Augmentation de l'aire interfaciale ( $\text{m}^2$ )

$\Delta S_c$  Contribution de l'entropie liée à l'augmentation du nombre des gouttes ( $\text{J.K}^{-1}$ )

Le dernier terme correspondant à la contribution de l'entropie est négligeable devant  $\sigma \Delta A$  et  $\Delta G_f$  est donc positif. L'émulsification est par conséquent un processus non spontané. La création d'une nouvelle surface nécessite une certaine énergie. En général, cette énergie ne représente qu'une faible fraction de l'énergie totale mise en œuvre.

L'énergie correspondante à la création de nouvelles interfaces peut s'exprimer selon l'équation de Young Laplace :

$$\Delta P_L = \sigma \left( \frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right) \quad \text{Eq. I.21}$$

Où

$\Delta P_L$  Différence de pression de Laplace (Pa)

$R_1$  et  $R_2$  Rayons de courbure principaux de la goutte (m)

## 2. Processus impliqués dans l'émulsification

Quelque soit le procédé utilisé pour élaborer une émulsion, les processus élémentaires d'émulsification comprennent au moins deux étapes : la formation de gouttes relativement grosses, incluant la formation initiale de films ou de cylindres fluides et leur rupture due à des instabilités de type Rayleigh-Taylor ou Kelvin-Helmholtz puis la fragmentation de ces gouttes en de plus petites [Canselier *et al.*, 2004].

La déformation de la phase dispersée conduit à la création d'une nouvelle interface. Les gouttelettes peuvent se déformer sous l'action des forces visqueuses ou d'inertie selon la nature du régime d'écoulement. Du point de vue hydrodynamique, l'émulsification peut être conduite en régime laminaire ou en régime turbulent [Walstra, 1993]. L'émulsification en régime laminaire fait appel à l'écoulement forcé à travers un capillaire. Cependant, le régime turbulent est le plus souvent mis à profit.

La présence d'un tensioactif est nécessaire pour fabriquer une émulsion. Ce dernier abaisse la tension interfaciale, ce qui conduit à une diminution de la pression de Laplace pour une même taille de gouttes. La présence du tensioactif est également nécessaire à la formation du film interfacial : il doit être transporté à l'interface où il s'adsorbe et forme une couche interfaciale. Le choix du tensioactif est primordial afin d'éviter la coalescence des gouttes. La vitesse de coalescence des gouttelettes de la phase dispersée dépend essentiellement de la nature et de la concentration du tensioactif [Dalmazzone, 2000].

Tous les processus que nous venons de passer en revue ont lieu simultanément et chaque processus influe le suivant. Ceci met en évidence la complexité du processus global d'émulsification. Les critères de choix du tensioactif sont décrits dans le paragraphe I. 2, nous présentons par la suite les mécanismes qui régissent la formation et la rupture des gouttes.

### 3. Mécanismes de formation de gouttes

#### 3.1. Formation du film

Le processus d'émulsification débute par la formation d'un film de la «future» phase continue autour de l'autre phase. Ce film doit exister pendant un court instant et est extrêmement instable en absence de tensioactif. De plus, à l'extrémité de ce film, l'interface est fortement courbée et les forces interfaciales ont tendance à la redresser.

La stabilité des films a été beaucoup étudiée dans le cas des mousses (interface liquide/air) [Lucassen, 1979; Walstra, 1993]. Ce phénomène a été peu étudié dans le cas des émulsions, mais quelques analogies peuvent être faites avec les mousses.

Le principal effet du tensioactif est de permettre l'existence d'un gradient de tension interfaciale qui entraîne une expansion ou une compression locale de l'interface. Les molécules de tensioactif diffusent alors à travers l'interface pour restaurer une tension interfaciale faible. La grandeur physique importante est ici l'élasticité de Gibbs ou module de dilatation de surface, lié au gradient de tension interfaciale  $E_f = \frac{d\sigma}{d(\ln A)}$ .

Ce module dépend de la nature du tensioactif, de la vitesse de transport vers l'interface, et du taux d'expansion ou de compression de l'interface.

Si le film est mince, la concentration en tensioactif est déterminante. Elle ne doit pas être trop faible sous peine d'épuisement rapide de sa présence dans le film [Canselier *et al.*, 2004]. L'élasticité de Gibbs du film ( $E_f$ ) peut s'écrire :

$$E_f = \frac{\frac{d\sigma}{d(\ln\Gamma)}}{1 + \frac{1}{2}h \left( \frac{dC}{d\Gamma} \right)} \quad \text{Eq. I.22}$$

Où

- $\Gamma$       Excès de surface du tensioactif ( $\text{mol.m}^{-2}$ )
- $h$         Epaisseur du film (m)
- $C$         Concentration en tensioactif ( $\text{mol.m}^{-3}$ )

En revanche, avec une quantité suffisante de tensioactif, la partie du film la plus mince ayant l'élasticité la plus élevée, présente une plus grande résistance à l'étirement, ce qui entraîne un mécanisme de stabilisation relativement fort [Walstra, 1993]. Par conséquent, quand la concentration est très faible, l'étirement du film entraîne une diminution de l'excès de surface

$\Gamma$  et  $E_f$  peut être très faible dans la partie la plus mince du film ; le film peut alors s'avérer très instable [Dalmazzone, 2000; Canselier *et al.*, 2004].

Cette réflexion sur la formation des films montre que les gradients de tension interfaciale sont nécessaires à la formation des émulsions. La formation des gouttelettes est facilitée par la formation de films à vitesse modérée. Il semble donc recommandé de commencer une mise en émulsion par une faible agitation [Dalmazzone, 2000].

### 3.2. Déformation d'une interface plane

Les principaux mécanismes connus amenant la rupture d'une interface plane sont la turbulence, les ondulations capillaires, les instabilités de Rayleigh-Taylor et de Kelvin Helmholtz.

Considérons deux phases initialement en contact par une interface plane. Ces deux phases ont des masses volumiques  $\rho_1$  et  $\rho_2$  ( $\rho_1 > \rho_2$ ), des viscosités  $\eta_1$  et  $\eta_2$ , et une tension interfaciale  $\sigma$  faible.

#### 3.2.1. Turbulence

En régime turbulent, des tourbillons ayant une vitesse  $u$  peuvent entraîner des pressions locales de l'ordre de  $\rho u^2$ . Des différences de pression de l'ordre de  $(\rho_1 - \rho_2)u^2$  de part et d'autre de l'interface peuvent surpasser la pression de Laplace  $\frac{2\sigma}{R_{\text{goutte}}}$  (d'autant plus que la tension interfaciale est plus faible). Si la taille du tourbillon est de l'ordre de deux fois le rayon de courbure, l'interface peut être divisée [Dalmazzone, 2000].

#### 3.2.2. Ondulations capillaires

Une perturbation de l'interface peut provoquer l'apparition de vagues ou ondulations liées aux forces interfaciales. La présence de tensioactif favorise l'amortissement de ces ondulations mais une valeur locale faible de  $\sigma$  peut augmenter l'amplitude de l'onde et amener la formation de gouttelettes [Canselier *et al.*, 2004].

Le problème du calcul des propriétés de ces ondes de surface a été résolu dans le cas des petites amplitudes [Lucassen-Reynders *et al.*, 1969]. Dans le cas d'ondes transversales monodimensionnelles, l'équation de Kelvin donne la relation entre la longueur d'onde

$\left(\lambda = \frac{2\pi}{k}\right)$  et la fréquence  $\left(\nu = \frac{\omega}{2\pi}\right)$  :

$$\omega^2 (\rho_1 + \rho_2) = g(\rho_1 - \rho_2)k + \sigma k^3 \quad \text{Eq. I.23}$$

Où

$k$  Nombre d'onde ( $\text{rad.m}^{-1}$ )

$\omega$  Fréquence angulaire ( $\text{rad.s}^{-1}$ )

Le premier terme à droite de l'équation est dû à la gravité et peut être négligé. Le second terme est lié aux forces interfaciales. Les ondes sont généralement amorties, mais si une source extérieure maintient une fréquence adéquate, l'amplitude peut augmenter jusqu'à destruction de l'interface. Les gouttelettes résultantes devraient alors avoir un diamètre de l'ordre de  $\frac{\lambda}{2}$  [Dalmazzone, 2000].

### 3.2.3. Instabilité de Rayleigh-Taylor

Ce type d'instabilité est observé quand l'interface est accélérée perpendiculairement à son plan et dirigée de la phase légère vers la phase lourde. L'accélération gravitaire doit être prise en compte (Figure I.11).

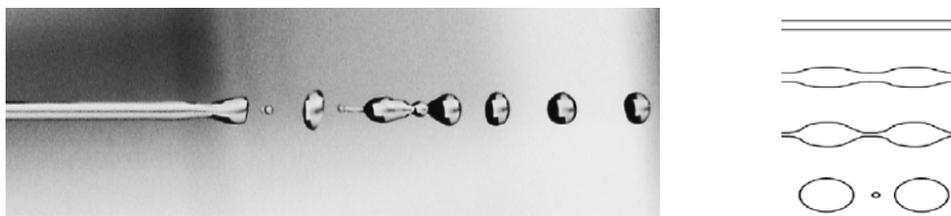


Figure I.11 : Instabilité de Rayleigh-Taylor

L'occurrence de ce type d'instabilité dans le processus d'émulsification a été plus particulièrement étudié par Gopal [Gopal, 1968]. Dans le cas de liquides parfaits et de  $\sigma$  constante, l'interface est instable si  $k^2 < \frac{g(\rho_1 - \rho_2)}{\sigma}$ . Le maximum d'instabilité a lieu pour

une longueur d'onde optimale  $\lambda_{\text{opt}}$  donnée par :

$$k_{\text{opt}}^2 = \frac{g(\rho_1 - \rho_2)}{3\sigma} \quad \text{Eq. I.24}$$

Même pour des tensions interfaciales très basses, la longueur d'onde optimale ne permettrait que la formation de gouttes relativement grosses ce qui laisse planer un doute sur sa

contribution à l'émulsification.

### 3.2.4. Instabilité de Kelvin-Helmholtz

L'instabilité de Kelvin-Helmholtz est observée quand les deux phases se déplacent à des vitesses différentes  $u_1$  et  $u_2$  parallèlement à l'interface [Chandrasekhar, 1961]. Elle est sensible à la viscosité et aux gradients de tension interfaciale (Figure I.12).

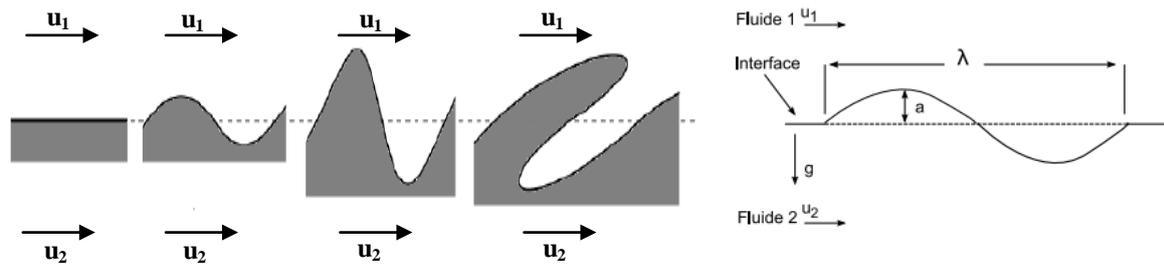


Figure I.12 : Instabilité de Kelvin-Helmholtz [Madani, 2010]

C'est ce qui provoque, par exemple, la formation de vagues par le vent à la surface de l'eau. L'analyse développée est valide pour les liquides parfaits et de tension interfaciale constante. Toute perturbation est favorisée si :

$$k > \frac{g (\rho_1^2 - \rho_2^2)}{\rho_1 \rho_2 (u_1 - u_2)^2} \quad \text{Eq. I.25}$$

et

$$(u_1 - u_2)^2 > \frac{2 (\rho_1 + \rho_2) (g \sigma (\rho_1 - \rho_2))^{1/2}}{\rho_1 \rho_2} \quad \text{Eq. I.26}$$

Le calcul montre que des perturbations de longueur d'onde quelconque sont favorisées pour des écarts de vitesses  $(u_1 - u_2)$  tout à fait raisonnables pour un processus d'émulsification. Il est cependant difficile de prévoir si ces perturbations peuvent conduire à la division des gouttelettes. La viscosité des liquides a tendance à améliorer ces effets, alors que les gradients de tension interfaciale les diminuent [Dalmazzone, 2000].

Il est particulièrement difficile de prédire quel mécanisme sera principalement responsable de la formation des gouttes. Il est très probable qu'il s'agisse le plus souvent d'une combinaison plus ou moins complexe de tous les mécanismes que nous venons de décrire.

### 3.3. Déformation d'un filet cylindrique

Des filets cylindriques de la phase dispersée peuvent se former pendant l'émulsification soit

suite à la formation de « pointes » produites par des instabilités interfaciales, soit par injection d'un jet liquide dans la phase continue, soit encore par étirement d'une grosse goutte.

- La déformation subie par un cylindre infini de liquide de rayon  $\theta$  (Figure I.13) dans un autre liquide de volume infini ont été étudiées par Rayleigh [Chandrasekhar, 1961]. Seules les déformations axisymétriques de longueur d'onde  $\lambda > 2\pi\theta$  conduisent à la rupture en gouttes accompagnées de gouttelettes satellites.

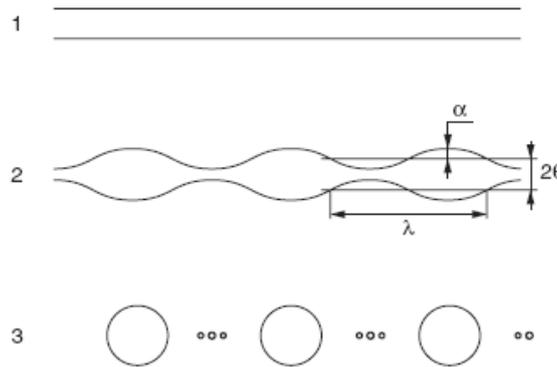


Figure I.13 : Instabilité d'un cylindre stationnaire [Dalmazzone, 2000]

L'amplitude  $\alpha$  de la déformation augmente avec le temps comme suit :

$$\alpha = \alpha_0 \exp(\beta t) \quad \text{Eq. I.27}$$

Une analyse de cette instabilité pour  $\sigma$  constante et en absence d'effets inertiels montre que :

$$\beta = \frac{\sigma}{2 \eta_c \theta} F(b,p) \quad \text{Eq. I.28}$$

Où  $F$  est une fonction de  $b = k \theta$  et  $p = \frac{\eta_d}{\eta_c}$ .

Le filet se casse dès que  $\alpha = \theta$ . Par conséquent, le temps de rupture est donné par :

$$\tau_{\text{rup}} = \frac{1}{\beta} \ln\left(\frac{\theta}{\alpha_0}\right) \quad \text{Eq. I.29}$$

Le rayon des gouttelettes résultantes est :

$$R_{\text{goutte}} = \theta \left( \frac{3\pi}{2 b_{\text{opt}}} \right)^{1/3} \quad \text{Eq. I.30}$$

Cette théorie a été vérifiée par Rumscheidt et Mason qui ont constaté l'apparition de gouttelettes satellites entre les grosses gouttes pour  $p = 0,01$  à  $10$  et des viscosités supérieures à  $1 \text{ Pa}\cdot\text{s}$  [Rumscheidt *et al.*, 1962].

Le raisonnement précédent, où les effets inertiels sont négligés est valable pour des  $Re \ll 1$ .

Si  $Re \gg 1$ , les effets visqueux peuvent être négligés et le rayon des gouttes résultantes est égal à  $1,9 \theta$ .

- Le cas du jet issu de restriction n'est pas fondamentalement différent de celui du cylindre stationnaire sauf si sa vitesse  $u$  est très faible ou très grande.

A très faible vitesse, les gouttes se détachent directement de l'orifice. Lorsque la vitesse augmente, la taille des gouttes diminue et à une certaine vitesse critique (de l'ordre de

$\left(\frac{\sigma}{\rho_d \theta_0}\right)^{1/2}$  avec  $\theta_0$  le rayon de l'orifice), un jet de liquide se forme avant de se diviser en gouttelettes et la taille des gouttes est approximativement celle prédite pour les cylindres stationnaires.

Pour de très grandes vitesses, le jet devient turbulent. Le nombre de Reynolds est défini par

$Re = \frac{2 \theta_0 u \rho_d}{\eta_d}$ , le régime turbulent se situe entre 8000 et 10000. Le rayon du jet augmente

au fur et à mesure que ce dernier s'éloigne de l'orifice. Les tourbillons à l'intérieur du jet entraînent la rupture et la résistance visqueuse de la phase continue l'empêche. La distribution de taille des gouttes peut être très étendue ; on peut ainsi calculer un diamètre moyen dépendant des viscosités, des masses volumiques des deux phases ainsi que de la vitesse du jet [Davies, 1972] :

$$d_{\text{moy}} = 3100 \left(\frac{\eta_d}{\rho_d}\right)^{1/4} \left(\frac{\eta_c}{\rho_c}\right)^{3/4} u^{-1} \quad \text{Eq. I.31}$$

- Concernant le cas du filet, si ce dernier est issu d'une grosse goutte (subit un écoulement axisymétrique élongationnel), les gouttelettes résultantes seront d'autant plus petites que l'étirement sera important.

La rupture de ce filet en gouttes est conditionnée par le nombre capillaire  $Ca$  défini comme le rapport des forces visqueuses sur les forces de surface :

$$Ca = \frac{G \eta_c R_{\text{goutte}}}{\sigma} \quad \text{Eq. I.32}$$

Où  $G$  est le gradient de vitesse ( $\text{m.s}^{-1}$ )

Si  $Ca$  est suffisamment grand, la rupture est assurée par les forces visqueuses.

Si l'on suppose que l'on part d'un cylindre non déformé de rayon  $\theta_0$ , l'étirement du filet suit :

$$\theta = \theta_0 \exp\left(-\frac{G t}{2}\right) \quad \text{Eq. I.33}$$

La théorie est relativement compliquée. On peut retenir que pour  $p$  voisin de 1, le temps de rupture est d'environ  $\frac{3}{G}$  et qu'il augmente avec  $p$ .

#### 4. Mécanismes de rupture de gouttes

Les premiers travaux traitant l'effet des différents modèles d'écoulement sur la déformation et la rupture des gouttes ont été réalisés par Hinze [Hinze, 1955]. Face à la diversité des situations d'écoulement entraînant la déformation et la rupture de gouttes, Hinze a cherché à systématiser les différents modèles de rupture de gouttes, en mettant en relation la nature du forçage (pression, contrainte visqueuse), le type d'écoulement (parallèle, rotationnel, couette, irrégulier) et la déformation résultante [Galinat, 2005].

Nous nous intéressons ici à présenter la rupture de gouttelettes dans différents régimes d'écoulement (laminaire et turbulent).

##### 4.1. Ecoulement laminaire

Une gouttelette se casse en écoulement laminaire si son nombre capillaire est supérieur à une valeur critique  $Ca_{crit}$ . Ceci revient à dire qu'il existe un rayon critique  $R_{goutte,crit}$ , au-delà duquel la gouttelette se brise. Ce nombre capillaire critique dépend principalement du type d'écoulement (cisaillement simple, hyperbolique plan,...) et du rapport de viscosité  $p = \frac{\eta_d}{\eta_c}$

(Figure I.14).

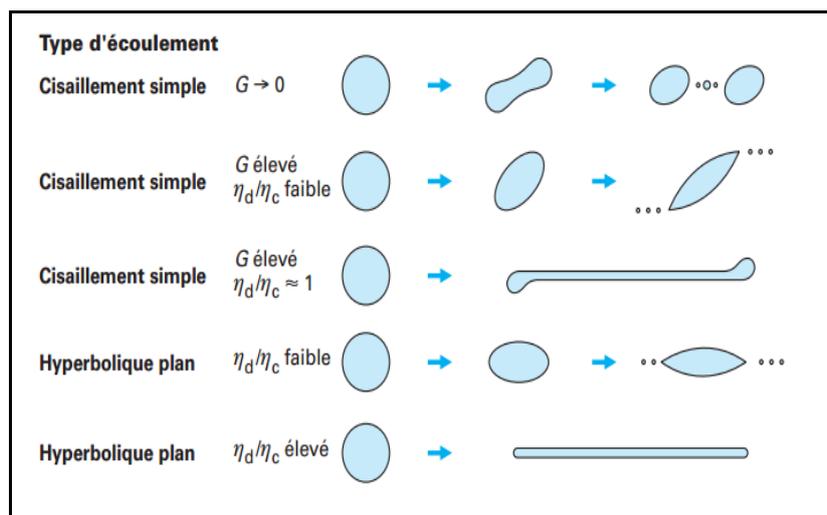


Figure I.14 : Rupture de gouttes dans différentes conditions d'écoulement [Canselier *et al.*, 2004]

### 4.1.1. Cisaillement simple

L'analyse de Taylor décrit la déformation de la goutte dans le cas d'un écoulement en cisaillement simple comme suit [Taylor, 1934] :

$$D = \frac{L - B}{L + B} = Ca \frac{19 p + 16}{16 p + 16} \quad \text{Eq. I.34}$$

L est la dimension la plus grande de la goutte et B la dimension la plus petite (Figure I.15).

Une goutte se casse lorsque  $D > 0,5$ , ce qui correspond à une extension de la goutte d'environ deux fois son diamètre initial.

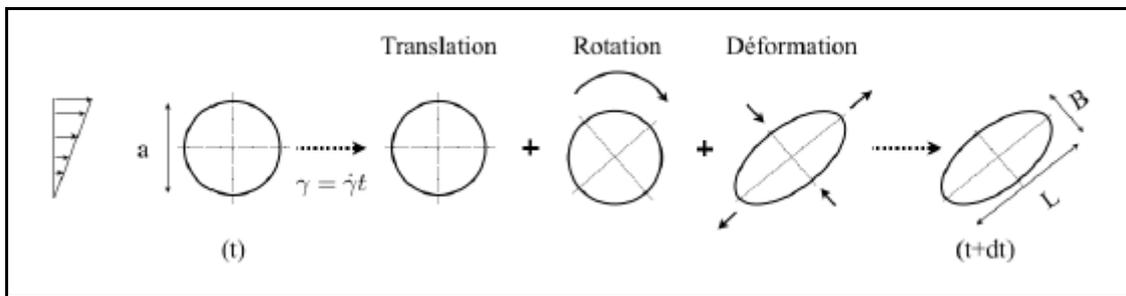


Figure I.15 : Déformation d'une goutte dans le cas d'un écoulement de cisaillement simple [Loux, 2011]

Cox a complété cette étude et propose une évolution de la déformation en fonction du temps [Cox, 1969] :

$$D(t) \approx D \left( 1 - \exp\left(-\frac{\sigma t}{R_{\text{goutte}} \eta_d}\right) \right) \quad \text{Eq. I.35}$$

et la déformation finale est :

$$D = \frac{5(19 p + 16)}{4(1 + p) \left( (19 p)^2 + \left(\frac{20}{Ca}\right)^2 \right)^{1/2}} \quad \text{Eq. I.36}$$

Lorsque  $p$  tend vers 0,  $D$  tend vers l'infini comme le prédit la théorie de Taylor, et pour  $p$  tendant vers l'infini,  $D$  tend vers 0. Les gouttes très visqueuses se déforment donc très difficilement.

Les principales conclusions concernant la rupture dans un écoulement de cisaillement simple sont résumées dans la Figure I.16. La courbe de Grace montre que, en cisaillement simple, il n'est plus possible de rompre les gouttes lorsque  $p = \frac{\eta_d}{\eta_c} > 4$ . Cela est en revanche possible

dans les autres régimes (hyperbolique plan et extensionnel).

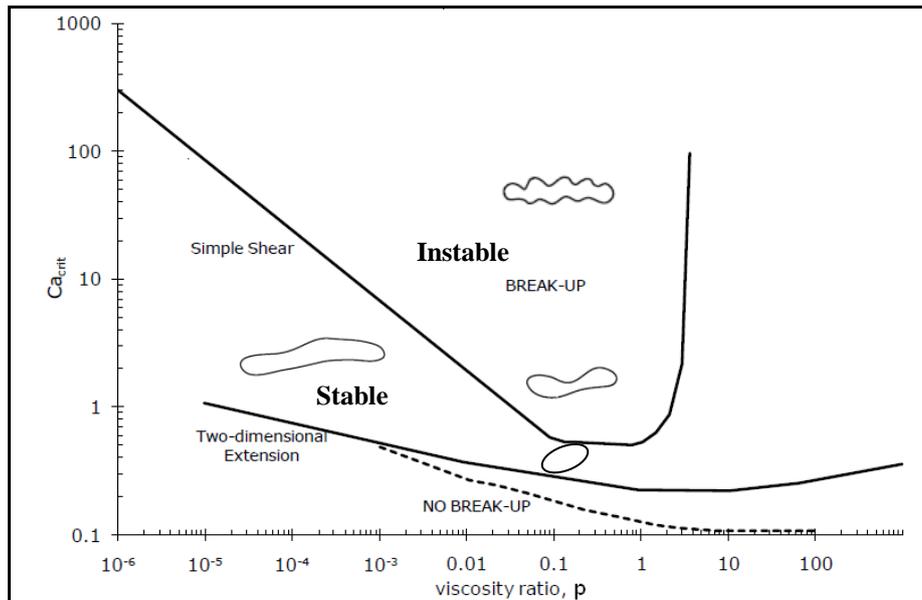


Figure I.16 : Rupture des gouttes en écoulement de cisaillement simple [Grace, 1982; Janssen *et al.*, 1994]

### 4.1.2. Écoulement élongationnel

Les effets de cet écoulement ont été étudiés par Grace. Contrairement à la rupture sous cisaillement simple, la rupture en écoulement élongationnel (Figure I.17) est plus efficace pour des rapports de viscosité  $p$  allant de 0,01 à 100 [Grace, 1982]. Le principe de l'écoulement élongationnel sera présenté en détails dans le paragraphe III.

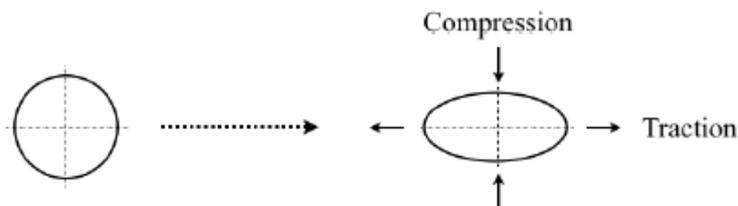


Figure I.17 : Déformation d'une goutte dans le cas d'un écoulement élongationnel

### 4.1.3. Écoulement de Poiseuille

Un écoulement de Poiseuille dans un tube est caractérisé par un profil de vitesse parabolique (Figure I.18).

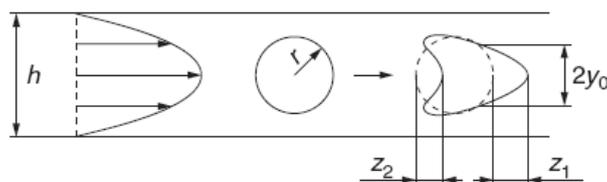


Figure I.18 : Déformation d'une gouttelette en écoulement de Poiseuille [Dalmazzone, 2000]

La déformation d'une goutte dans un écoulement de Poiseuille entre deux plaques parallèles a été étudiée par Kiefer qui donne une expression de la déformation finale en négligeant les forces visqueuses [Kiefer, 1977] :

$$\frac{z_1 + z_2}{2 R_{\text{goutte}}} \approx \left( \frac{y_0}{R_{\text{goutte}}} \right)^2 \rho_c u^2 \left( \frac{R_{\text{goutte}}}{h} \right)^4 \left( \frac{R_{\text{goutte}}}{\sigma} \right) \quad \text{Eq. I.37}$$

En première approximation, la rupture de la goutte a lieu si :

$$\frac{\rho_c u^2 R_{\text{goutte}}^5}{h^4 \sigma} > 2 \quad \text{Eq. I.38}$$

Où  $u$  est la vitesse moyenne du liquide ( $\text{m.s}^{-1}$ ). Comme  $2 R_{\text{goutte}} < h$ , la relation précédente devient :

$$\frac{\rho_c u^2 h}{\sigma} > 64 \quad \text{Eq. I.39}$$

Cette théorie s'applique surtout pour des valeurs de  $p$  élevées, de faibles viscosités de la phase continue et des  $h$  très petites.

Ces études ont été réalisées en considérant des liquides newtoniens. Dans le cas des liquides viscoélastiques, le problème devient plus compliqué et il faut prendre en compte le temps caractéristique de relaxation [Mason *et al.*, 1996; Dalmazzone, 2000].

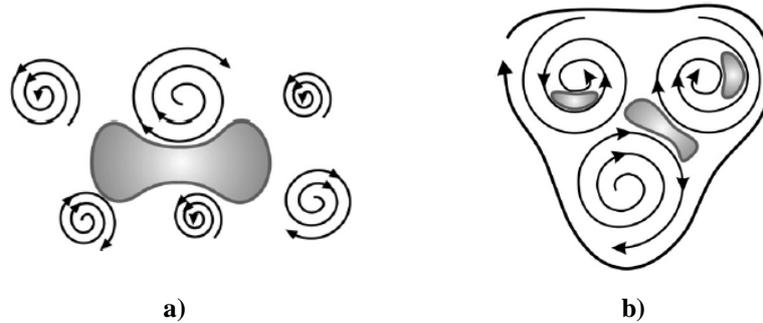
## 4.2. Écoulement turbulent

L'écoulement laminaire ne permet pas de casser des gouttelettes dispersées dans l'eau ou dans un autre liquide de faible viscosité. Les conditions d'écoulement doivent alors être hautement turbulentes, entraînant la plus part du temps une prédominance des forces inertielles [Dimotakis, 2005].

Les grands tourbillons en écoulement turbulent, dont la taille est de l'ordre de grandeur du diamètre du tube par exemple, ont un gradient de vitesse  $\Delta u$  faible et transfèrent leur énergie cinétique aux plus petits tourbillons. Il existe donc un spectre de tailles de tourbillons. Les plus petits tourbillons voient leur énergie cinétique dissipée en chaleur.

Selon Kolmogoroff, deux types de régime turbulent existent [Vankova *et al.*, 2007; Hakansson *et al.*, 2009] :

- Régime turbulent inertiel (TI) où la taille de gouttes est supérieure à la taille du plus petit tourbillon : les gouttes se déforment sous l'action des fluctuations de la pression hydrodynamique exercée par la phase continue sur la goutte (Figure I.19 a).
- Régime turbulent visqueux (TV) où la taille de goutte est inférieure à la taille du plus petit tourbillon : les gouttes se déforment sous l'action de la contrainte visqueuse dans et entre les tourbillons (Figure I.19 b).



**Figure I.19 : Représentation schématique des deux types de régimes de turbulence : a) Régime turbulent inertiel, b) Régime turbulent visqueux [Vankova *et al.*, 2007]**

Une goutte dans un régime turbulent peut se déformer sous l'action de la contrainte inertielle ou visqueuse exercée sur la surface de la goutte. La dominance de l'un des deux régimes (inertiel ou visqueux) dépend du ratio taille goutte / taille du plus petit tourbillon. La taille du plus petit tourbillon est donnée par la théorie de Kolmogoroff :

$$\lambda_0 = \varepsilon^{-1/4} \eta_c^{3/4} \rho_c^{-3/4} \quad \text{Eq. I.40}$$

Où

- $\lambda_0$  Taille du plus petit tourbillon (m)
- $\varepsilon$  Puissance dissipée par unité de masse de fluide ( $\text{J.kg}^{-1}.\text{s}^{-1}$ )
- $\eta_c$  Viscosité de la phase continue (Pa.s)
- $\rho_c$  Masse volumique de la phase continue ( $\text{kg.m}^{-3}$ )

La puissance dissipée par unité de masse dans une conduite peut être définie de manière simplifiée comme étant le rapport entre la puissance effective divisée par la masse de la conduite :

$$\varepsilon = \frac{4 Q}{\rho_c \pi D^2} \frac{\Delta P_f}{L} \quad \text{Eq. I.41}$$

Où

- $Q$  Débit total ( $\text{m}^3.\text{s}^{-1}$ )

$\Delta P_f$  Perte de charge dans la conduite (Pa)

D Diamètre de la conduite (m)

L Longueur de la conduite (m)

Pour un régime turbulent inertiel, et des gouttes de viscosité comparable à celle de l'eau, le diamètre stable maximal est déterminé en comparant les fluctuations de la pression hydrodynamique et de la pression capillaire (de Laplace).

$$d_{KH} = A_1 \varepsilon^{-2/5} \sigma^{3/5} \rho_c^{-3/5} \quad \text{Eq. I.42}$$

Où

$d_{KH}$  Diamètre maximal stable en régime turbulent inertiel (m)

$\sigma$  Tension interfaciale (N.m<sup>-1</sup>)

$A_1$  Constante de l'ordre de l'unité

Dans le cas d'un régime turbulent visqueux, la fragmentation de gouttes a lieu sous l'action de la contrainte visqueuse  $\tau_c$  dans les plus petits tourbillons, exprimée comme suit :

$$\tau_c \sim \eta_c \frac{\left( \frac{\eta_c \varepsilon}{\rho_c} \right)^{1/4}}{\lambda_0} \sim (\varepsilon \rho_c \eta_c)^{1/2} \quad \text{Eq. I.43}$$

Le diamètre maximal stable,  $d_{KV}$ , est donné par :

$$d_{KV} = A_2 \varepsilon^{-1/2} \rho_c^{-1/2} \eta_c^{-1/2} \sigma \quad \text{Eq. I.44}$$

avec  $A_2 \approx 4$

Ces relations ne sont valables que pour des gouttes de faible viscosité (proche de celle de l'eau). Elles ne prennent pas en compte  $\eta_d$ .

La théorie de Kolmogoroff a été développée plus tard pour des systèmes où  $\eta_d > \eta_c$ . Dans ce cas, l'expression du diamètre maximum stable (goutte newtonienne) devient en supposant  $\rho_c = \rho_d$  :

$$d_D = A_3 \times \left( 1 + A_4 \frac{\eta_d \varepsilon^{1/3} d_d^{1/3}}{\sigma} \right)^{3/5} \times \varepsilon^{-2/5} \sigma^{3/5} \rho_c^{-3/5} \quad \text{Eq. I.45}$$

avec  $A_3 \approx 1$  et  $A_4 \approx 0.35$

### Structures et échelles de la turbulence

Les tourbillons générés n'étant pas stables, ils échangent de la matière entre eux et leur taille suit une distribution continue. Pour simplifier l'étude, on considère la macroturbulence

constituée de tourbillons appelés aussi agrégats les plus gros de taille  $\Lambda$  et la microturbulence d'échelle  $\lambda$ , intermédiaire entre celle de la macroturbulence et celle des molécules. Ainsi, dans un écoulement turbulent classique,  $\Lambda$  est de l'ordre de mm au cm et  $\lambda$  est de l'ordre de quelques dizaines à quelques centaines de  $\mu\text{m}$ .

Les échelles caractéristiques ainsi définies sont évaluées à partir de mesures de vitesse instantanée dans l'écoulement.

Une autre approche de la turbulence est celle qui consiste à s'intéresser non plus directement aux composantes fluctuantes de vitesse mais à l'énergie cinétique correspondante. Elle permet également de définir des échelles caractéristiques de la turbulence. Si l'hypothèse de la turbulence isotrope est respectée, l'énergie cinétique turbulente transportée en moyenne par unité de volume du fluide est :

$$e_c = \frac{\rho_c}{2} (\overline{u_x^2} + \overline{u_y^2} + \overline{u_z^2}) = \frac{3}{2} \rho_c u_{\text{moy}}^2 \quad \text{Eq. I.46}$$

Où

$\overline{u_x}$ ,  $\overline{u_y}$  et  $\overline{u_z}$  Vitesses moyennes selon les directions x, y et z de l'écoulement ( $\text{m.s}^{-1}$ )

Assez loin de la paroi, on peut généralement supposer la turbulence isotrope c'est-à-dire que les composantes fluctuantes ont le même comportement moyen dans les trois directions. Il est possible d'écrire pour les moyennes quadratiques :

$$\overline{u_x^2} = \overline{u_y^2} = \overline{u_z^2} = u_{\text{moy}}^2 \quad \text{Eq. I.47}$$

La vitesse  $u_{\text{moy}}$  est ainsi appelée vitesse quadratique moyenne de fluctuation turbulente.

Il est possible de définir un nombre de Reynolds turbulent, noté  $Re_t$ . Chaque échelle de tourbillon correspond à un nombre de Reynolds qui précise le comportement (inertiel ou visqueux) de ce dernier. Ce nombre est défini comme suit dans le cas de la microéchelle de turbulence :

$$Re_t = \left( \frac{l_K \varepsilon_v}{(e_c / \rho_c)^{3/2}} \right)^{4/3} \quad \text{Eq. I.48}$$

Où

$l_K$  Longueur de Kolmogorff (m)

$\varepsilon_v$  Puissance dissipée par unité de volume ( $\text{J.m}^{-3}.\text{s}^{-1}$ ) ( $= \rho_c \varepsilon$ )

Si  $Re_t > 12,4$  ; il s'agit d'un régime turbulent inertiel.

Si  $1 \leq Re_t \leq 12,4$  ; c'est le régime turbulent visqueux qui domine.

A priori, la puissance  $\varepsilon_v$  est fonction de  $\eta_c$ ,  $u_{moy}$  et  $\lambda$ , échelle de la microturbulence. Taylor propose la relation suivante :

$$\varepsilon_v = \frac{15 \eta_c u_{moy}^2}{\lambda^2} \quad \text{Eq. I.49}$$

Il apparaît que cette puissance est d'autant plus grande que les tourbillons sont plus petits. On constate que le seul lien qui existe entre la micro et la macroturbulence est la quantité d'énergie cinétique que cède la première à la seconde. Ce mécanisme de transport, purement inertiel, ne dépend alors plus de la viscosité, ce qui permet d'écrire :

$$\varepsilon_v \approx \frac{\rho_c u_{moy}^3}{\Lambda^3} \quad \text{Eq. I.50}$$

Brodkey propose expérimentalement une relation qui relie  $\Lambda$  et  $\lambda$  [Brodkey, 1975] :

$$\Lambda \cong \frac{L}{4} = \frac{1,1 u_{moy} \lambda^2}{10\nu} \quad \text{Eq. I.51}$$

$$\lambda = \left( \frac{15 \rho_c \nu u_{moy}^2}{\varepsilon_v} \right)^{1/2} \quad \text{Eq. I.52}$$

Où

L Une grandeur caractéristique ayant la dimension d'une longueur (diamètre d'une conduite par exemple...) (m)

$\nu$  Viscosité cinématique de la phase continue ( $m^2.s^{-1}$ )

En combinant ces relations, on retrouve :

$$\varepsilon_v = (6,5 \pm 2) \frac{\rho_c u_{moy}^2}{L} \quad \text{Eq. I.53}$$

Finalement, nous pouvons définir des temps caractéristiques de la macro ( $t_c$ ) et microturbulence ( $t_\lambda$ ) de Taylor :

$$t_c = \frac{L}{u} \quad t_\lambda = \frac{\lambda^2}{10\nu} \quad \text{Eqs. I.54}$$

L'analyse dimensionnelle Kolmogoroff définit des échelles de longueur  $l_K$ , de vitesse  $u_K$  et de temps  $t_K$ .  $l_K$  n'est que la taille du plus petit tourbillon,  $u_K$  est la vitesse à laquelle se déplacent les tourbillons et  $t_K$  est leur durée de vie.

$$I_K = \left( \frac{\rho_c v^3}{\varepsilon_v} \right)^{1/4} \quad u_K = \left( \frac{v \varepsilon_v}{\rho_c} \right)^{1/4} \quad t_K = \left( \frac{\eta_c}{\varepsilon_v} \right)^{1/2} \quad \text{Eqs. I.55}$$

Kolmogoroff définit aussi une intensité de turbulence comme suit :

$$I = \frac{\sqrt{\overline{u_x^2} + \overline{u_y^2} + \overline{u_z^2}}}{\bar{u}} \quad \text{Eq. I.56}$$

avec  $\bar{u}$  la vitesse moyenne de l'écoulement du fluide ( $\text{m.s}^{-1}$ ).

Pour une turbulence isotrope, l'intensité peut s'écrire sous une forme simplifiée :

$$I = \frac{u_{\text{moy}}}{\bar{u}} \quad \text{Eq. I.57}$$

$u_{\text{moy}}$  est exprimée selon :

$$u_{\text{moy}} = \left( \frac{\varepsilon_v L}{6,6 \rho_c} \right)^{1/3} \quad \text{Eq. I.58}$$

En effet, l'intensité de turbulence n'est autre que le rapport entre l'énergie cinétique turbulente transportée en moyenne par unité de masse du fluide, en respectant l'hypothèse d'une turbulence isotrope, et la vitesse moyenne  $\bar{u}$ .

### 4.3. Cavitation

Ce phénomène intervient principalement dans les techniques d'émulsification par ultrason [Gogate *et al.*, 2001]. Il est lié à la formation soudaine de cavités, qui disparaissent aussitôt, comme par exemple des bulles de vapeur ou de gaz dans un liquide.

La perturbation subie par le milieu induit en un point une alternance de compressions et dépressions. Les bulles implosant près d'une interface (solide-liquide ou liquide-liquide), se déforment et génèrent un jet dont l'impact induit des effets mécaniques : érosion de la surface, cassure de l'interface, augmentation des transferts par mélange du liquide près de l'interface. Des effets thermiques résultent aussi de la compression quasi adiabatique des bulles lors de leur implosion : pression et température dans la bulle atteignent des valeurs très élevées qui engendrent la rupture de liaisons moléculaires.

Dans les systèmes ultrasonores, la cavitation est considérée comme le mécanisme essentiel de dissipation de la puissance, responsable par conséquent de la rupture des gouttelettes.

### III. Écoulement élongationnel

Grace a montré que l'écoulement élongationnel est plus efficace que le cisaillement pour les mélanges dispersifs et plus spécifiquement pour des rapports de viscosité supérieur à 4 [Grace, 1982]. Cet écoulement est généralement caractérisé par un flux convergent/divergent. Le flux convergent correspond au passage de la matière d'une grande section vers une plus petite section et le flux divergent correspond au passage de la matière d'une petite section vers une plus grande section (Figure I.20).

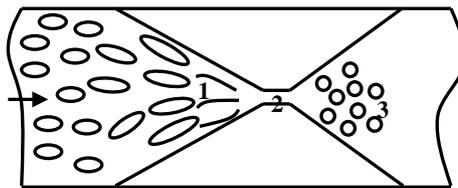


Figure I.20 : Représentation schématique du mélangeur : → introduction de la matière ; 1 : zone de compression ; 2 : orifice ; 3 : zone de diffusion

Un mélangeur à écoulement élongationnel présente les avantages suivants [Tokihisa *et al.*, 2006] :

- Plus efficace en termes d'énergie que les mélangeurs à cisaillement
- N'est pas limité par le ratio de viscosité
- Génère une bonne dispersion et distribution (Figure I.21)
- L'augmentation de température en écoulement élongationnel est faible
- Pour générer la même déformation en cisaillement, il faut une énergie plus importante qu'en élongation.

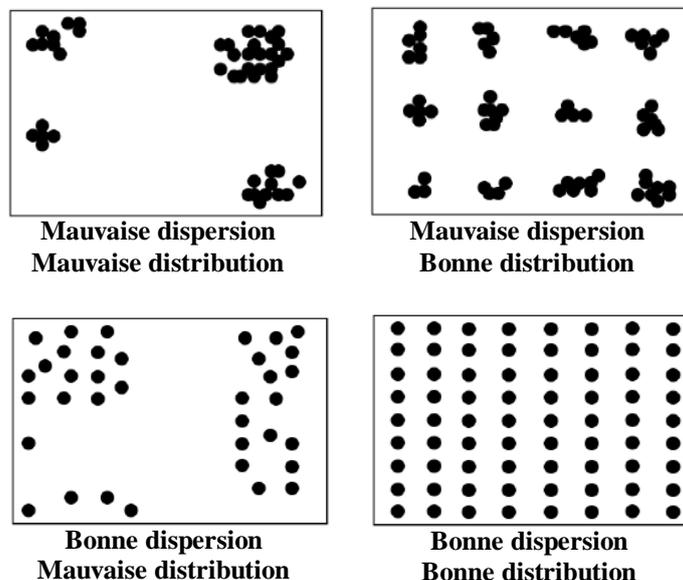


Figure I.21 : Mécanismes de mélange

Les premiers travaux utilisant des mélangeurs à écoulement élongationnel datent des années 1980. Suzaka a développé un mélangeur pour étudier des mélanges de polymères ou de polymère - charge ainsi que pour la production de matériaux fibreux à grande ténacité à partir de polymères thermoplastiques à l'état fondu ou de solutions de polymères [Suzaka, 1982]. Ce type de mélange est généralement fait dans des extrudeuses mono ou bives. Cependant, ces procédés ne présentent pas des résultats satisfaisants quand il s'agit de mélanger des composés ayant des masses molaires et des viscosités très différentes. Le mélangeur de Suzaka se présente comme une alternative permettant de s'affranchir de ces problèmes.

Ce mélangeur est composé d'une ou plusieurs buses de mélange montées en série ou en parallèle. Chaque buse comprend un orifice, une zone de compression en amont et une zone de diffusion en aval comme indiqué dans la Figure I.20. Au passage dans la zone de compression, les composés à mélanger subissent une élongation due au rétrécissement de section puis ils sont étirés dans l'orifice pour se retrouver finalement dans la zone de diffusion. Ainsi, les deux composés sont mélangés de façon homogène.

Suzaka a défini un rapport minimal entre la section transversale d'ouverture de la zone de compression ou de diffusion et la surface de l'orifice de 10:1, la surface de l'orifice ne dépassant pas 10 mm<sup>2</sup>.

Il a aussi montré que l'opération de mélange est plus efficace lorsque plusieurs éléments de mélange sont associés en série. Toutefois, comme la perte de charge augmente en associant ces mélangeurs en série ce qui limite le nombre de convergents/divergents, il est préférable de se limiter à un nombre de buse de mélange d'un maximum de 5.

Ce mélangeur a été testé sur des mélanges de PP/EPR (polypropylène/éthylène, propylène rubber) et polyéthylène haute densité/copolymère éthylène - butène. Les résultats étaient satisfaisants mais par manque de connaissance pour optimiser le fonctionnement du mélangeur (limité à certains types de mélanges), il n'a pas été réutilisé.

Le deuxième mélangeur a été développé par Nguyen et Utracki en 1995. Ce mélangeur est une version plus développée que celui de Suzaka. Il a été utilisé pour des mélanges de polymères ayant des viscosités différentes et spécialement pour une phase minoritaire fortement visqueuse [Nguyen *et al.*, 1995].

Le dispositif a été conçu de manière à enchaîner, en série, des zones convergentes/divergentes. L'écoulement fait donc intervenir une forte composante élongationnelle (Figure I.22). Le même mélangeur a été repris par Bourry *et al.* [Bourry *et al.*, 1999].

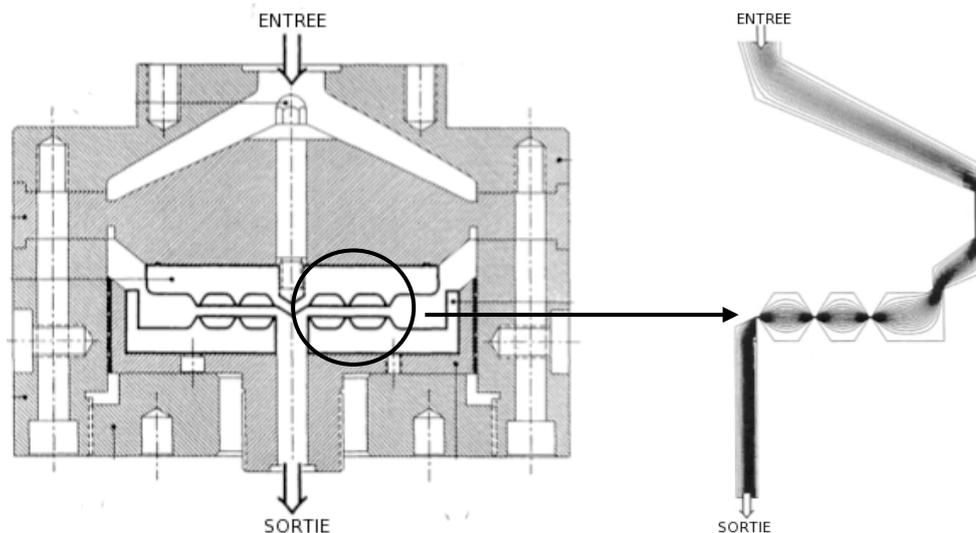


Figure I.22 : Mélangeur à flux élongationnel développé par Nguyen et Utracki [Nguyen *et al.*, 1995]

Des mélanges de Polyéthylène haute densité-polystyrène (PEHD/PS) avec PE en phase minoritaire ont été testés. De bons résultats ont été trouvés pour des rapports de viscosité de 1, par contre des difficultés de mélange avec une phase minoritaire visqueuse ont été observées. Bien que cet appareil présente des propriétés intéressantes au niveau des morphologies obtenues, il connaît tout de même ses limites dans un processus industriel car les pertes de charge induites par le nombre total de convergents/divergents sont additives. De plus, les mécanismes n'étant pas encore compris, l'optimisation de la géométrie et des conditions de procédé dépendent fortement du système à mélanger.

Néanmoins, les études expérimentales et numériques menées sur cette géométrie ont montré l'importance des écoulements créés à partir des zones convergentes sur les mélanges de polymères [Meller, 2000; Loux, 2011].

Tokihisa *et al.* ont réutilisé le mélangeur développé par Nguyen qu'ils ont couplé à une extrudeuse bivis. Ils ont montré que ce mélangeur permet d'avoir une bonne dispersion de particules d'argile dans une matrice PET (Polyéthylène téréphtalate) mais une dispersion moins efficace de l'argile dans du PE ou PS [Tokihisa *et al.*, 2006].

De son côté, le « Multipass Rheometer », développé par Mackley *et al.*, est composé de deux chambres reliées entre elles par un canal simple. De part et d'autre de la géométrie sont placés des pistons permettant de pousser la matière d'une chambre à l'autre. Ce procédé présente l'avantage de mesurer les contraintes. Des capteurs de pression ont également été installés afin de mesurer les chutes de pression [Mackley *et al.*, 1995]. Le dispositif est installé verticalement comme le montre la Figure I.23.

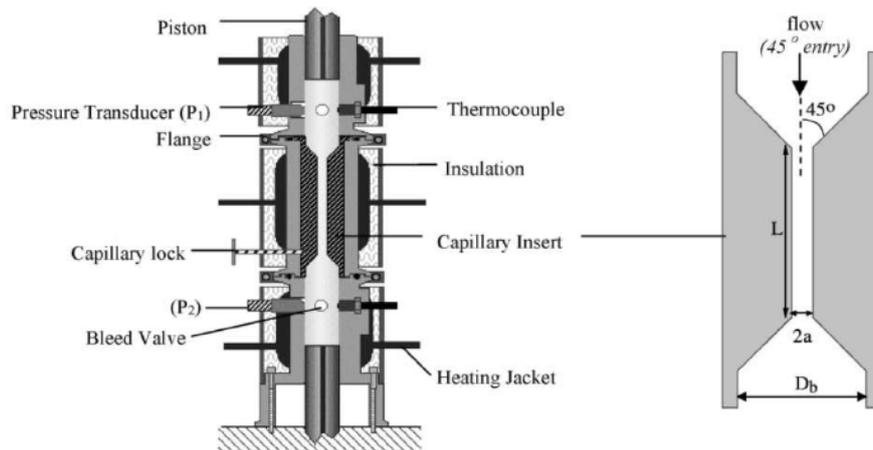


Figure I.23 : Principe du Multipass Rheometer [Mackley *et al.*, 1995]

Son a récemment développé un mélangeur permettant d'enchaîner un nombre illimité de passages à travers des zones convergentes/divergentes [Son, 2009]. Le concept de ce mélangeur découle du « Multipass Rheometer » [Mackley *et al.*, 1995]. Le mélangeur est composé de deux chambres placées verticalement et reliées entre elles par un canal. Dans chaque chambre, un piston permet de pousser la matière (Figure I.24).

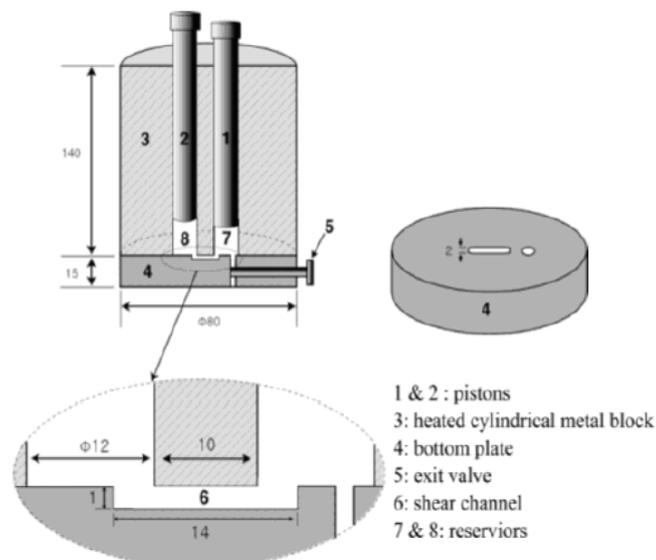


Figure I.24 : Schéma du mélangeur développé par Son [Son, 2009]

Khayat *et al.* se sont intéressés à modéliser l'influence des écoulements de cisaillement et d'élongation pour des fluides newtoniens et viscoélastiques ayant subi un certain nombre de convergents/divergents [Khayat *et al.*, 2000]. La simulation numérique a été basée sur « Boundary-Element Method (BEM) » en partant des hypothèses suivantes :

- La déformation d'une goutte est étudiée dans un tube cylindrique
- La déformation d'une goutte est confinée selon l'axe du canal
- Les effets de la gravité et des forces extérieures sur la goutte sont négligés

- Les nombres de Reynolds sont faibles

Le modèle a pris en compte l'influence de différents paramètres (géométrie et composition) :

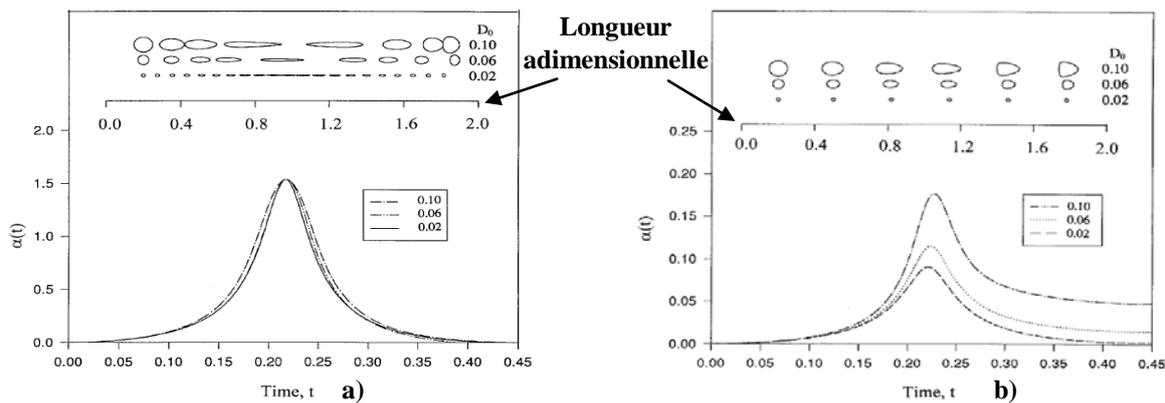
- Taille de la goutte en comparaison avec celle du canal
- Rapport de viscosité  $p$  entre les deux phases
- Position initiale de la goutte par rapport à l'axe du canal
- Tension interfaciale

Nous reportons ici uniquement les résultats concernant l'influence de la taille de la goutte et de sa position initiale. On note  $D_0$  le diamètre initial de la goutte (diamètre adimensionné par rapport à une longueur de référence  $L$  représentant la moitié de la longueur du canal). La longueur adimensionnelle du canal est prise égale à 2. Il est donc possible de définir une déformation relative de la goutte,  $\alpha(t)$ , considérée comme le changement relatif du périmètre de la goutte à un instant  $t$  ( $P(t)$ ) :

$$\alpha(t) = \frac{P(t) - P_0}{P_0} \quad \text{Eq. I.59}$$

Où  $P_0$  est le périmètre de la goutte à  $t = 0$ .

Deux valeurs de  $p = \frac{\eta_d}{\eta_c}$  ont été étudiées, 2 et 10. Les résultats sont représentés dans les figures suivantes :



**Figure I.25 : a) Influence de la position initiale de la goutte pour  $0,02 < D_0 < 1$  et  $p = 2$ , b) Influence de la position initiale de la goutte pour  $0,02 < D_0 < 1$  et  $p = 10$  [Khayat *et al.*, 2000]**

Les résultats montrent que pour de faibles rapports de viscosité, la déformation des gouttes est indépendante de la taille de la goutte. Typiquement, la déformation atteint son maximum au centre du canal puis la goutte retrouve sa forme initiale en sortie. La déformation est principalement due à l'élongation, le cisaillement est négligé. Même pour les gouttes les plus

grandes, la faible viscosité de la goutte lui permet de s'étirer suffisamment.

Par contre, pour des  $p$  élevés (Figure I.25 b), la déformation devient plus difficile et la goutte se comporte comme un solide. Contrairement au cas précédent, les gouttes de  $p$  élevé ne retrouvent pas leur forme initiale en sortie. Ceci est d'autant plus marqué lorsque la taille de la goutte augmente. Les gouttes plus visqueuses s'étirent moins. Les gouttes les plus grosses subissent plus de déformation et tendent à perdre leur forme initiale. Ceci peut s'expliquer par une prédominance du cisaillement en sortie du canal.

Il reste que les équipements présentés ci-dessus comportent un certain nombre d'inconvénients, en particulier une diminution de l'efficacité du mélange par rapport à des mélangeurs à plus grande échelle, la difficulté de contrôler la concentration des composants volatils ainsi que la difficulté d'effectuer des prélèvements au cours du processus [Loux, 2011].

Afin de répondre à ce besoin, un prototype basé sur la géométrie du « Multipass Rheometer » [Mackley *et al.*, 1995] a été conçu au LIPHT [Muller *et al.*, 2007]. Cet instrument appelé mélangeur/réacteur à écoulement élongationnel (RMX<sup>®</sup>) est un mélangeur statique présentant des caractéristiques particulièrement intéressantes que l'on présentera dans le Chapitre II.

Les essais effectués à l'aide de cet outil sur des mélanges de polymères ont donné des résultats satisfaisants en termes de dispersion et de distribution. Au vu de ces résultats et de la géométrie du RMX<sup>®</sup>, une deuxième application s'est présentée : disperser un monomère dans l'eau. D'où le sujet de ce travail.

## IV. Procédés d'émulsification

La préparation d'une émulsion requiert l'utilisation de méthodes d'homogénéisation permettant de fournir l'énergie nécessaire au système pour créer de nouvelles interfaces phase dispersée/phase continue et les stabiliser par les molécules de tensioactifs.

Dans une formulation classique, les deux phases continue et dispersée sont mélangées sous agitation classique. Ainsi, la macroémulsion formée est soumise à de fortes contraintes mécaniques pour diminuer la taille et la distribution en taille des gouttelettes jusqu'à atteindre une taille d'équilibre : cette étape est l'étape d'émulsification.

Cette taille à l'équilibre dépend à la fois de la nature et concentrations des différents constituants mais aussi de l'appareillage employé pour sa préparation.

Une façon de classer les procédés d'émulsification les plus courants selon les mécanismes qu'ils mettent en jeu consiste à distinguer les systèmes qui génèrent un cisaillement et ceux qui font appel au phénomène de cavitation [Canselier *et al.*, 2004].

Le premier groupe rassemble les mobiles spécifiques à l'émulsification (turbines, hélices...), les dispositifs à rotor-stator et les broyeurs colloïdaux. Les fortes zones de cisaillement sont développées soit dans l'écoulement lui-même, soit dans une zone confinée de l'appareil dans laquelle on force le liquide à passer. L'homogénéiseur haute pression peut être classé dans ce groupe avec la présence d'une composante élongationnelle de l'écoulement.

Le deuxième groupe comprend les techniques ultrasonores.

Nous allons nous limiter à détailler les procédés permettant de générer des miniémulsions.

Différentes techniques peuvent être utilisées pour la miniémulsification. On distingue :

- Les systèmes rotor-stator de type Ultraturrax
- L'ultrasonificateur
- L'homogénéiseur haute pression
- Les systèmes membranaires
- Les mélangeurs statiques

### 1. Rotor - stator

L'homogénéisation des dispersions doit permettre de conférer au produit fini la granulométrie et la stabilité requises. Au moyen d'outils à très fort taux de cisaillement, la taille des gouttes est ramenée à une valeur inférieure au micromètre [Canselier *et al.*, 2004]. Les appareils utilisés présentent comme caractéristique commune une géométrie complexe : il s'agit de forcer le liquide à passer dans une zone confinée où il subit de très forts gradients de vitesse.

Le système rotor-stator est le plus couramment utilisé [Canselier *et al.*, 2004; Canselier *et al.*, 2004]. Il est constitué d'un stator percé d'orifices ou de fentes plus ou moins fines et resserrées et d'un rotor tournant à grande vitesse. Le produit est aspiré dans la tête de travail, puis expulsé après avoir traversé les lames du rotor et du stator, où il subit de très forts cisaillements du fait du faible entrefer entre le rotor et le stator (de l'ordre du millimètre ou moins) et de la vitesse très élevée. Les fortes turbulences dans la fente de cisaillement divisent les gouttelettes jusqu'à atteindre la taille d'équilibre. La taille atteinte est directement dépendante de la géométrie du système rotor-stator ainsi que de la vitesse de rotation [Renouf, 2000].

Les fabricants de ces appareils proposent généralement des têtes interchangeables, de différentes géométries permettant de s'adapter au produit à émulsionner (Figure I.26) [Canselier *et al.*, 2004].



**Figure I.26 : Principe de fonctionnement et différentes géométries de rotor-stator**

Il a été montré que la vitesse d'agitation pouvait, dans certains cas, déterminer laquelle des deux phases serait continue ou dispersée. Cependant, le rapport de viscosité entre les phases continue et dispersée est un facteur qui semble être plus influençant [Canselier *et al.*, 2004]. Le rapport volumique des phases joue également un rôle important : il existe une valeur limite de la fraction volumique de la phase dispersée au-delà de laquelle une émulsion H/E s'inverse au cours de l'émulsification.

Les systèmes rotor-stator restent les procédés d'homogénéisation les moins efficaces comparés aux systèmes ultrasonores et à l'homogénéiseur haute pression.

## 2. Ultrasonification

Les ultrasons de puissance sont des ondes sonores dont les fréquences sont comprises entre 16 kHz et 1 MHz. Ils sont en général émis par une surface plane vibrant de façon sinusoïdale autour de sa position d'équilibre, à la fréquence  $f$  et avec une amplitude  $A$  (de l'ordre du  $\mu\text{m}$ ). On génère des ultrasons principalement de deux façons : de façon mécanique (sifflet), ou en transformant un signal électrique en vibration mécanique de même fréquence (transducteur). Cette énergie électrique est ensuite transmise à un transducteur piézo-électrique où elle est changée en vibrations mécaniques. Les vibrations sont intensifiées par une sonde, créant des ondes de compression dans le liquide. Pendant le cycle de compression, la distance moyenne entre les molécules diminue ce qui n'engendre que peu de changement macroscopique au niveau de la miniémulsion [Canselier *et al.*, 2004]. Lors d'un cycle de décompression (pression négative), la distance moyenne entre les molécules augmente. Cette action génère des millions de bulles microscopiques (cavités) qui se propagent pendant la phase de pression négative, et qui implosent violemment pendant la phase de pression positive (Figure I.27). Ce phénomène, appelé cavitation, produit une onde de choc au niveau de la pointe de la sonde. Cette onde de choc va « heurter » les gouttelettes de monomère avoisinantes et provoquer ainsi leur division [Quémener, 2005].

La taille d'équilibre dépend du temps d'ultrasonification. Elle n'est obtenue que pour un nombre important de cycles compression-décompression. Cette taille d'équilibre dépend aussi de la « rigidité » de l'interface phase dispersée/phase continue elle-même proportionnelle à la différence de viscosité des deux phases. Plus la miniémulsion est de viscosité moyenne importante, moins l'onde de choc va pouvoir se propager et plus la division des gouttelettes sera difficile [Quémener, 2005].

Toutefois, l'onde de choc n'opère que dans une zone très proche de la sonde et une agitation secondaire est nécessaire pour traiter des volumes plus importants.

Cette méthode d'émulsification reste limitée au traitement de faibles volumes : entre 250  $\mu\text{L}$  et 1L.

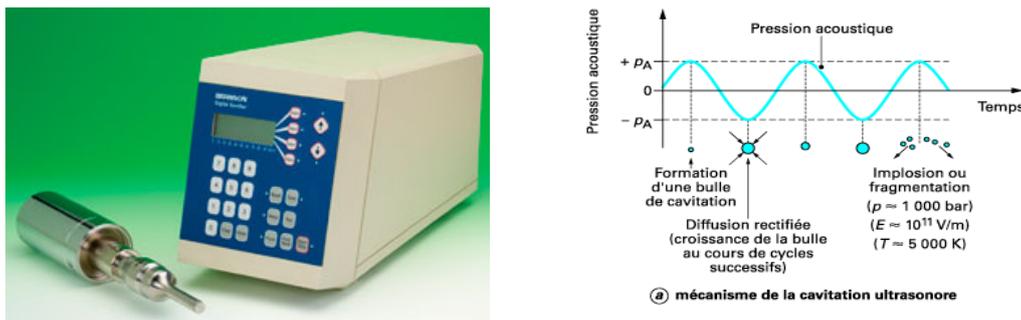
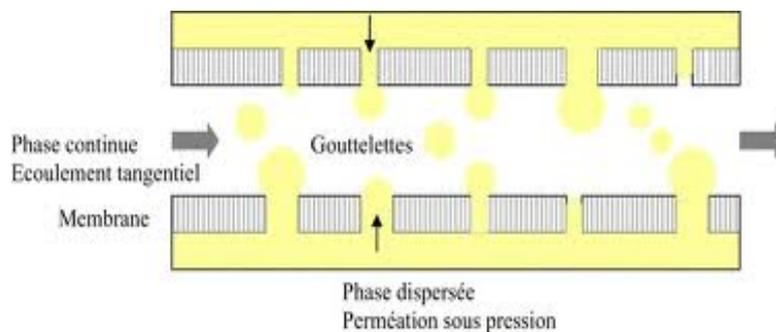


Figure I.27 : Untrasonificateur [Canselier *et al.*, 2004]

### 3. Systèmes membranaires

L'émulsification par membranes est un procédé nouveau pour l'obtention d'émulsions peu concentrées. Il s'agit d'une technique qui demande peu d'énergie et qui produit un faible cisaillement, donc bien adaptée aux produits sensibles au cisaillement [Canselier *et al.*, 2004]. Cette technique consiste à forcer la phase dispersée à passer dans la phase continue, qui contient le tensioactif, à travers une membrane de microfiltration ou d'ultrafiltration. Les gouttes ainsi formées se détachent de la surface de la membrane par l'écoulement de la phase continue. Ce mécanisme d'obtention de gouttes est complètement différent des procédés classiques (Figure I.28).

Une autre méthode consiste à faire passer à travers la membrane une émulsion grossière, de façon à réduire la taille des gouttes.



**Figure I.28 : Emulsification par membrane**

Le dispositif classique (courants croisés) fonctionnant en continu se compose d'une membrane de verre qui a la forme d'un cylindre inséré dans un tube métallique. Cette technologie a pris tout son essor depuis le développement d'une membrane à base de silice possédant des diamètres de pores faibles et réguliers et très résistante (Shirasu Porous Glass, ou SPG) [Kandori *et al.*, 1991; Yamazaki *et al.*, 2002]. La phase à disperser est injectée dans l'espace annulaire sous pression. La phase continue circule dans le cylindre ; afin d'augmenter la concentration en phase dispersée, un système de boucle de circulation peut être mis en place. Des tubes de céramique ou des feuilles de polymère sont aussi utilisés ; selon qu'elle est employée dans son état naturel, hydrophobe, ou qu'elle est rendue hydrophile par greffage, une membrane de PTFE peut servir respectivement à préparer des émulsions E/H ou H/E.

La taille et la distribution de taille des gouttes sont uniquement liées au diamètre et à la distribution des pores de la membrane : ainsi, plus les pores seront petits, plus l'émulsion sera fine (on peut descendre au-dessous de 1  $\mu\text{m}$ ).

#### 4. Homogénéiseur haute pression (HHP)

Pour les homogénéisateurs haute pression comme le Microfluidizer ou le Manton-Gaulin, la «macro-émulsion» passe dans un espace restreint et calibré sous haute pression [Asua, 2002]. Ce brusque changement de volume entraîne de nombreuses contraintes mécaniques provoquant la création de nouvelles interfaces phase dispersée - phase continue. Pour atteindre une taille souhaitée, il faut que les gouttelettes soient soumises plusieurs fois à ces contraintes en assurant une circulation en boucle du mélange dans l'homogénéisateur [Quémener, 2005].

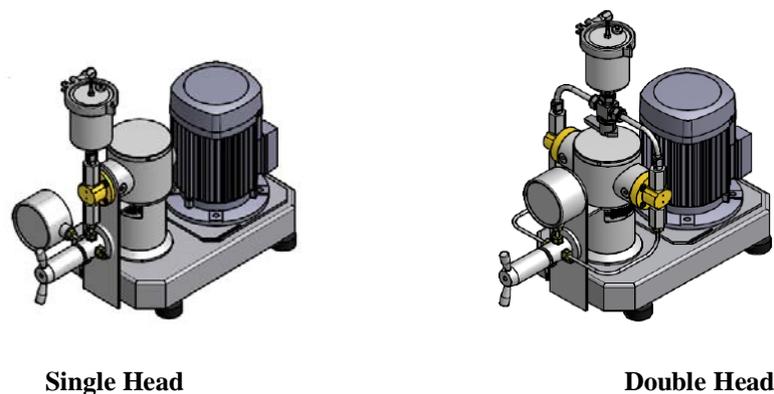


Figure I.29 : Homogénéiseur haute pression

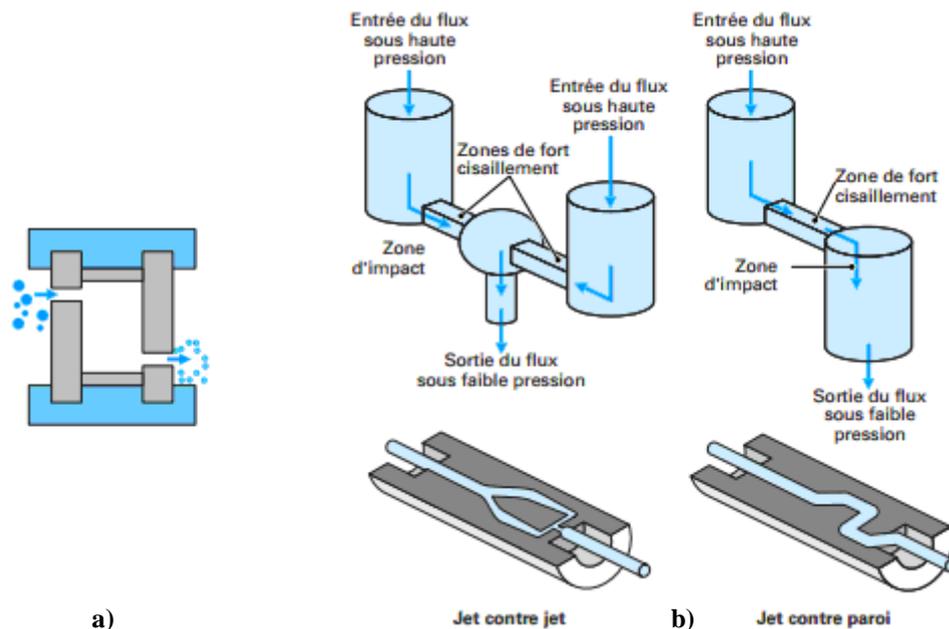


Figure I.30 : Homogénéiseur haute pression : a) Technologie «chambre de turbulence» (de 5 à 80 MPa) [Kolb *et al.*, 2001], b) Technologie ultra-haute pression (jusqu'à 350 MPa)

L'émulsification dans le HHP nécessite la préparation d'une préémulsion avant son introduction dans le dispositif. Cette préémulsion est généralement générée par

ultrasonification puis introduite dans une chambre de turbulence par un orifice de très petit diamètre ( $\approx 0,2$  mm) et est soutirée par un orifice de diamètre légèrement plus grand décalé par rapport à l'entrée. Le liquide pré-émulsionné est amené dans une chambre d'interaction munie de canaux de très faible diamètre ( $\approx 100$   $\mu\text{m}$ ) : il subit alors des cisaillements intenses dus aux vitesses d'écoulement très élevées ( $\approx 1000$   $\text{m.s}^{-1}$ ) avant de passer dans une zone d'impact. Selon la géométrie de la chambre, les jets sont projetés les uns contre les autres ou contre la paroi (Figure I.30).

La dégradation de l'énergie cinétique en chaleur est très rapide et entraîne une forte dissipation locale de puissance (de  $10^7$  à  $10^{12}$   $\text{W.m}^{-3}$ ). Les émulsions produites sont très fines. Les homogénéiseurs fonctionnent en continu et conviennent pour des émulsions de viscosité faible ou moyenne [Canselier *et al.*, 2004].

## 5. Les mélangeurs statiques

Un mélangeur statique est composé d'un ensemble d'éléments immobiles placés bout à bout dans un tube [Canselier *et al.*, 2004]. Chaque élément a une structure géométrique rigide particulière qui divise le flux et le recombine. En général, le contact entre les fluides a lieu grâce au mouvement radial engendré dans les mélangeurs. L'aire interfaciale générée dépend directement de l'énergie dissipée sous forme de perte de charge.

L'efficacité de l'opération de la mise en œuvre dans un mélangeur statique dépend beaucoup du régime d'écoulement. Différentes géométries de mélangeurs sont créées pour s'adapter aux écoulements laminaires et turbulents vu que les mécanismes de mélange de ces deux types d'écoulement sont différents [Canselier *et al.*, 2004].

De nombreuses géométries ont été développées au cours des années [Manas-Zloczower, 2009]. Parmi les mélangeurs statiques les plus efficaces, on peut citer le « Sulzer Mixer (SMX) » (Figure I.31).



Figure I.31 : Principe du mélangeur statique « SMX »

Ce mélangeur est constitué par un réseau de lames croisées et inclinées par rapport à l'axe du

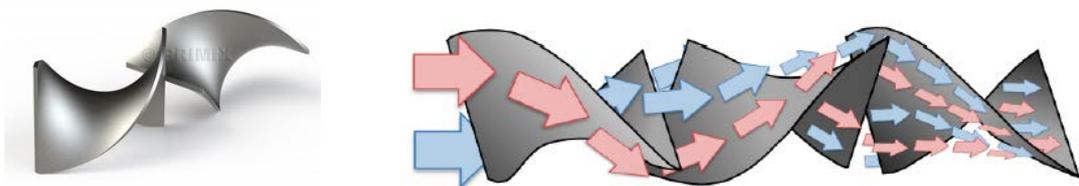
tube. Chaque élément est décalé de  $90^\circ$  par rapport à l'élément qui le précède.



**Figure I.32 : Autres exemples de mélangeurs statiques**

Certains de ces mélangeurs comportent des écoulements élongationnels plus ou moins importants. C'est pourquoi ils sont particulièrement utilisés pour le mélange des polymères ayant des rapports de viscosité élevés ainsi que pour la production des émulsions.

Un autre mélangeur statique régulièrement utilisé est le « Kenics mixer » (Figure I.33). Ce dernier est basé essentiellement sur le cisaillement. Un certain nombre de plaques recourbées à  $180^\circ$  et placées à  $90^\circ$  l'une par rapport à l'autre sont disposées en série. Cet outil présente des qualités similaires en terme de perte de charge que le SMX mais il n'est pas recommandé pour des systèmes ayant des viscosités très différentes [Loux, 2011].



**Figure I.33 : Principe du mélangeur statique « Kenics mixer » : les flèches représentent le sens de l'écoulement [Loux, 2011]**

Ouzineb et al. ont montré la faisabilité de miniémulsions dans un mélangeur statique (Figure I.34). Ils ont montré que ce type de mélangeur présente une alternative pour la production de miniémulsion grâce à sa faible consommation d'énergie et au cisaillement relativement faible imposé sur la phase dispersée. Seulement une partie de l'énergie totale développée par ce procédé est requise pour la formation d'interface et par la suite la rupture de gouttes (de 1 à 4%), le reste est dissipé soit sous forme de chaleur soit sous forme d'énergie attribuée à la coalescence [Ouzineb *et al.*, 2006].

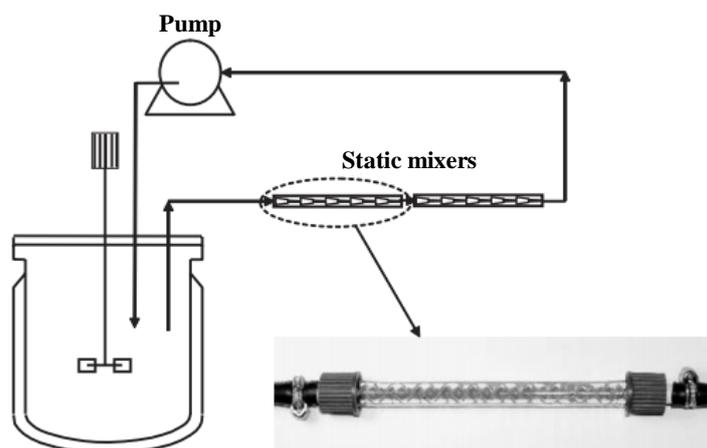


Figure I.34 : Mélangeur statique utilisé par Ouzineb et al. [Ouzineb *et al.*, 2006]

Les mêmes auteurs ont étudié différentes formulations en utilisant le styrène (St) et le méthacrylate de butyle (MBA) comme monomères, le dodécyle sulfate de sodium (SDS) et le Triton 405-X comme tensioactifs et le méthacrylate octadécyle (SMA) comme co-stabilisant. Ils ont comparé les performances de trois différents dispositifs : un rotor-stator, un ultrasonificateur et le mélangeur statique représenté dans la Figure I.34.

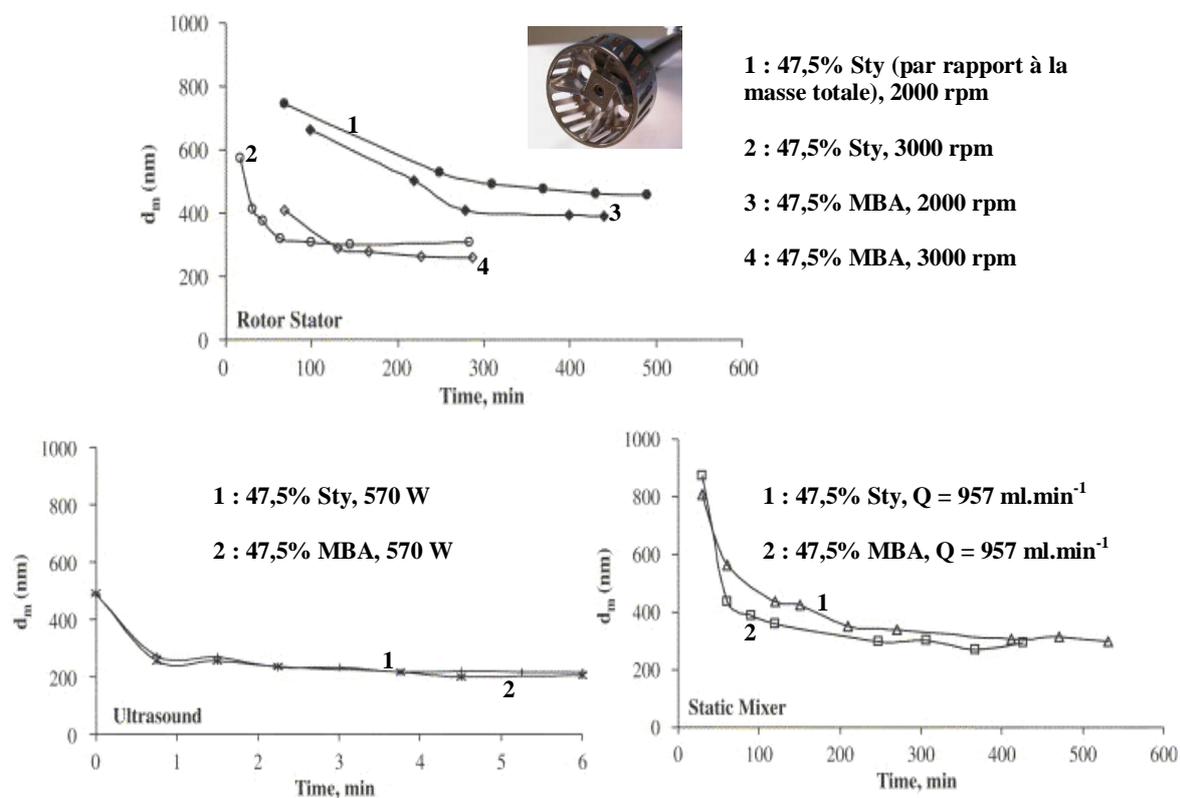


Figure I.35 : Evolution de la taille des gouttelettes en fonction du temps d'émulsification : comparaison entre un rotor-stator, un mélangeur statique et un ultrasonificateur. Conditions fixes : 5,2% SMA (par rapport au monomère),  $4,2 \times \text{CMC}$  SDS,  $8 \times \text{CMC}$  Triton [Ouzineb *et al.*, 2006]

Les résultats de la Figure I.35 prouvent la possibilité de générer des miniémulsions avec des taux de solide de 47,5% en masse. Les tailles de gouttelettes obtenues avec le mélangeur statique et le rotor-stator sont de même ordre de grandeur (environ 300 nm), et restent comparables à celles obtenues par ultrasonification. Cependant, il est important de noter que les ultrasons restent limités en volume de matière à émulsionner, un paramètre duquel le mélangeur statique peut s'affranchir.

Farzi et al. ont étudié l'influence des paramètres liés au procédé et à la formulation sur la taille des gouttelettes d'une émulsion de méthacrylate de méthyle (MMA) stabilisé par de l'hexadécane et dispersé dans l'eau en présence du SDS. Cette étude a été réalisée à l'aide d'un autre type de mélangeur statique (Figure I.36). La taille des gouttelettes obtenues est comprise entre 150 et 300 nm [El-Jaby *et al.*, 2009; Farzi *et al.*, 2009].

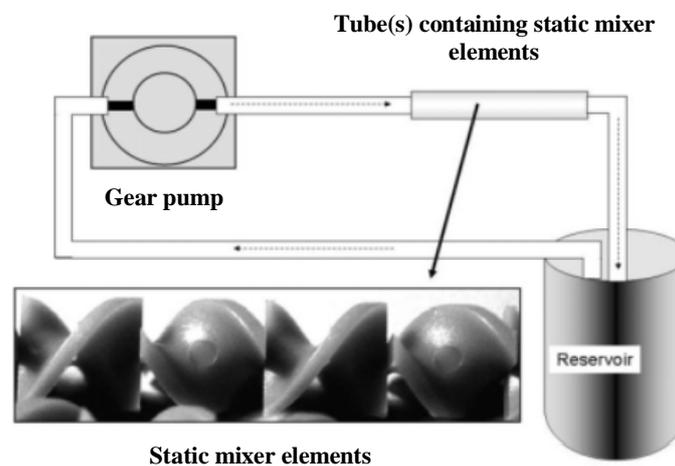


Figure I.36 : Mélangeur statique utilisé par Farzi et al. [Farzi *et al.*, 2009]

L'effet du débit, du temps d'émulsification et de la concentration en tensioactif ont été étudiés pour la composition suivante : 30% en masse MMA, 70% eau, 2 g.L<sup>-1</sup> SDS et 5% de HD (en masse par rapport au MMA). Les résultats ont montré que, quelque soit le débit, la taille de gouttes diminue en fonction du temps d'émulsification pour atteindre une taille limite. Cette taille est plus faible lorsque le débit est plus important ce qui signifie qu'à plus fort débit, plus d'énergie est fournie au système permettant de fragmenter les plus grosses gouttes (Figure I.37 a).

Les mêmes auteurs ont étudié l'effet de l'association de deux mélangeurs statiques en série en comparaison avec un seul SM [Farzi *et al.*, 2009]. L'association de plusieurs SM permet d'atteindre plus rapidement la valeur plateau, donc le mécanisme de formation de gouttes est plus rapide (Figure I.37 b).

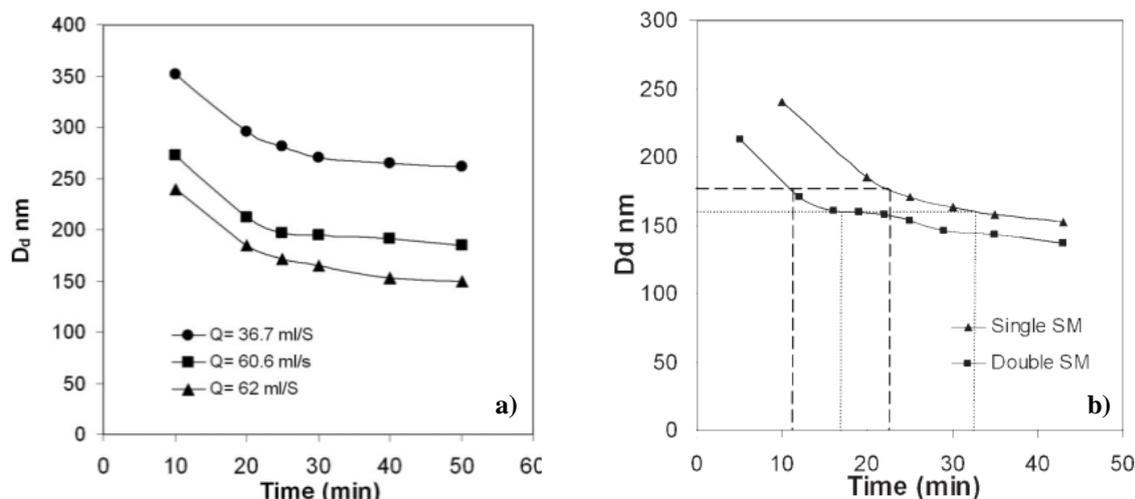


Figure I.37 : Evolution de la taille moyenne des gouttelettes en fonction du temps d'émulsification : a) pour différents débit, b) association de deux mélangeurs [Farzi *et al.*, 2009]

## 6. Techniques mineures : émulsification spontanée

Certains systèmes permettent de réaliser une émulsification spontanée, c'est-à-dire sans apport d'énergie externe, sous réserve du choix convenable des agents de surface qui doivent abaisser suffisamment la tension interfaciale. Il s'agit la plupart du temps, de mélanges à comportement newtonien de faible viscosité, très stables au cours du temps et peu sensibles aux variations de température. Lors de l'émulsification spontanée, toute l'énergie requise provient soit d'une réaction chimique, soit d'une redistribution de la matière à l'intérieur du système [Canselier *et al.*, 2004].

La technique de basculement de solvant, encore appelée effet Ouzo, est l'exemple le plus classique de l'émulsification spontanée. Il s'agit d'un procédé simple et rapide permettant de former des nano-objets de soluté hydrophobe avec peu (ou pas) de tensioactifs. Le soluté à émulsifier est tout d'abord dissous dans un solvant totalement miscible à l'eau (éthanol, acétone, THF,...) puis cette solution organique est ajoutée à l'eau sans appliquer une forte agitation mécanique. L'interdiffusion du solvant et de l'eau provoque l'insolubilité du soluté qui va se séparer du mélange eau-solvant en formant des nano-objets (100-1000 nm) dispersés de distribution de taille relativement monodisperse. Grâce à ses nombreux avantages sur d'autres procédés tels que l'homogénéisation à haute pression ou l'ultrasonification, ce procédé est utilisé industriellement pour synthétiser des nanoparticules de vitamine A, de colorant et de principes actifs. Cependant cette technique est limitée par la concentration en soluté. Une trop grande concentration mène à la formation de macro-objets de taille

incontrôlée. La limite en concentration de soluté séparant la formation exclusive de nano-objets et la formation conjointe de nano-objets et de macro-objets est appelé limite Ouzo. L'origine de cette limite étant jusqu'à présent inconnue, elle peut être de nature thermodynamique ou cinétique [Solans *et al.*, 2005].

## V. De la gouttelette vers la particule

### 1. Procédés de polymérisation en milieu hétérogène

Une fois générée, une émulsion peut être polymérisée selon différents procédés. Si les dénominations de ces procédés de polymérisation en milieu dispersé supposent une classification selon la taille des gouttelettes impliquées, c'est en fait aux mécanismes mis en jeu au cours de la formation des particules qu'il faut s'intéresser [Airaud, 2008].

Quatre techniques différentes sont généralement employées pour la synthèse de particules par polymérisation. Elles sont désignées par les termes « émulsion » et « suspension » en fonction de la taille des particules produites. Le procédé de polymérisation où apparaissent des polymères précipités est appelé « polymérisation par précipitation ». Le mot « dispersion » est utilisé pour décrire en général les dispersions liquide/solide.

Autrement dit, la distinction entre les termes suspension, émulsion, précipitation, et dispersion sont très vagues, et pas toujours adéquats pour décrire les différents procédés de polymérisation.

Arshady a suggéré que ces différentes techniques peuvent être clairement distinguées en se basant sur les critères suivants [Arshady, 1992] :

- L'état initial du mélange de polymérisation
- La cinétique de polymérisation
- Le mécanisme de formation de particules
- La forme et la taille des particules

On se limite dans cette partie à présenter les différences fondamentales existant entre les procédés de polymérisation en suspension et en émulsion ainsi qu'en mini et microémulsion.

#### 1.1. Polymérisation en émulsion

Le monomère, pratiquement insoluble dans la phase continue (eau), est maintenu sous forme d'émulsion grâce à un agent tensioactif et à une agitation adaptée. L'amorceur est soluble dans l'eau et non dans le monomère (par exemple, systèmes rédox, persulfates,...).

On décrira tout d'abord le procédé de polymérisation en émulsion dans le cas particulier où la concentration en tensioactif est suffisante pour dépasser la CMC dans la phase continue. On parle alors de polymérisation en émulsion par nucléation micellaire [Fontanille *et al.*, 2009].

Le monomère est alors présent sous trois formes :

- gouttelettes en suspension (« réservoirs »)
- solubilisé dans le cœur des micelles de tensioactif
- faible fraction dissoute dans la phase aqueuse

La quantité de tensioactif est telle que la formulation conduit à un système composé de grosses gouttelettes de monomère (taille 1 - 10  $\mu\text{m}$ ) et d'un grand nombre de micelles gonflées par le monomère [Chern, 2006; Daniel *et al.*, 2006].

L'amorçage de la polymérisation se produit dans l'eau et les oligoradicaux formés pénètrent et activent les micelles. Celles-ci s'enrichissent en polymère au détriment des gouttelettes réservoirs par diffusion du monomère à travers la phase aqueuse. Ces micelles se transforment par la suite en particules contenant du monomère et du polymère et, si leur taille augmente, leur nombre demeure sensiblement constant durant la majeure partie de la polymérisation (Figure I.38).

Ce procédé permet d'avoir simultanément une vitesse et un degré de polymérisation élevés, ce qui n'est pas possible avec les autres méthodes. En fin de réaction, le polymère se présente sous forme d'une émulsion stable de fines particules (latex) qui peut être utilisée telle quelle ou qui peut être coagulée.

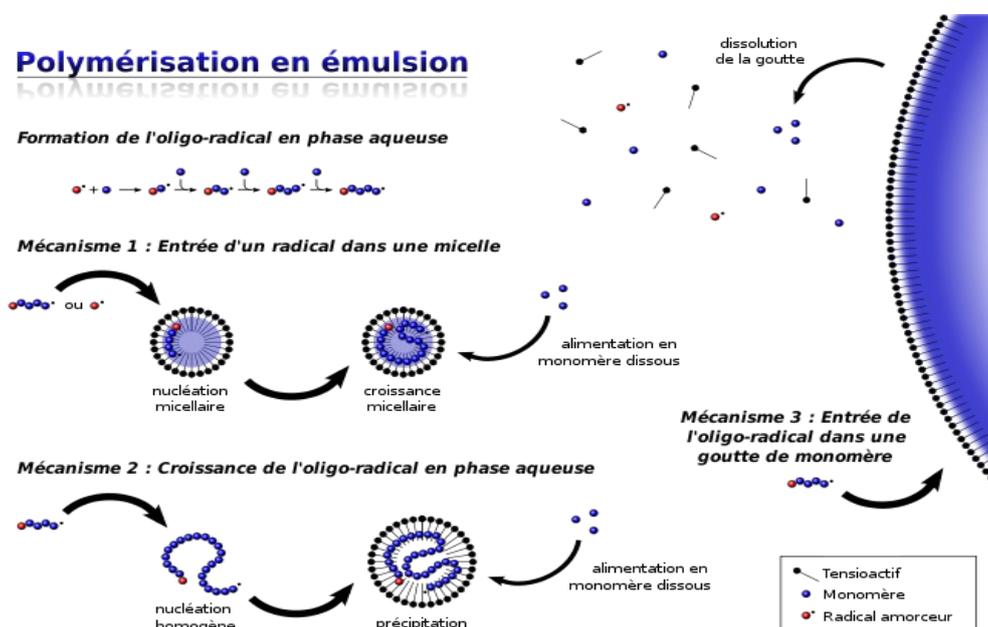


Figure I.38 : Principe de la polymérisation en émulsion

Une polymérisation en émulsion classique peut être divisée en 3 étapes selon l'évolution de la vitesse de polymérisation en fonction de la conversion (ou du temps) [El-Aasser *et al.*, 1997] (Figure I.39).

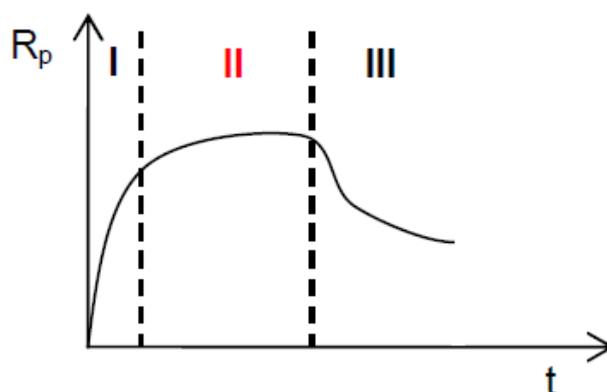


Figure I.39 : Cinétique observée lors de la polymérisation radicalaire en émulsion

• **Etape I : Etape de nucléation** : la nucléation de particules commence lorsque les radicaux formés dans la phase aqueuse propagent et entrent dans les micelles [Okubo, 2005]. Cette étape est généralement achevée à faible taux de conversion (2 - 10%) quand la majorité du monomère est localisée dans des gouttelettes de taille relativement large (1 - 10  $\mu\text{m}$ ).

La vitesse de polymérisation augmente au cours du temps.

*La nucléation micellaire* est le mécanisme prépondérant : la surface spécifique offerte par les micelles étant très largement supérieure à celle des gouttelettes de monomère, la pénétration des micelles par les chaînes en croissance est favorisée. Les micelles constituent donc le lieu de polymérisation privilégié. Les théories décrivant la nucléation micellaire peuvent être développées à partir d'une balance entre le nombre de particules et les concentrations des radicaux générés dans la phase aqueuse. Smith et Ewart ont résolu ces balances pour deux cas limites : i) tous les radicaux libres générés en phase aqueuse sont absorbés par les micelles, ii) les micelles et les particules sont en compétition pour capter les radicaux. Dans les deux cas, le nombre de particules à l'issue de l'étape I, et pour une polymérisation en émulsion est proportionnel au flux de radicaux à la puissance 0,4 et à la concentration initiale de tensioactif à la puissance 0,6 [Smith *et al.*, 1948].

• **Etape II : Etape de croissance de particules** : cette étape commence quand toutes les micelles ont disparu et se termine lorsque les gouttelettes « réservoir » de monomère ont été épuisées. Pendant cette étape, les particules sont saturées en monomère (la concentration en monomère dans les particules reste constante), leur nombre reste constant et leur diamètre moyen augmente.

La vitesse de polymérisation reste constante pour deux raisons : i) la concentration en monomère dans les particules est approximativement constante, due à la présence du « réservoir » de monomère qui alimente les particules, ii) la cinétique de polymérisation tend

à garder une concentration constante en radicaux dans la particule.

• **Etape III : Etape de fin de polymérisation** : cette étape commence lorsque le « réservoir » disparaît et la concentration du monomère dans les particules décroît jusqu'à épuisement. La vitesse de polymérisation décroît.

#### *Variantes de mécanismes de nucléation :*

Nous avons décrit dans l'étape I le mécanisme de nucléation micellaire qui est le mécanisme prédominant pour une polymérisation en émulsion. Cependant, il existe deux autres types qui sont la nucléation homogène et la nucléation dans les gouttelettes. Les trois types de nucléation peuvent avoir lieu simultanément au cours d'une réaction. Cependant, c'est la prédominance d'un type par rapport aux autres qui a conduit les auteurs à ne considérer qu'un seul mode de nucléation dans leurs études. Plusieurs études se sont basées sur la nucléation micellaire afin de trouver des explications pour les cas de monomères partiellement solubles dans l'eau. La nucléation dans les gouttelettes de monomère est généralement négligée sauf dans le cas d'une mini- et microémulsion.

○ *Nucléation homogène* : la théorie de Smith et Ewart, basée sur la nucléation micellaire, était limitée à quelques systèmes, ce qui a conduit d'autres auteurs à proposer d'autres mécanismes de nucléation en particulier la nucléation homogène lorsque la concentration en tensioactif est insuffisante pour former des micelles. Les radicaux générés en phase aqueuse propagent pour former des oligoradicaux. Ces derniers continuent à croître jusqu'à atteindre une longueur critique et précipitent, adsorbent du tensioactif et font donc l'objet d'un centre de nucléation (origine d'une nouvelle particule). Leur croissance est ensuite assurée soit par transfert du monomère à partir des réservoirs soit par floculation avec d'autres nuclei. Cette théorie est plus probable pour les monomères les plus solubles dans l'eau.

○ *Nucléation dans les gouttelettes* : ce type de nucléation a été négligé pour une polymérisation en émulsion à cause de la taille relativement large des gouttes (de l'ordre 1 - 10  $\mu\text{m}$ ) ainsi que leur faible nombre ( $\sim 10^{13}$  par rapport à  $10^{21}$  micelles). En 1973, Ugelstad et al. ont étudié le cas du styrène et ont pu montrer que des gouttelettes de styrène de taille submicronique peuvent être suffisamment stables et être à l'origine d'une nucléation dans les gouttes en utilisant un tensioactif approprié permettant de renforcer la stabilité des petites gouttelettes [Ugelstad *et al.*, 1973].

Le Tableau I.2 montre la variation du nombre de micelles en fonction de la taille des

gouttelettes de monomère pour une concentration fixe en tensioactif.

<b>Diamètre de gouttes de monomère (<math>\mu\text{m}</math>)</b>	10	1	0,5	0,1
<b>Volume de la goutte (L)</b>	$5,2 \cdot 10^{-13}$	$5,2 \cdot 10^{-16}$	$6,5 \cdot 10^{-17}$	$5,2 \cdot 10^{-19}$
<b>Nombre de gouttes</b>	$7,8 \cdot 10^{11}$	$7,8 \cdot 10^{14}$	$6,3 \cdot 10^{15}$	$7,8 \cdot 10^{17}$
<b>Aire totale des gouttes (<math>\text{m}^2 \cdot \text{L}^{-1}</math>)</b>	247	2470	4930	24700
<b>Aire surfacique des micelles (<math>\text{m}^2 \cdot \text{L}^{-1}</math>)</b>	5246	3027	562	0
<b>Nombre de micelles</b>	$1,5 \cdot 10^{20}$	$8,6 \cdot 10^{19}$	$1,6 \cdot 10^{19}$	0

Base de ces paramètres :  $T = 50^\circ\text{C}$  ; monomer/water = 0,4 g/g ; CMC = 0,004 mol.L<sup>-1</sup> ; [SLS] = 0,020 mol.L<sup>-1</sup> ; aire spécifique du SLS = 0,57 nm<sup>2</sup>.molécule<sup>-1</sup> ; nombre de molécules par micelle = 62

**Tableau I.2 : Variation du nombre de micelles en fonction de la taille des gouttelettes de MMA en utilisant le laurylsulfate de sodium (SLS) comme tensioactif [Okubo, 2005]**

## 1.2. Polymérisation en miniémulsion

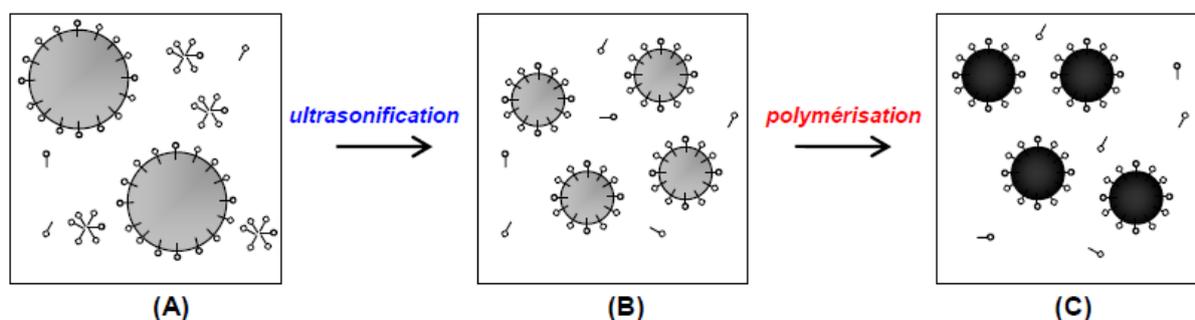
La polymérisation en miniémulsion diffère notablement de la précédente [Okubo, 2005]. La totalité du monomère est dispersée dès le départ par une forte agitation sous forme de gouttelettes submicrométriques [Asua, 2002]. L'étape II de la Figure I.39 n'existe pas. Cependant, la quantité du tensioactif utilisée reste assez faible et sa concentration dans la phase aqueuse doit être maintenue en dessous de sa CMC. Cette situation implique un recouvrement incomplet de la surface des gouttelettes par le tensioactif. L'état dispersé correspondant est thermodynamiquement instable [Antonietti *et al.*, 2002].

En pratique, une pré-miniémulsion est généralement préparée en mélangeant les deux phases. Cette dernière est ensuite soumise à une forte agitation (ultrasonification par exemple) pour pouvoir générer des gouttelettes de petite taille. On ajoute aussi au tensioactif un agent hydrophobe dissous dans la phase organique (par exemple, l'hexadécane) qui limite le mûrissement d'Ostwald et permet d'assurer une stabilité suffisante du système (de quelques heures à quelques jours).

La surface des gouttelettes générées dans ces systèmes étant très importante, la majorité du tensioactif est adsorbée à la surface de la goutte [Daniel *et al.*, 2006]. La nucléation de particules commence lorsqu'un radical intègre une gouttelette de monomère. Le tensioactif libre est disponible pour stabiliser les particules formées.

L'amorçeur peut être hydro- ou organosoluble et la polymérisation se produit dans les gouttelettes préformées, assimilées à des mini-réacteurs isolés en masse, conduisant à un latex de caractéristiques prédéterminées (nombre et taille des particules) et de distribution de taille resserrée [Asua, 2002].

Le grand nombre de gouttelettes favorisent la nucléation de ces dernières. De plus, les phénomènes de diffusion du monomère entre les gouttelettes sont très fortement inhibés. Idéalement, la polymérisation en miniémulsion doit permettre d'obtenir des particules de même taille que les gouttelettes de monomère dont elles sont issues (conservation du nombre et de l'identité des gouttelettes). Ce dernier point constitue un critère de choix pour vérifier que le procédé utilisé correspond effectivement à une polymérisation en miniémulsion [Airaud, 2008].



(A) Une macroémulsion (pré-miniémulsion) est obtenue par mélange sous agitation des deux phases continue (eau + tensioactif) et organique (monomère + agent hydrophobe). Sous agitation conventionnelle, il y a formation de gouttelettes et de micelles. (B) Suite à l'ultrasonification, un mécanisme de fission et fusion permet d'augmenter le nombre de gouttelettes et d'atteindre un état stabilisé de manière critique, dépourvu de micelles. (C) Après ajout d'un amorçeur hydrosoluble, la polymérisation prend place indépendamment dans chaque miniréacteur : les particules formées sont donc des copies des gouttelettes dont elles sont issues.

**Figure I.40 : Préparation par ultrasonification puis polymérisation d'une miniémulsion de monomère [Airaud, 2008]**

### 1.3. Polymérisation en microémulsion

Une microémulsion est un système transparent car la taille des particules est largement inférieure à la longueur d'onde de la lumière. Une microémulsion nécessite l'utilisation d'une grande quantité de tensioactifs (souvent assistés par un co-tensioactif : pentanol, hexanol...) pour obtenir une division très fine de la phase organique. La microémulsion correspond à un état thermodynamiquement stable constitué de nombreuses micelles gonflées (d'environ 10 nm de diamètre) [Capek, 2001; Chern *et al.*, 2005]. Si le mécanisme de la polymérisation en microémulsion reste encore assez mal compris, quelques pistes ont été proposées pour

expliquer les observations expérimentales. L'amorçage (généralement par un amorceur radicalaire hydrosoluble) ne pouvant pas se faire simultanément dans l'ensemble des microgouttelettes/micelles, seule une fraction (environ 1/20) contient des chaînes en croissance au début de la polymérisation [Airaud, 2008].

Ces dernières semblent produire un effet osmotique qui déstabilise partiellement la microémulsion et induit une augmentation de la taille des particules au fur et à mesure que le nombre de chaînes polymères augmente et que la concentration en monomère diminue.

Cette étape de croissance s'accompagne de la formation de nouvelles micelles vides et de nucléation secondaire. En fin de polymérisation, le produit obtenu est un latex constitué de nanoparticules (ayant des diamètres variant entre 20 nm et 60 nm) coexistant avec une majorité de micelles.

Même si la polymérisation en microémulsion est particulièrement intéressante pour la synthèse de nanoparticules, son utilisation est fortement limitée sur le plan industriel. En effet, la formulation des microémulsions nécessite une quantité très importante de tensioactif (et co-stabilisant) et conduit à un taux de solide limité (concentration en polymère généralement inférieure à 10%), ce qui rend le procédé incompatible avec les exigences économiques et environnementales de l'industrie. Son développement s'inscrit donc plutôt dans un contexte académique [Airaud, 2008].

#### 1.4. Polymérisation en suspension

Dans ce type de polymérisation, le monomère est insoluble dans la phase continue, généralement aqueuse [Yuan *et al.*, 1991; Arshady, 1992]. L'amorceur n'est soluble que dans le monomère et chaque gouttelette de la suspension peut être considérée comme un système isolé de polymérisation en masse. La viscosité du milieu global varie peu pendant la conversion et les échanges de chaleur avec les parois du réacteur se font efficacement tout au long de la polymérisation. Les gouttelettes générées (taille entre 10 à 1000  $\mu\text{m}$ ) sont peu stabilisées par le tensioactif et sont protégées contre la coalescence par ajout d'un agent de suspension ou colloïde protecteur, généralement un polymère hydrosoluble, tout en maintenant une agitation appropriée. En fin de réaction (à taux de conversion élevé), la suspension est lavée et les perles de polymère (diamètre : 0,1 à 1 mm) sont séparées et séchées.

La taille des gouttelettes étant plus importante en suspension qu'en miniémulsion, le mûrissement d'Ostwald est fortement inhibé. L'utilisation d'un agent hydrophobe est donc

généralement superflue.

Les difficultés principales de cette technique de préparation de microparticules résident dans le choix de l'agent stabilisateur, du mode d'agitation, de la forme du réacteur et de toutes les opérations qui gouvernent la stabilité de la suspension.

### 1.5. Résumé

Procédé	Diamètre particules	Diamètre gouttelettes	Amorceur	Phase continue	Remarques
<b>Emulsion</b>	50 - 500 nm	1 - 10 $\mu\text{m}$	Hydrosoluble	Eau	Tensioactif de forte HLB
<b>Emulsion inverse</b>	100 nm - 1 $\mu\text{m}$	1 - 10 $\mu\text{m}$	Hydro- ou organosoluble	Organique	Tensioactif de faible HLB
<b>Miniémulsion</b>	50 - 500 nm	50 - 500 nm	Hydro- ou organosoluble	Eau	Utilisation d'un agent hydrophobe (co-stabilisant)
<b>Microémulsion</b>	10 - 50 nm	10 - 20 nm	Hydro- ou organosoluble	Eau	Stabilité thermodynamique des gouttelettes
<b>Suspension</b>	0,1 - 1 mm	0,1 - 1 mm	Organosoluble	Eau	Agitation primordiale

Tableau I.3 : Résumé des différents types de polymérisation en milieu hétérogène [Airaud, 2008]

## 2. Formulation d'une miniémulsion

Une miniémulsion consiste en la dispersion d'un composé organique dans une phase aqueuse. Une homogénéisation très énergétique est requise afin d'atteindre des tailles de gouttes très faibles (50 - 500 nm). Ces dernières doivent être stabilisées contre la coalescence par l'ajout de tensioactif et contre le mûrissement d'Ostwald par l'ajout d'un composé hydrophobe appelé aussi co-stabilisant.

Ainsi, quatre composés au minimum sont requis pour la préparation d'une miniémulsion : une phase continue aqueuse, une phase dispersée (monomère), un agent tensioactif et un co-stabilisant.

### 2.1. La phase dispersée et la phase continue

La phase dispersée est, dans le cas le plus classique, un composé de nature hydrophobe soluble ou partiellement soluble dans la phase continue.

Plusieurs monomères ont été étudiés tels que le styrène [Hansen *et al.*, 1979], le méthacrylate de méthyle [El-Aasser *et al.*, 1997; Asua, 2002], le chlorure de vinyle, l'acrylate de butyle...

La phase continue est généralement aqueuse en raison de :

- sa capacité à dissiper facilement l'énergie dégagée
- son faible coût
- sa viscosité relativement élevée diminuant ainsi les phénomènes de crémage...

### 2.2. Le tensioactif

La majorité des tensioactifs, décrits dans la littérature et utilisés pour la polymérisation en miniémulsion, sont des tensioactifs anioniques. Ces tensioactifs sont largement étudiés et présentent la capacité d'être compatibles avec les monomères [Okubo, 2005].

Il a aussi été montré que l'utilisation de tensioactifs cationiques tel que le bromure de cétyle triméthyl-ammonium (CTAB) et le tartrate de cétyle triméthyl-ammonium pour la polymérisation en miniémulsion du styrène, permet la production de particules de taille similaire à celle obtenue avec un tensioactif anionique [Landfester *et al.*, 1999].

### 2.3. Le co-stabilisant (agent hydrophobe)

Les deux co-stabilisants les plus cités dans la littérature sont l'hexadécane (HD) et l'alcool cétylique (CA) [Choi *et al.*, 1985; Tang *et al.*, 1991]. Ces deux composés possèdent les

propriétés nécessaires pour être utilisé comme co-stabilisant : une forte solubilité dans le monomère, une faible solubilité dans l'eau et une faible masse molaire.

- La forte solubilité dans le monomère favorise l'interaction entre le co-stabilisant et le monomère (paramètre d'interaction  $\chi$  de Flory et Huggins important).
- La faible solubilité dans l'eau assure un coefficient de répartition du co-stabilisant qui favorise fortement les gouttes de monomère donnant ainsi une fraction volumique importante du co-stabilisant dans la gouttelette.
- La faible masse molaire assure un ratio important de molécules de co-stabilisant par rapport aux molécules de monomère dans la goutte.

Le rôle de ces deux composés est de prolonger au mieux la durée de stabilité d'une miniémulsion afin de permettre une polymérisation du monomère dans les meilleures conditions. Cependant, le mécanisme de co-stabilisation de ces deux composés est complètement différent [Landfester *et al.*, 2003].

Le CA possède une longue chaîne hydrocarbonée terminée par une fonction hydroxyle. Cette molécule possède des propriétés amphiphiles modestes mais suffisantes pour améliorer le pouvoir stabilisant d'un tensioactif [Quémener, 2005]. Il se place donc à l'interface phase organique/eau en complément du stabilisant tout en formant une structure ordonnée agissant comme une barrière à la coalescence et au transfert de matière. Ugelstad *et al.* ont étudié la stabilisation d'une miniémulsion en combinant du SDS et du CA. Un rapport de 1 : 3 (SDS : CA) correspond à une stabilité optimale de la miniémulsion [Ugelstad *et al.*, 1973]. Shah postule que ce rapport est dû à un alignement optimal des molécules surfactant et du co-stabilisant à l'interface [Okubo, 2005].

L'HD ne possède aucune propriété amphiphile, au contraire, il se localise au cœur même du composé organique justifiant sa dénomination d'agent hydrophobe. En diminuant la solubilité de la phase organique, l'HD prolonge la stabilité de la miniémulsion en ralentissant le mûrissement d'Ostwald. De nombreuses études ont montré que la taille des gouttelettes est indépendante de la quantité d'HD utilisée [Delgado *et al.*, 1986; Delgado *et al.*, 1990; Chern *et al.*, 1997]. Toutefois, il existe un rapport molaire minimal en HD par rapport au monomère de 1 : 250 pour assurer une diminution suffisante de la solubilité du monomère.

Le CA et l'HD ne sont pas éliminés lors de la réaction de polymérisation en sorte que la

particule de polymère comportera l'une ou l'autre de ces molécules ce qui peut avoir un effet sur les propriétés finales du polymère. Diverses solutions ont été apportées pour éviter ceci en rendant le co-stabilisant réactif [Mouran *et al.*, 1996; Chern *et al.*, 1997] ou en employant une chaîne oligomère ou polymère [Reimers *et al.*, 1996] de même nature que le polymère synthétisé.

Il existe d'autres types de co-stabilisant :

- **Les co-stabilisants polymères**

L'utilisation d'un polymère comme un co-stabilisant a été démontré par Reimers et al. en 1995 en partant du fait qu'un co-stabilisant doit être insoluble dans l'eau, soluble dans le monomère et de faible masse molaire [Ahp, 1995]. Le polymère correspondant au monomère utilisé répond à ces critères.

Schork et Reimers ont montré la possibilité de générer une miniémulsion avec un co-stabilisant de type polymère. La dégradation d'une émulsion par des mécanismes diffusionnels de type mûrissement d'Ostwald peut être réduite de manière significative grâce à l'ajout d'un polymère soluble dans son monomère en faible quantité (environ 4% en masse). Ces émulsions bien qu'elles soient thermodynamiquement instables peuvent être stables cinétiquement. Les gouttelettes générées avec ce type de co-stabilisant ont un diamètre compris entre 100 et 500 nm [Reimers *et al.*, 1996].

- **Les co-stabilisants monomères**

Reimers et Schork ont aussi utilisé des co-monomères fortement insolubles dans l'eau comme co-stabilisants. L'hexanoate de vinyle, le 2-ethyl hexanoate de vinyle, le décanoate de vinyle et le stéarate de vinyle ont été copolymérisés avec du MMA à 10% en poids par rapport à la masse totale en monomère. Tous ces co-stabilisants forment des miniémulsions stables avec un diamètre de gouttes compris entre 150 et 230 nm [Okubo, 2005].

Le méthacrylate de lauryle et le méthacrylate de stéaryle ont été aussi utilisés en raison de leur faible solubilité dans l'eau ( $10^{-8}$  -  $10^{-9}$  g/g). Le méthacrylate de stéaryle s'avère être plus efficace que le méthacrylate de lauryle.

- **Autres co-stabilisants**

L'utilisation d'un agent de transfert comme co-stabilisant ouvre de nouvelles possibilités pour contrôler les masses molaires.

Le laurylsulfate de sodium a été utilisé comme tensioactif et le mercaptan dodécyle (DDM) comme co-stabilisant pour la polymérisation en miniémulsion du MMA. Les résultats ont montré que le DDM retarde le mûrissement d'Ostwald et permet la production de miniémulsions stables à long terme (durée supérieure à 3 mois) [Mouran *et al.*, 1996].

Reimers et Schork ont aussi utilisé le peroxyde de lauroyle (LPO) comme co-stabilisant et amorceur pour la polymérisation en miniémulsion du MMA. Ils ont montré que des concentrations en LPO supérieures à 1g/100g de monomère sont capables de stabiliser les gouttelettes contre le mûrissement d'Ostwald [Reimers *et al.*, 1997]. Le LPO a aussi été utilisé avec l'hexadécane pour stabiliser des miniémulsions de styrène [Alduncin *et al.*, 1994].

#### 2.4. Amorceur

La majorité des polymérisations en miniémulsion ont été effectuées en utilisant un amorceur hydrosoluble. Toutefois, certains auteurs ont montré la possibilité d'utiliser un amorceur organosoluble tel que le peroxyde de lauroyle. Ce dernier joue aussi le rôle d'un co-stabilisant [Alduncin *et al.*, 1994; Reimers *et al.*, 1997]

Ghazaly et al. ont comparé les amorceurs hydrosolubles des organosolubles dans le cas de la copolymérisation du méthacrylate de n-butyl (BA) avec un monomère réticulant. Des différences de morphologie des particules obtenues ont été observées. Cet effet a été attribué à l'hydrophobie du monomère réticulant. En effet, un monomère réticulant hydrophobe réside préférentiellement dans le cœur de la particule (gouttelette). L'utilisation d'un amorceur organosoluble est donc plus efficace pour effectuer la réticulation [Ghazaly *et al.*, 2001].

Les mêmes auteurs ont aussi testé l'azobisisobutyronitrile (AIBN) pour la copolymérisation d'un macromère bifonctionnel. Ils ont constaté que la polymérisation est plus rapide en présence du persulfate de potassium (KPS : amorceur hydrosoluble). Ceci peut être attribué au fait que les radicaux issus d'un amorceur organosoluble ont plutôt tendance à recombinaison avant même d'initier la polymérisation [Ghazaly *et al.*, 2001].

## Conclusions

Différents points clés sont à prendre en considération pour la formulation des émulsions (ou miniémulsions) :

- La nature et la concentration du tensioactif : l'augmentation de la concentration en tensioactif entraîne une diminution de la taille des gouttes et une augmentation de la stabilité vis-à-vis de la coalescence. Néanmoins, si cette concentration est très élevée, une déstabilisation de l'émulsion par crémage peut être observée.
- La nature et la concentration de l'agent hydrophobe : une faible quantité est suffisante pour instaurer une pression osmotique et contrebalancer la pression de Laplace.

Par rapport aux effets liés au procédé d'émulsification sur la taille des miniémulsions et leur stabilité, plusieurs points sont à étudier :

- Définition des paramètres caractéristiques du procédé.
- Influence de ces paramètres ainsi que de l'énergie fournie au système pendant l'émulsification sur la taille des gouttelettes obtenues.
- Influence du couplage procédé-formulation dans le but d'optimiser les paramètres en question.
- Stabilité de l'émulsion.



# **Chapitre II**

## **Matériels & Méthodes**



## I. Mélangeur à écoulement élongationnel : RMX®

### 1. Description du dispositif d'émulsification

Le RMX® « elongational flow Reactor and MiXer » est un mélangeur statique développé au LIPHT (Figure II.1). Il se différencie des autres mélangeurs existants à ce jour par la présence d'une forte composante élongationnelle liée à un écoulement alternatif des liquides à mélanger à travers un élément de mélange fixe positionné entre deux chambres cylindriques (Figure II.2).

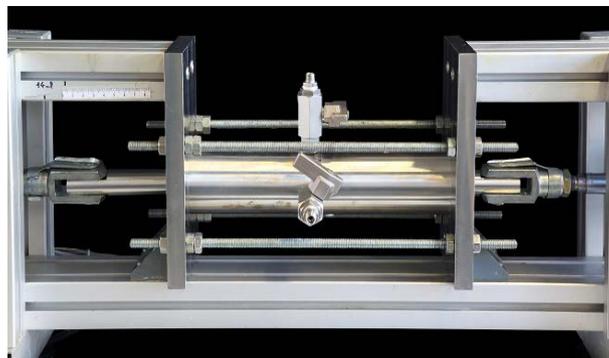


Figure II.1 : Photo du RMX®

#### 1.1. Mode de fonctionnement

Les liquides sont déplacés alternativement d'une chambre (C) à l'autre, à travers l'élément de mélange (EM), grâce à deux pistons (P) pilotés pneumatiquement par des actionneurs (A) sous une pression maximale de 10 bars fournie par un compresseur (Figure II.2).

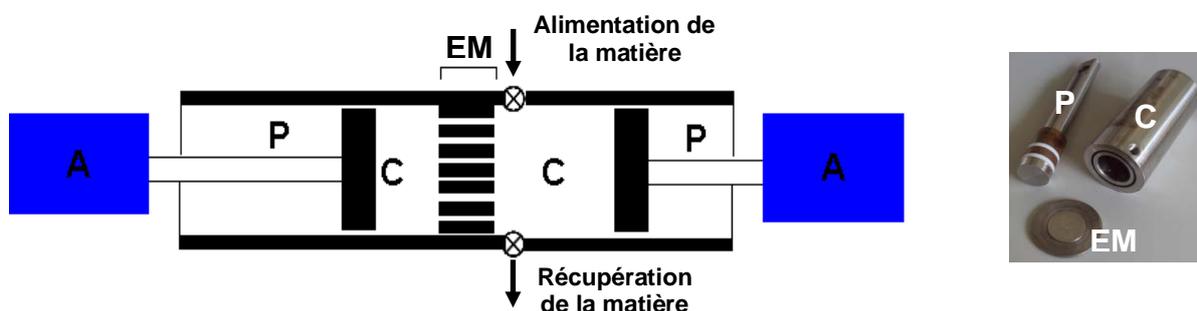


Figure II.2 : Représentation du RMX® : P pistons ; C chambres de mélange ; EM élément de mélange ; A Actionneurs

Le nombre d'aller-retour des pistons dans les chambres définit le nombre de cycles effectués lors des essais de mélange ou d'émulsification.

Le déplacement en arrière d'un piston résulte uniquement de la force exercée par le liquide sur sa surface et donc de la pression imposée sur le piston qui pousse le liquide en amont. Cette pression peut aussi être assimilée à la perte de charge  $\Delta P$  entre les deux chambres si on néglige les forces de frottements sur les parois des chambres (Figure II.3).

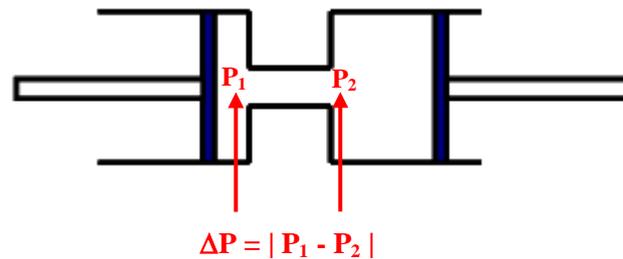


Figure II.3 : Perte de charge entre les deux chambres de mélange

L'étanchéité du système pendant le fonctionnement est assurée par des joints en téflon logés dans les pistons.

Tous les composants sont introduits dans le dispositif et récupérés par des canaux (respectivement canal d'alimentation et canal de sortie) positionnés sur l'une des chambres et au plus près de l'élément de mélange pour limiter les volumes morts.

La capacité volumique maximale du RMX<sup>®</sup> est de 45 cm<sup>3</sup>. Elle est ajustable et dépend de la position des pistons lors de la phase de remplissage.

Les chambres de mélange peuvent être réglées en température dans une gamme comprise entre 30 et 300°C grâce à des colliers chauffants installés sur chacune des chambres et à deux sondes de températures placées dans chacune.

## 1.2. Élément de mélange

L'élément de mélange, appelé aussi « grille », se présente sous forme d'un disque d'épaisseur ( $e$ ) ajustable à façon, percé de trous dont le nombre et le diamètre sont variables (Figure II.4 et II.5).

En raison d'un facteur de contraction FC important (compris entre 200 et 3000) entre la section des chambres et celles des trous, le matériau est soumis à chaque cycle à des écoulements convergents lorsque la matière passe de la chambre vers les trous et divergents lorsque le fluide s'écoule des trous vers la chambre aval. Cet écoulement convergent/divergent constitue un écoulement élongationnel, décrit dans le Chapitre I et connu pour être plus efficace que l'écoulement en cisaillement pour les mélanges dispersifs.

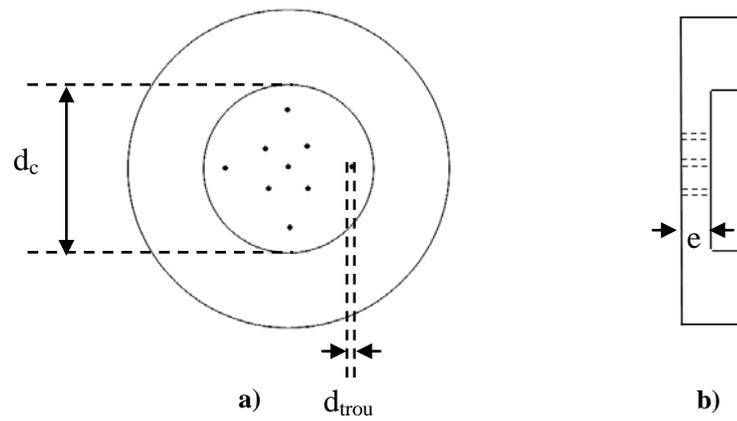


Figure II.4 : Représentation schématique de l'élément de mélange : a) vue de face, b) vue de profil



Figure II.5 : Exemple d'un élément de mélange :  $n = 3$ ,  $d_{\text{trou}} = 0,5 \text{ mm}$  et  $L_{\text{trou}} = 2 \text{ mm}$

Différents éléments de mélange ont été conçus pour cette étude. Le nombre de trous ( $n$ ) a varié entre 1 et 10, leurs diamètres ( $d_{\text{trou}}$ ) entre 0,2 et 1 mm et leurs longueurs ( $L_{\text{trou}}$ ) entre 1 et 5 mm. La longueur maximale de trous est de 5 mm. Nous n'avons pas pu étudier des longueurs supérieures à 5 mm du à des limitations géométriques du dispositif.

Le Tableau II.1 regroupe les caractéristiques de tous les éléments de mélange étudiés.

Référence	$n$	$d_{\text{trou}}$ (mm)	$L_{\text{trou}}$ (mm)
<b>EM 0,2 (10)</b>	10	0,2	1
-	3	0,5	1
<b>EM 0,5 (3)</b>	3	0,5	2
-	3	0,5	3
-	3	0,5	4
<b>EM 0,5 (6)</b>	6	0,5	2
<b>EM 0,8 (3)</b>	3	0,8	2
<b>EM 1 (1)</b>	1	1	5
<b>EM 1 (5)</b>	5	1	5

Tableau II.1 : Caractéristiques des éléments de mélanges étudiés

### 1.3. Contrôle - pilotage

Les pistons sont pilotés pneumatiquement. La pression fournie par le compresseur peut être réglée à l'aide d'un manomètre installé sur le RMX<sup>®</sup>. Cette pression est par la suite convertie en perte de charge  $\Delta P$  entre les chambres de mélange (Figure II.3) à partir d'un bilan de force appliqué sur le piston. Une pression de 10 bars correspond à un  $\Delta P$  de 25 bars.

Le système est piloté par un logiciel qui permet de déduire le temps correspondant à un cycle (un aller-retour des pistons). Connaissant ce temps, nous pouvons calculer la vitesse du piston au cours d'un cycle et remonter ainsi à la vitesse à travers l'élément de mélange.

Finalement, le concept du RMX<sup>®</sup> permet de dépasser plusieurs limitations et désavantages des mélangeurs existants à ce jour :

- son étanchéité aux liquides et aux gaz assurée par les joints placés sur les pistons au contact de la surface intérieure des chambres de mélange.
  - la possibilité de prélever des échantillons au cours du fonctionnement du dispositif.
  - la composante élongationnelle élevée de l'écoulement convergent et divergent à l'entrée et à la sortie du trou.
  - la géométrie de l'élément de mélange peut être facilement modifiée et optimisée.
  - différents types de capteurs (température, pression, optique,...) peuvent facilement être adaptés sur le mélangeur.
  - le mélangeur peut fonctionner comme un réacteur chimique parfaitement agité pouvant être adapté aux liquides de hautes viscosités contenant des composés volatils.
  - la possibilité de fonctionner dans différents modes (discontinu, semi-continu ou continu)
- [Muller *et al.*, 2007]

## 2. Conditions d'utilisation du dispositif pour l'élaboration des émulsions

De par sa conception, le RMX<sup>®</sup> offre un très grand nombre de modes de fonctionnement. Il permet d'une part de faire fonctionner une unité de mélange en discontinu, semi continu et continu et d'autre part, un dispositif peut associer, par exemple en séries, plusieurs unités de mélange [Muller *et al.*, 2007].

Pour ce projet, il a été convenu de travailler en mode batch avec une seule unité. Les conditions opératoires pour l'émulsification sont définies par le nombre de cycles, la perte de charge entre les chambres ( $\Delta P$ ) et la géométrie de l'élément de mélange. Les différentes

étapes sont représentées dans la Figure II.6.

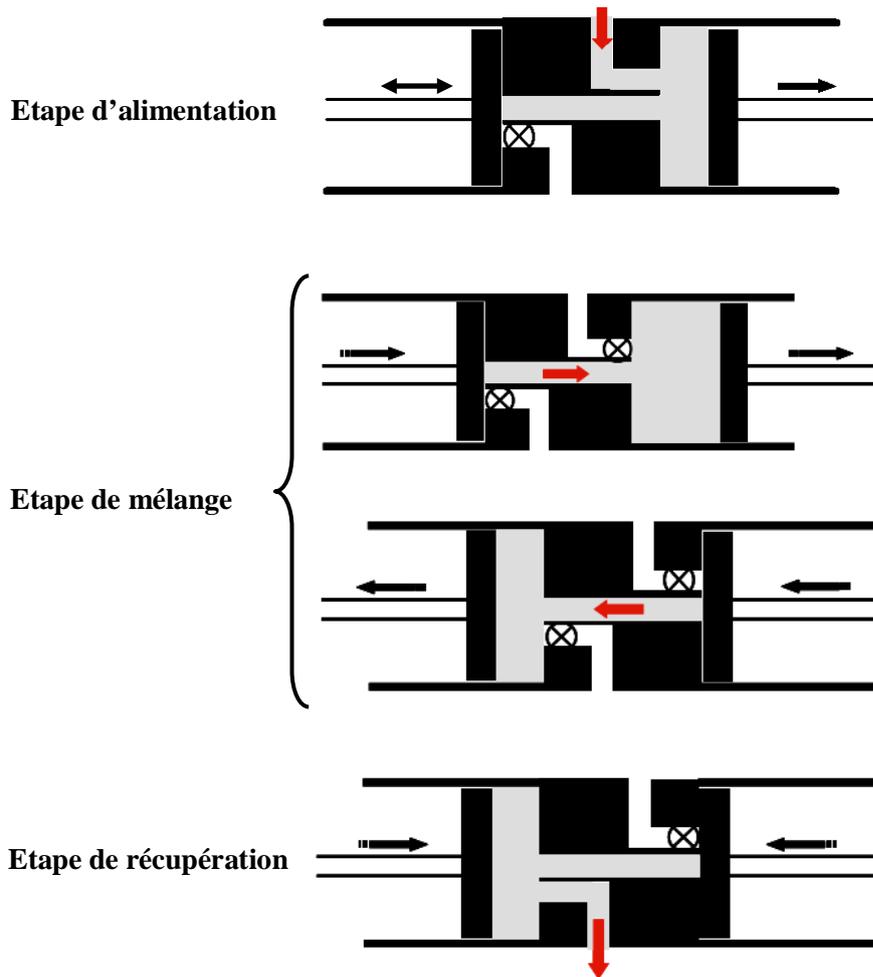


Figure II.6 : Principe de fonctionnement d'une unité de mélange en mode batch discontinu :  $\rightarrow$  sens de déplacement des pistons ;  $\leftrightarrow$  piston bloqué en position ;  $\rightarrow$  écoulement de la matière ;  $\otimes$  vanne en position fermée

L'élaboration de l'émulsion dans le RMX<sup>®</sup> se divise en trois étapes qui sont respectivement (Figure II.6) :

- Etape d'alimentation : le piston de gauche est en butée contre la grille, le piston de droite est en mode reculé. La matière est introduite à travers la vanne d'alimentation dans la chambre de droite. La vanne de récupération est maintenue fermée.
- Etape de mélange : les pistons se déplacent alternativement d'avant en arrière selon un nombre de cycles imposé.
- Etape de récupération : la matière est poussée à travers la vanne de récupération pour être caractérisée.

## II. Formulation de la miniémulsion

La préparation d'une miniémulsion nécessite au moins quatre constituants : la phase continue constituée de l'eau et du tensioactif et la phase dispersée constituée du monomère et de l'agent hydrophobe. Dans notre cas, le tensioactif est tout d'abord dissous dans l'eau dans un bécher et l'agent hydrophobe dans le monomère dans un autre bécher. Par la suite, les deux mélanges sont mis ensemble et sont soumis à une faible agitation magnétique pendant 2 min avant d'être introduits dans le RMX<sup>®</sup>.

### 1. Phase continue

La phase continue est constituée de l'eau et d'un tensioactif. L'eau distillée a été filtrée afin d'enlever toute poussière susceptible de perturber les caractérisations des émulsions. Le tensioactif utilisé est de type anionique. Nous avons choisi le dodécylsulfate de sodium (SDS), classiquement utilisé dans la littérature et connu par son efficacité dans la stabilisation de colloïdes polymères [Lunkenheimer *et al.*, 1993; Hall, 1999; Turner *et al.*, 1999]. Sa partie hydrophobe est une chaîne hydrocarbonée à 12 carbones et la partie hydrophile est constituée d'un groupe sulfonate (Figure II.7). Ce tensioactif est fourni par Alfa Aesar (99% en pureté). Sa formule chimique ainsi que ses propriétés physiques sont données ci-dessous :

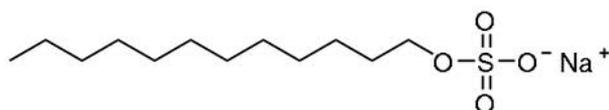


Figure II.7 : Structure chimique du SDS

<b>Masse molaire</b>	288,38 g.mol <sup>-1</sup>
<b>Concentration micellaire critique (CMC) à 25°C</b>	7,80 - 8,30.10 <sup>-3</sup> mol.L <sup>-1</sup>
<b>Nombre d'agrégation à la CMC à 25°C</b>	63 - 64
<b>Rayon de la micelle à la CMC</b>	1,74 – 2,22 nm
<b>Taux d'ionisation de la micelle à 25°C</b>	0,272 ± 0,017
<b>Température de Krafft dans l'eau</b>	8 – 9°C
<b>HLB</b>	40

Tableau II.2 : Caractéristiques physiques du SDS [Cabane *et al.*, 1985; Os *et al.*, 1993; Duplâtre *et al.*, 1996; Vautier-Giongo *et al.*, 2003]

Le SDS est cependant réputé pour les difficultés liées à sa purification. En effet, il forme par hydrolyse du dodécanol, une espèce également tensioactive, quelque soit la forme du stockage du SDS (sous forme solide ou en solution aqueuse). La présence du dodécanol modifie les propriétés tensioactives du SDS lors de certaines études telles que les mesures de tensions superficielles.

De nombreux auteurs se sont intéressés à ce problème et ont tenté de trouver des méthodes de purification : méthodes chromatographiques, méthode classique de recristallisations multiples, suivies ou non d'autres étapes de purification [Clauzel, 2006]. Cependant, les méthodes employées entraînent la perte d'une grande quantité de produit et l'absence totale de dodécanol après purification n'est pas certifiée. La qualité du SDS purifié reste temporaire et ne permet une utilisation à haut degré de pureté qu'à courte échéance au moment où l'hydrolyse du SDS est accélérée par la présence de dodécanol. Nous avons donc choisi d'utiliser le SDS sans purification préalable.

## 2. Phase dispersée

Cette phase est constituée du monomère et de l'agent hydrophobe ou co-stabilisant. Le monomère choisi est le méthacrylate de méthyle (MMA) et l'agent hydrophobe est l'Hexadécane (HD) en raison de sa forte hydrophobicité et sa facilité de mise en œuvre.

### 2.1. Monomère : le méthacrylate de méthyle

Le méthacrylate de méthyle ( $C_5H_8O_2$ ) est un liquide incolore dont l'odeur est légèrement irritante, âcre et détectable dès 0,05 ppm. C'est un composé irritant, facilement inflammable, volatil et partiellement soluble dans l'eau. Ses vapeurs plus lourdes que l'air peuvent exploser en milieu confiné, ou provoquer un retour de flamme [Berthéléme, 2008].

Le méthacrylate de méthyle est utilisé principalement dans la production de feuilles acryliques moulées, d'émulsions acryliques et de résines pour moulage et extrusion. Des polymères et copolymères de méthacrylate de méthyle entrent dans la composition de nombreux produits : revêtements de surface, adhésifs, produits d'étanchéité, enduits pour cuir et papiers, encres, prothèses dentaires, ciments pour chirurgie osseuse, ongles artificiels, semelles orthopédiques...[Berthéléme, 2008].

Le méthacrylate de méthyle est constituée d'une fonction ester associée à une double liaison et un groupement méthyle. Sa formule développée et ses propriétés sont regroupées dans la

Figure II.8 et le Tableau II.3.

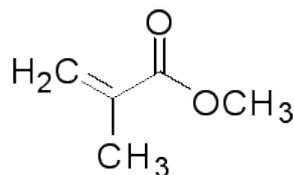


Figure II.8 : Structure chimique du méthacrylate de méthyle

<b>Masse molaire</b>	110,11 g.mol <sup>-1</sup>
<b>Masse volumique</b>	940 kg.m <sup>-3</sup>
<b>Viscosité dynamique à 20°C</b>	0,66 cP
<b>Solubilité dans l'eau à 20°C</b>	16 g.L <sup>-1</sup>
<b>Tension superficielle à 20°C</b>	28 mN.m <sup>-1</sup>

Tableau II.3 : Propriétés physiques du MMA

Le MMA utilisé pour cette étude est fourni par Aldrich. Il présente un inhibiteur « hydroquinone » à 100 ppm afin d'empêcher sa polymérisation à température ambiante. Cet inhibiteur doit être retiré avant l'utilisation du MMA. Cette déstabilisation se fait en colonne en présence d'une alumine neutre et basique permettant de retenir l'inhibiteur. Le MMA déstabilisé est par la suite stocké à 5°C.

## 2.2. Agent hydrophobe : hexadécane

L'hexadécane est un hydrocarbure saturé de la famille des alcanes de formule C<sub>16</sub>H<sub>34</sub>. Ce composé est largement utilisé dans l'élaboration des émulsions. Sa faible solubilité dans l'eau fait qu'il reste confiné dans la phase dispersée afin de limiter la déstabilisation de l'émulsion par mûrissement, comme décrit dans le Chapitre I.

La structure et les propriétés physiques de l'hexadécane sont fournies ci-dessous.



Figure II.9 : Formule développée de l'hexadécane

<b>Masse molaire</b>	226,44 g.mol <sup>-1</sup>
<b>Densité</b>	0,773 g.mL <sup>-1</sup>
<b>Température de fusion</b>	18°C
<b>Solubilité dans l'eau</b>	1,14×10 <sup>-9</sup> L.L <sub>aq</sub> <sup>-1</sup> [Asua, 2002]

Tableau II.4 : Propriétés physiques de l'hexadécane

### 3. Amorceurs de la polymérisation

Différents amorceurs ont été étudiés. Ces amorceurs sont classés selon leurs natures :

- *Amorceurs hydrosolubles* :

Le persulfate de potassium : KPS (K<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>)

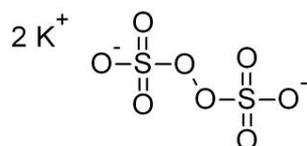


Figure II.10 : Structure du KPS

- *Amorceurs organosolubles* :

- Le peroxyde de lauroyle : LPO (C<sub>24</sub>H<sub>46</sub>O<sub>4</sub>). Cet amorceur est bien utilisé dans la littérature et est aussi connu pour son rôle de co-stabilisant.

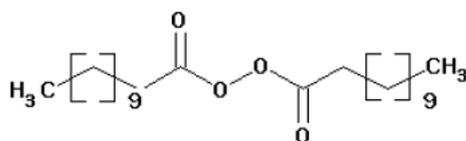


Figure II.11 : Structure du LPO

- Azobisisobutyronitrile : AIBN (C<sub>8</sub>H<sub>12</sub>N<sub>4</sub>)

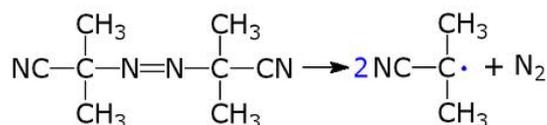


Figure II.12 : Structure de l'AIBN et du radical issu de sa décomposition

Les propriétés physiques de ces amorceurs sont regroupées dans le Tableau II.5.

Propriété	Amorceur		
	LPO	AIBN	KPS
Masse molaire (g.mol <sup>-1</sup> )	398,6	164,21	270,23
Masse volumique (g.cm <sup>-3</sup> )	0,91	1,1	2,47
Solubilité (g/100g H <sub>2</sub> O) à 20°C	2×10 <sup>-9</sup>	0,04	5,29
Constante de dissociation k <sub>d</sub> (s <sup>-1</sup> )	3,11×10 <sup>-5</sup> (à 80°C)	(à 75°C)	-

Tableau II.5 : Propriétés physiques des différents amorceurs [Guillet *et al.*, 1969; Alduncin *et al.*, 1994]

#### 4. Concentrations en réactifs

Les concentrations des différents composés sont présentées dans le Tableau II.6 :

Composé	Quantité
Eau	Fraction volumique [0,5 – 0,85]
MMA	Fraction volumique [0,15 – 0,5]
SDS	[1 – 6] g.L <sup>-1</sup>
HD	[1 – 10]% en masse par rapport au MMA
Amorceur (LPO, AIBN, KPS)	1% en masse par rapport au MMA

Tableau II.6 : Concentrations des différents composés

### III. Techniques de caractérisation

Différentes techniques de caractérisation ont été utilisées dans le cadre de ce travail. La diffusion dynamique de la lumière a été adoptée pour déterminer la taille des gouttelettes ainsi que la taille des particules de polymères. La microscopie à transmission (MET) a été utilisée pour donner plus d'informations sur la morphologie de la suspension colloïdale.

Les mesures de la tension interfaciale entre la phase dispersée et la phase continuée ont été réalisées par tensiométrie.

#### 1. Mesure de la taille des gouttelettes et particules par Diffusion Dynamique de la Lumière (DDL)

Dans le cas général, les objets à caractériser par DDL sont tridimensionnels et peuvent nécessiter la détermination de trois paramètres (longueur, largeur et hauteur) afin d'avoir une description complète.

La DDL suppose que l'objet est sphérique et rapporte la taille mesurée comme un « diamètre de sphère équivalente » (Figure II.13).

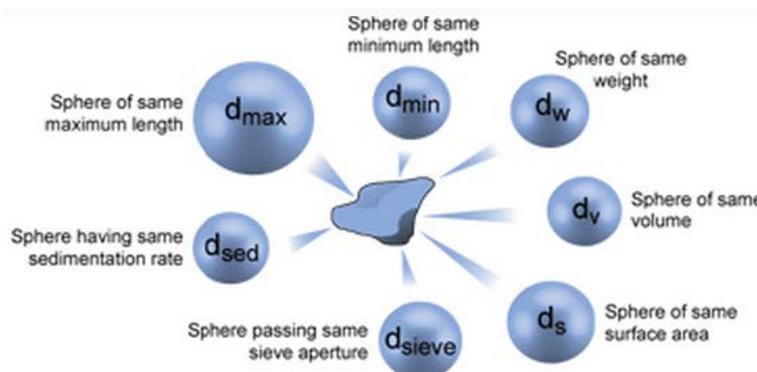


Figure II.13 : Exemples de diamètre de sphère équivalente pour une particule de forme irrégulière

##### 1.1. Description de la technique

Cette technique est basée sur la théorie de la PCS : Photon Correlation Spectroscopy, appelée aussi DQL : Diffusion Quasi-élastique de la Lumière. Elle est fondée sur la mesure du mouvement brownien des particules (mouvement aléatoire des particules provoqué par les impacts des molécules du solvant sur la surface de la particule). La fréquence et l'amplitude de ce mouvement dépendent de la taille de la particule et de la viscosité du solvant : à une viscosité donnée, plus la particule est petite et plus son mouvement brownien présente une fréquence et une amplitude relative importante. De même, plus la valeur de la viscosité du

solvant est faible, plus ce mouvement brownien est rapide et ample pour une particule de taille donnée. Il est donc important de maîtriser la viscosité et donc la température du milieu. Le déplacement des particules sous l'effet des fluctuations de concentrations est caractérisé par le coefficient de diffusion translationnel ( $D$ ) qui, d'après la loi de Stokes-Einstein, est lui-même proportionnel au diamètre hydrodynamique  $d(H)$  de la particule :

$$d(H) = \frac{k T}{3 \pi \eta D} \quad \text{Eq. II.1}$$

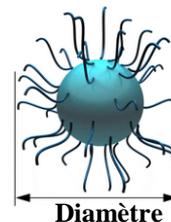
Où

$T$  Température absolue (K)

$D$  Coefficient de diffusion translationnel ( $m^2 \cdot s^{-1}$ )

$\eta$  Viscosité dynamique (cP)

$k$  constante de Boltzmann =  $1,3806503 \times 10^{-23} m^2 \cdot kg \cdot s^{-2} \cdot K^{-1}$



Diamètre hydrodynamique

L'appareil utilisé pour ces mesures est le Zetasizer Nano de Malvern et plus précisément la version Zetasizer Nano S (Figure II.14).



Figure II.14 : Zetasizer Nano S Malvern

Le montage optique (Figure II.15) est constitué d'une source laser monochromatique (1) (laser HeNe, longueur d'onde  $\lambda = 632,8$  nm) pour éclairer l'échantillon placé dans une cellule de mesure (2). Un détecteur (3) est utilisé pour mesurer la lumière diffusée. Dans la série Zetasizer Nano, le détecteur est immobilisé dans une direction faisant un angle soit de  $173^\circ$  soit de  $90^\circ$  avec la direction de l'onde incidente. Nous travaillons ici avec un angle de  $173^\circ$ . L'intensité de la lumière diffusée doit être comprise dans une gamme bien précise pour pouvoir être mesurée par le détecteur : le détecteur est saturé s'il y a trop de lumière. Pour y remédier, un atténuateur (4) est utilisé pour réduire l'intensité de la source de laser et donc réduire l'intensité diffusée. Pour les échantillons qui ne diffusent pas assez de lumière, tel est le cas des petites particules ou des échantillons de faible concentration, l'atténuateur permet d'augmenter l'intensité de la source laser afin d'avoir plus de lumière qui traverse l'échantillon et donc augmenter la lumière diffusée par ce dernier. De même, dans le cas de grosses particules ou des échantillons concentrés qui diffusent plus de lumière, la position appropriée de l'atténuateur est automatiquement déterminée par le logiciel Nano afin de

diminuer l'intensité diffusée. Le signal de l'intensité diffusée détectée (par le détecteur) est par la suite transmis à une carte de traitement numérique appelée corrélateur (5). Ce dernier compare l'intensité diffusée à des intervalles de temps successifs pour dériver la vitesse à laquelle l'intensité est variable (fluctuations de la lumière diffusée dues au mouvement brownien des particules). Cette information est transmise à un ordinateur (6) où le logiciel Nano analyse ces données et tire les informations correspondantes à la taille.

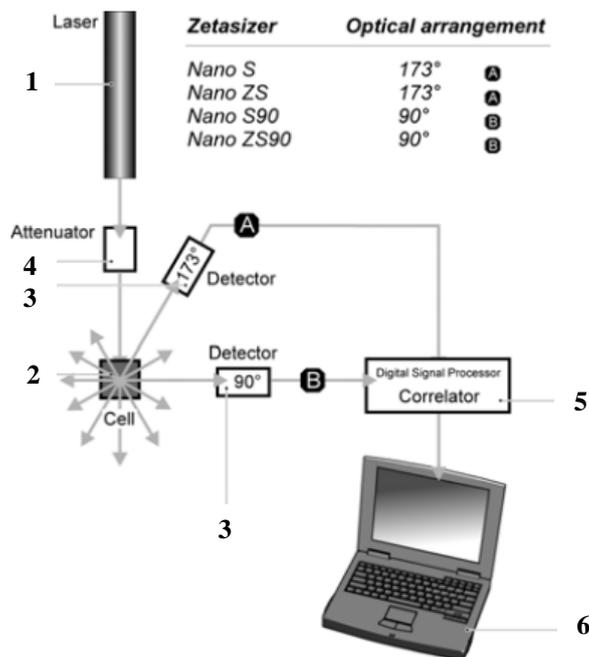


Figure II.15 : Configuration du Zetasizer Nano

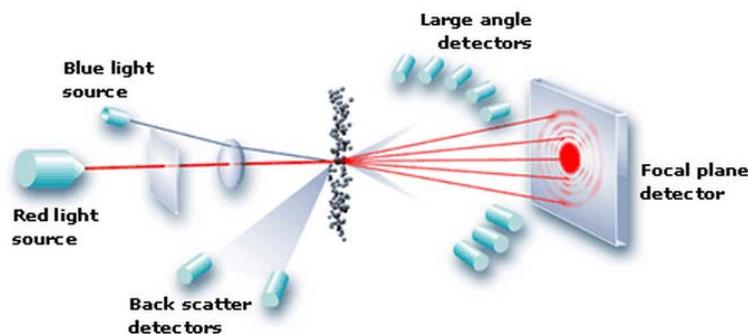


Figure II.16 : Principe de la diffraction Laser

Comme évoqué précédemment, le corrélateur permet d'obtenir la fonction d'autocorrélation du signal. Cette fonction représente la probabilité de retrouver une particule à un instant  $t+\tau$  au même point de l'espace où elle se trouvait à l'instant  $t$  : plus une particule est petite et plus cette probabilité est faible, plus une particule possède un grand diamètre et plus cette probabilité est forte. Cette fonction d'autocorrélation ( $G$ ) est une exponentielle décroissante

du temps dans le cas d'une distribution monomodale de particules. Sa forme est beaucoup plus complexe dans le cas d'une distribution de particules de tailles différentes. L'analyse devient très difficile, voire impossible si l'échantillon contient une distribution de très grandes (plusieurs micromètres) et de très petites particules (quelques nanomètres) colloïdales. En effet, les grandes particules, même présentes en faible concentration, contribuent de façon majoritaire à l'intensité diffusée et peuvent de ce fait occulter la contribution des petites particules, pourtant majoritaires, à l'intensité totale diffusée. D'après la théorie de Rayleigh et dans la limite des tailles de particules petites devant la longueur d'onde de la lumière, l'intensité diffusée est proportionnelle au diamètre de la particule élevé à la puissance 6 (une particule de 100 nm diffuse un million de fois plus qu'une particule de 10 nm).

L'expression générale de la fonction d'autocorrélation se présente comme suit :

$$G(t) = \sum i(t) \cdot i(t+\tau) \quad \text{Eq. II.2}$$

avec  $\tau$  est la période d'échantillonnage du corrélateur variant de 50 ns à quelques ms.

$G(t)$  s'écrit aussi :

$$G(t) = \sum c_i \exp(-\gamma_i t) \quad \text{Eq. II.3}$$

Où

$c_i$  Intensité diffusée par les particules de taille  $i$

$\gamma_i = D_i q^2$

$D_i$  Coefficient de diffusion translationnel pour les particules de taille  $i$

$q$  Vecteur d'onde

Le vecteur d'onde  $q$  est défini comme suit :

$$q = \frac{4 \pi \sin\left(\frac{\alpha}{2}\right)}{\lambda} \quad \text{Eq. II.4}$$

Où

$n$  Indice de réfraction du milieu de suspension

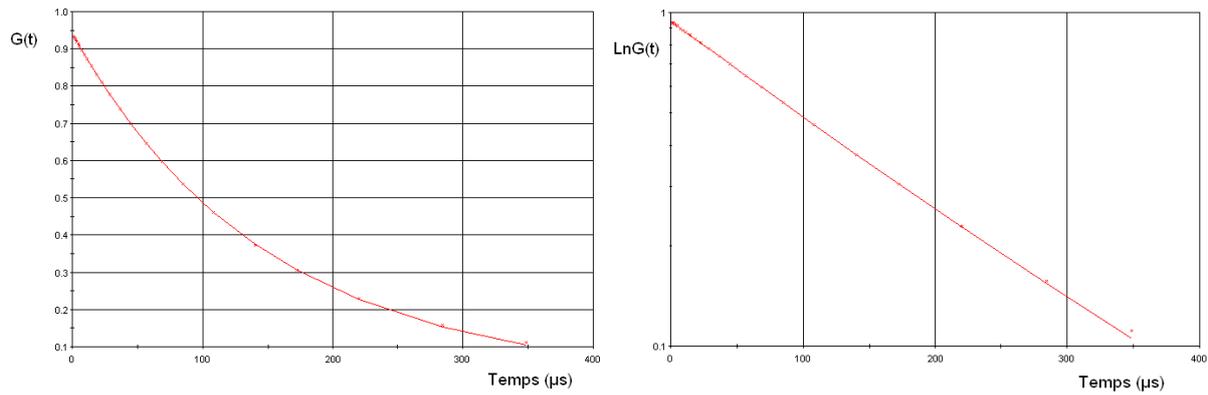
$\lambda$  Longueur d'onde de la source laser

$\alpha$  Angle entre la source laser et le détecteur

$q$  est donc une constante.

La détermination du coefficient de diffusion translationnel ( $D$ ) et de l'indice de polydispersité (PDI) est, comme décrit précédemment, basée sur la méthode des cumulants en exprimant  $\ln G(t)$  en fonction du temps sous la forme d'un polynôme de second degré (cf Figure II.17).

$$\ln G(t) = a + b t + c t^2 \quad \text{Eq. II.5}$$



**Figure II.17 : Fonction d'autocorrélation**

Le coefficient  $b$  est égal au coefficient de diffusion translationnel. Le Zaverage est ainsi déduit de l'Eq. II.1 et représente le diamètre correspondant à une distribution monomodale. L'indice de polydispersité PDI est défini comme la variance de la distribution :

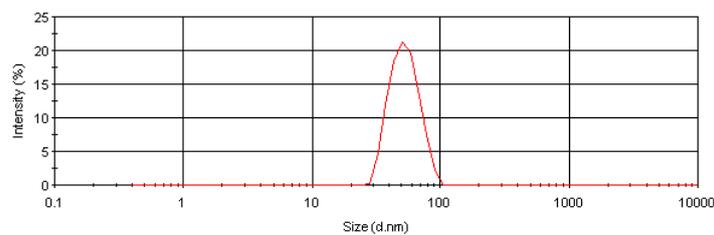
$$\text{PDI} = \frac{2c}{b^2} \quad \text{Eq. II.6}$$

Le PDI est un nombre qui prend des valeurs inférieures à 1 et donne une indication sur la polydispersité de la distribution.

- 0 – 0,05 : distribution monodisperse
- 0,05 – 0,1 : distribution quasi-monodisperse
- 0,1 – 0,7 : la distribution peut être considérée mono ou polydisperse
- > 0,7 : distribution polydisperse

La méthode des cumulants offre des résultats intéressants pour une distribution monomodale étroite, définie par le diamètre moyen des particules et leur polydispersité.

Finalement, le Zetasizer rend pour un même échantillon trois tailles : un diamètre en intensité, un diamètre en volume et un diamètre en nombre (Figure II.18, II.19 et II.20).



**Figure II.18 : Distribution de taille en intensité**

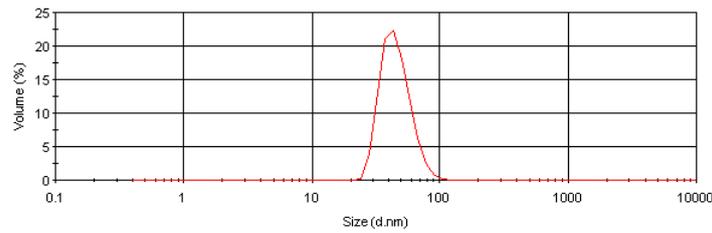


Figure II.19 : Distribution de taille en volume

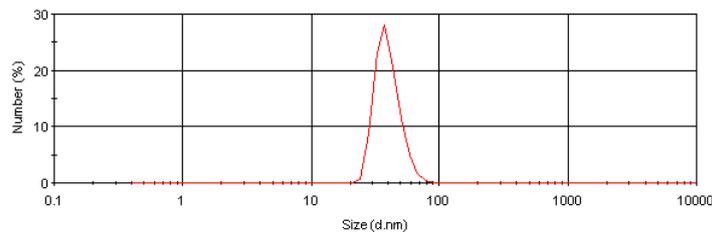


Figure II.20 : Distribution de taille en nombre

Nous avons finalement choisi d'exprimer les tailles de nos émulsions en diamètre en volume.

## 1.2. Procédure expérimentale

Après la préparation de l'émulsion, une quantité est prélevée et est diluée 100 fois dans l'eau. Le choix de la dilution a été déterminé expérimentalement. Un échantillon donné a été dilué à différentes concentrations et la détermination de la dilution optimale a été basée sur les graphes suivants :

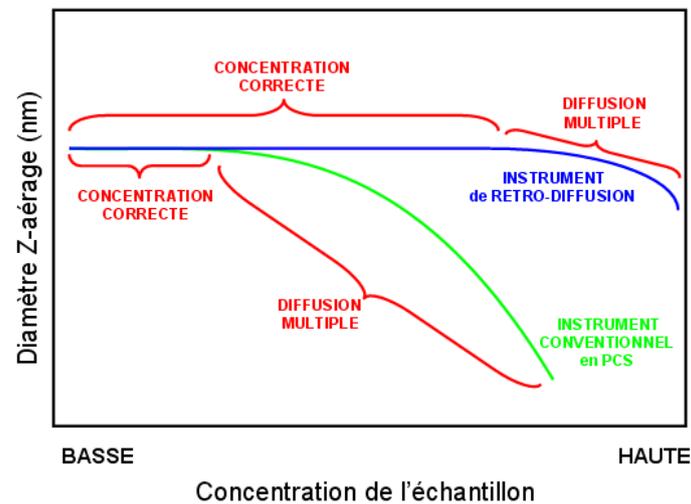


Figure II.21 : Critères de choix de la concentration de l'échantillon

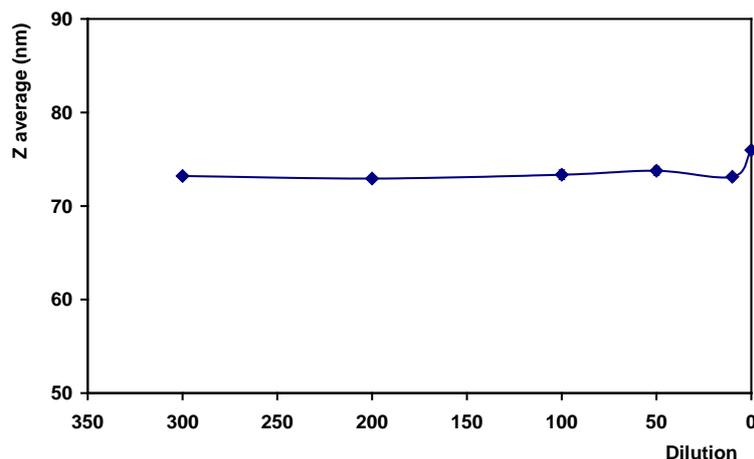


Figure II.22 : Exemple de choix de la dilution pour un échantillon de taille moyenne 73 nm

En se basant sur les Figures II.21 et II.22, nous avons choisi de garder une dilution de 100 pour toutes nos mesures. De plus, afin de s'affranchir des problèmes de diffusion parasites, dus à la présence de bulles d'air et à la présence de poussières dans la solution à analyser, il est nécessaire de travailler avec des suspensions extrêmement propres et de filtrer l'échantillon une fois dilué avant son introduction dans la cuvette de mesure. Cette filtration est effectuée à l'aide d'un filtre seringue de taille bien définie. Par la suite, l'échantillon filtré est introduit dans une cuvette en verre. Cette cuvette est utilisée pour tous les échantillons et est bien lavée après chaque utilisation. La cuvette est enfin introduite dans l'appareil et les mesures sont menées. La taille et la distribution de taille obtenues résultent de la moyenne de trois mesures sur un échantillon donné.

## 2. Mesure de la tension interfaciale

### 2.1. Description de la technique

La tension interfaciale (pour les interfaces liquide/liquide) ou superficielle (pour les interfaces liquide/gaz) est mesurée par la méthode de la goutte (pendante ou montante). Une goutte (de liquide ou de gaz) est formée automatiquement à l'extrémité de l'aiguille d'une seringue dans une cuvette contenant un autre liquide. La goutte est éclairée par une source lumineuse uniforme, de type sphère intégrante, l'image de son profil est projetée par un objectif télécentrique sur une caméra CCD et est numérisée et ensuite traitée par le logiciel pour déterminer plusieurs fois par seconde la tension interfaciale, la surface et le volume de la goutte (Figure II.23 et II.24).

Les différents composants sont illustrés dans la Figure II.24 et décrit ci-dessous.

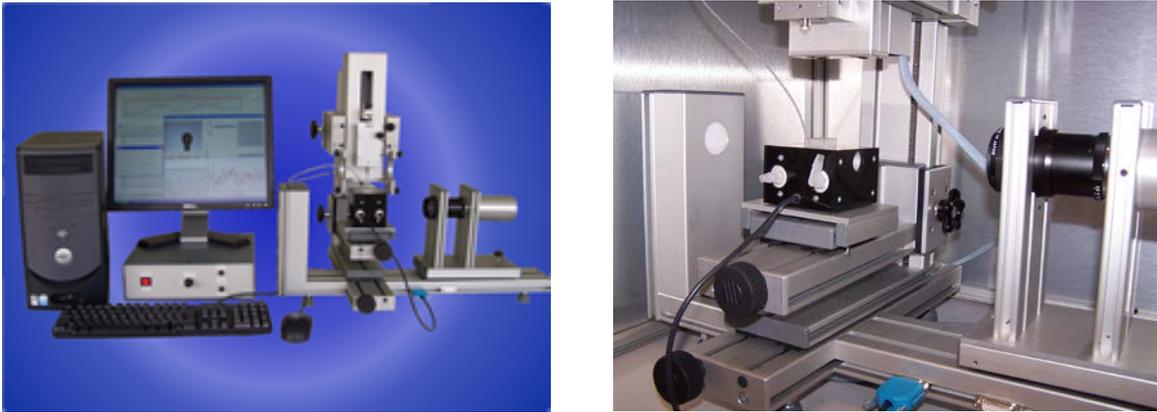


Figure II.23 : Tracker : mesure de tension interfaciale

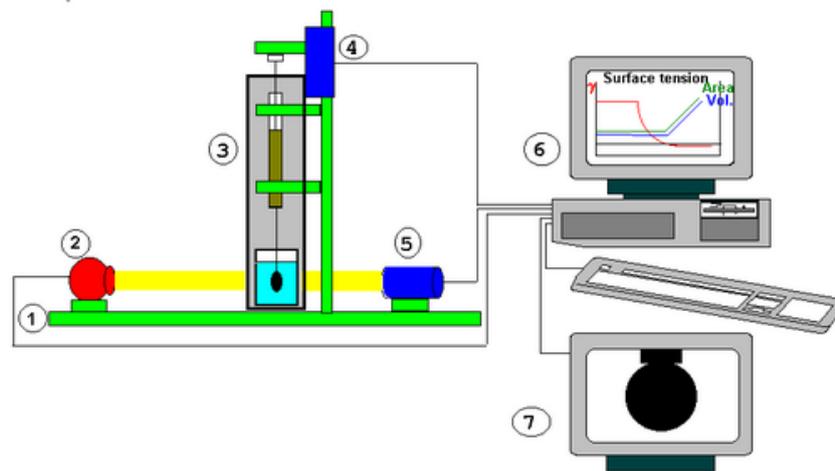


Figure II.24 : Schéma simplifié des différents composants du Tracker : 1 - Banc d'optique, 2 - Source lumineuse, 3 - Cellule de mesure, 4 - Pousse seringue, 5 - Optique et caméra, 6 - Ordinateur, 7 - Ecran de contrôle.

- **Système d'injection (3 et 4) :**

La goutte est formée à l'extrémité d'un capillaire relié à une seringue dont le piston est commandé par un moteur. La verticalité de l'extrémité du capillaire est réglable pour pouvoir former des gouttes rigoureusement axisymétriques. Ce réglage est assisté par ordinateur.

L'aiguille est droite pour former des gouttes pendantes et recourbée 180° pour des gouttes montantes. Cette flexibilité offerte par l'appareil permet de faire face à pratiquement toutes les configurations de densité et d'opacité des liquides.

La goutte est formée soit manuellement soit automatiquement par l'appareil. Il suffit à l'utilisateur de définir son volume et sa vitesse de formation.

- **Source lumineuse, caméra CCD + optique spécifique (2 et 5) :**

La source lumineuse permet de fournir une luminosité homogène dans toutes les directions de l'espace. Cette conception assure un éclairage uniforme de la goutte qui donne un contraste constant de l'image et de son contour par rapport à l'arrière-plan.

La caméra CCD est à la norme CCIT analysant 25 images par seconde au format 640×512 pixels.

L'optique est de type télécentrique. Ainsi le grandissement du système optique ne dépend pas de la distance de l'objectif à la goutte et la calibration optique peut être faite une fois pour toute, alors qu'avec tout autre type d'objectif, il serait nécessaire de la reprendre avant d'effectuer toute mesure. Néanmoins, le logiciel effectue une ultime correction optique afin d'obtenir la plus grande précision sur la forme du contour de la goutte.

Cette conception offre par conséquent une très grande convivialité et souplesse d'utilisation de l'appareil tout en donnant la plus grande précision sur les mesures de la tension interfaciale.

## 2.2. Mesure de la tension interfaciale

La tension interfaciale entre deux fluides est calculée à partir de la forme du profil d'une goutte d'un premier fluide formée à l'extrémité d'un capillaire qui plonge dans une cuvette contenant le second fluide.

La goutte est en équilibre entre la tension interfaciale et la pesanteur. Ces forces sont antagonistes. La tension interfaciale tend à lui donner une forme sphérique tandis que la pesanteur tend à l'allonger, si bien que sa forme d'équilibre ressemble à celle d'une poire. L'influence de la tension interfaciale sur la forme de la goutte peut être observée au cours de l'adsorption d'un tensioactif quelconque. On observe la goutte qui s'allonge et l'aire de l'interface qui augmente au fur et à mesure de la décroissance de la tension interfaciale avec le temps.

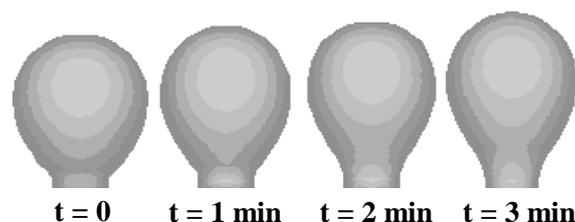
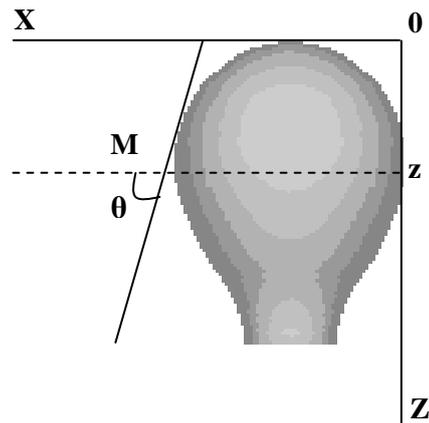


Figure II.25 : Evolution de la forme d'une goutte sous l'effet de tensioactif



Ce calcul fait appel aux deux équations suivantes :

- L'équation de Laplace –Young :

$$\Delta P_L = \sigma \left( \frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right) \quad \text{Eq. II.7}$$

- L'équation de l'équilibre de la goutte sous l'action de la pesanteur et de la tension interfaciale :

$$2\pi x \sigma \sin\theta = V (\rho_1 - \rho_2)g + \pi x^2 g \quad \text{Eq. II.8}$$

Où

$\Delta P_L$  Variation de la pression à travers l'interface, due à la courbure de l'interface

$\sigma$  Tension interfaciale

$R_1$  et  $R_2$  Rayons de courbures principaux de l'interface

$x$  et  $z$  Coordonnées de M sur le contour de l'image de la goutte

$V$  Volume de la goutte sur le plan horizontal d'altitude  $z$

$\theta$  L'angle de la tangente de M au contour de l'image de la goutte

$\rho_1$  et  $\rho_2$  Masses volumiques des deux fluides

$g$  Accélération de la pesanteur

## **CHAPITRE III**

### **Emulsification dans le RMX<sup>®</sup> : Influence des paramètres du procédé et de la composition**



« Un problème sans solution est un problème mal posé »

*Albert Einstein*

## Introduction

L'objectif de ce chapitre est d'étudier l'influence d'un certain nombre de paramètres sur la taille des gouttelettes obtenues. Ces paramètres sont divisés en deux grandes familles :

- **Paramètres de composition ou formulation :** ces paramètres regroupent les concentrations des différents constituants :
  - Concentration en tensioactif
  - Concentration en co-stabilisant
  - Concentration en monomère
- **Paramètres liés au procédé :** il s'agit des paramètres propres au dispositif :
  - La perte de charge  $\Delta P$  entre les deux chambres de mélange
  - Le nombre de cycles ( $N_c$ ) ou, à  $\Delta P$  donné, le temps d'émulsification ou l'énergie spécifique de mélange
  - La géométrie de l'élément de mélange : cette géométrie est donnée par le nombre de trous, leurs diamètres et leurs longueurs.

Pour un élément de mélange donné, le temps d'émulsification est directement lié à la perte de charge  $\Delta P$  et  $N_c$  : ainsi, pour un  $N_c$  donné, le temps d'émulsification diminue lorsque  $\Delta P$  augmente. Quant à l'énergie spécifique de mélange, elle est directement liée à  $N_c$  et  $\Delta P$

L'étude de l'influence de l'ensemble de ces paramètres nous permettra par la suite d'effectuer une analyse dimensionnelle afin de trouver une corrélation propre au procédé et permettant de relier les tailles des gouttelettes générées aux différents paramètres. Cette analyse sera décrite en détails dans le Chapitre IV.

L'influence de chacun des paramètres sur la taille des gouttelettes a été étudiée indépendamment des autres. En effet, lors de l'étude de l'effet d'un paramètre, tous les autres paramètres doivent être constants et seulement le paramètre en question varie.

Pour cela, nous avons tout d'abord défini des conditions expérimentales de référence regroupées dans le Tableau III.1.

La reproductibilité des expériences a été aussi étudiée et chaque expérience a été répétée trois fois pour pouvoir obtenir une valeur moyenne de la taille des gouttelettes. Sachant que sur chaque expérience, trois mesures DDL ont été effectuées, les tailles représentées

correspondent ainsi à une valeur moyenne sur 9 mesures.

<b>Formulation</b>	85% vol Eau
	15% vol MMA
	[SDS] = 4 g.L <sup>-1</sup>
	[HD] = 4% wt/MMA
<b>Paramètres Procédé</b>	Nc = 500
	ΔP = 15 bars
	Élément de Mélange (EM) :
	<ul style="list-style-type: none"> <li>• d<sub>trou</sub> = 0,5 mm</li> <li>• L<sub>trou</sub> = 2 mm</li> <li>• n = 3</li> </ul>

Tableau III.1 : Conditions de référence

## I. Influence des paramètres procédés

### 1. Etude préliminaire

Compte tenu de la géométrie des éléments de mélange étudiés (Figure III.1), nous pouvons définir un facteur de contraction (FC) comme étant le rapport entre la surface de la chambre de mélange et la surface totale des trous :

$$FC = \frac{d_c^2}{n d_{\text{trou}}^2} \quad \text{Eq. III.1}$$

Où

d<sub>c</sub> Diamètre de la chambre (m)

d<sub>trou</sub> Diamètre d'un trou (m)

n Nombre de trous

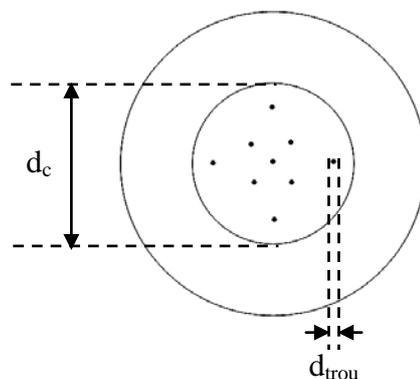


Figure III.1 : Représentation schématique de l'élément de mélange

FC permet de rendre compte de l'intensité de l'écoulement élongationnel. En effet, plus FC est important, plus l'écoulement élongationnel est prononcé.

Différents éléments de mélange ont été étudiés dans le cadre de ce travail. Ces éléments, présentés dans le Chapitre II, diffèrent par les valeurs de  $n$ , de  $d_{\text{trou}}$  et de la longueur des trous  $L_{\text{trou}}$ . On a fait varier  $n$  entre 1 et 10,  $d_{\text{trou}}$  entre 0,2 et 1 mm et  $L_{\text{trou}}$  entre 1 et 5 mm. Nous rappelons les caractéristiques des différents éléments de mélanges dans le Tableau III.2.

Référence	$n$	$d_{\text{trou}}$ (mm)	$L_{\text{trou}}$ (mm)
<b>EM 0,2 (10)</b>	10	0,2	1
-	3	0,5	1
<b>EM 0,5 (3)</b>	3	0,5	2
-	3	0,5	3
-	3	0,5	4
<b>EM 0,5 (6)</b>	6	0,5	2
<b>EM 0,8 (3)</b>	3	0,8	2
<b>EM 1 (1)</b>	1	1	5
<b>EM 1 (5)</b>	5	1	5

Elément de mélange de référence

Tableau III.2 : Caractéristiques des éléments de mélange étudiés

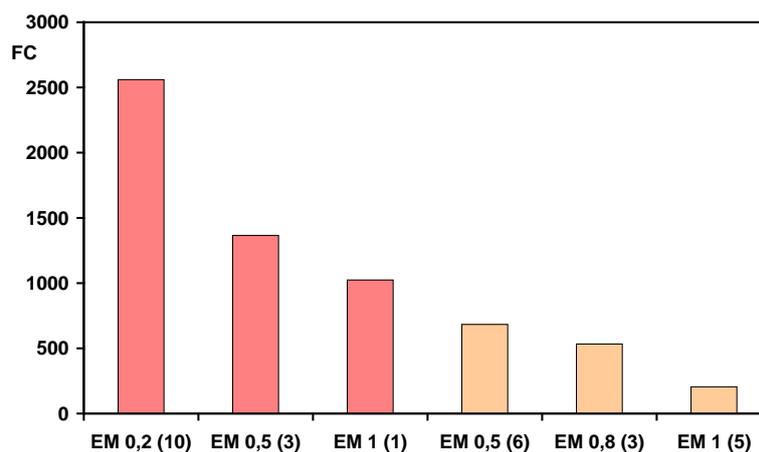


Figure III.2 : Facteurs de contraction (FC) des éléments de mélange étudiés

Par la suite, les éléments de mélange seront notés comme suit (Tableau III.2) : EM  $d_{\text{trou}}$  ( $n$ ). Par exemple, l'élément de mélange ayant 3 trous avec  $d_{\text{trou}} = 0,5$  mm sera noté EM 0,5 (3). Les éléments de mélange qui ne possèdent pas de référence ne seront pas appelés dans le texte

et ont été utilisés juste pour comparaison.

En raison de contraintes liées à la géométrie du mélangeur et à l'usinage, la longueur  $L_{\text{trou}}$  varie relativement peu (entre 1 et 5 mm).

### 1.1. Estimation des différentes pertes de charges

La première partie de ce chapitre consiste à étudier l'influence des paramètres liés au procédé sur la taille des gouttelettes. Un de ces paramètres correspond à la perte de charge  $\Delta P$  c'est-à-dire la différence de pression entre les deux chambres de mélange. Cette perte de charge est en effet la somme de différentes contributions :

- Une perte de charge régulière  $\Delta P_f$  : c'est la perte de charge due au passage de la matière à travers le trou.
- Une perte de charge singulière  $\Delta P_s$  : elle est divisée en deux types :

*Une perte de charge singulière en entrée notée  $\Delta P_{se}$*  : elle est due au changement de section ou rétrécissement de section à cause du passage de la matière d'une grande section vers une petite section dans le cas d'un écoulement convergent à l'entrée de trou.

*Une perte de charge singulière en sortie notée  $\Delta P_{ss}$*  : elle est due à un élargissement de section à cause du passage de la matière d'une petite section vers une grande section, c'est le cas de l'écoulement divergent en sortie du trou.

Ainsi la perte de charge totale  $\Delta P$  est égale à :  $\Delta P = \Delta P_f + \Delta P_{se} + \Delta P_{ss}$

#### ■ Détermination de $\Delta P_{se}$ et $\Delta P_{ss}$

La perte de charge singulière fait intervenir un coefficient de singularité  $\xi$  caractéristique de la géométrie de la singularité. Elle est donnée par la relation suivante :

$$\Delta P_s = \xi \frac{\rho_c \langle u \rangle^2}{2} \quad \text{Eq. III.2}$$

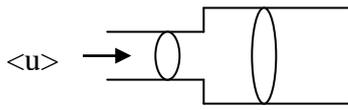
Où

$\rho_c$  Masse volumique du fluide ( $\text{kg.m}^{-3}$ )

$\langle u \rangle$  Vitesse moyenne ( $\text{m.s}^{-1}$ ), elle correspond à  $v_{\text{trou}}$  dans notre cas

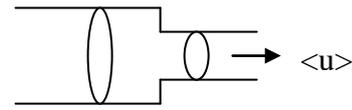
$\xi$  Coefficient de singularité défini selon les cas schématisés dans la Figure III.3

Cas d'un élargissement brusque



$$\xi = \left[ 1 - \left( \frac{a}{A} \right) \right]^2$$

Cas d'un rétrécissement brusque



$$\xi = \left[ \frac{1}{C} - 1 \right]^2$$

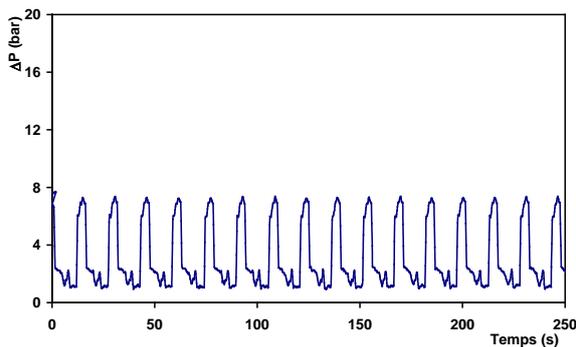
$$C = 0,59 + 0,41 \left( \frac{a}{A} \right)^3$$

Figure III.3 : Coefficients de singularité dans le cas d'un élargissement et d'un rétrécissement de section

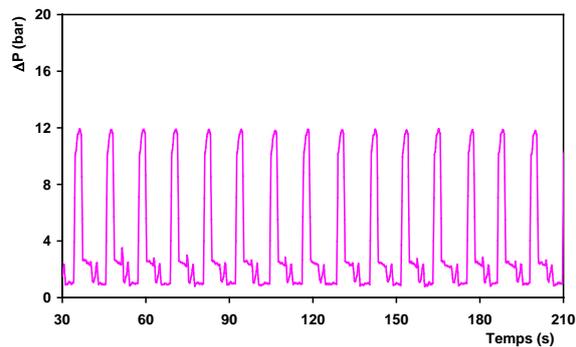
a et A sont respectivement la section du trou et de la chambre, de sorte que :  $\frac{a}{A} = \left( \frac{d_{\text{trou}}}{d_c} \right)^2$

Dans le cas d'un élément de mélange à plusieurs trous,  $\frac{a}{A} = \frac{n d_{\text{trou}}^2}{d_c^2} = \frac{1}{FC}$

La perte de charge totale  $\Delta P$  est comprise entre 5 et 20 bars. Ces valeurs sont données par un bilan de forces appliqué sur les pistons permettant de convertir la pression d'air fournie par le compresseur dans les vérins pneumatiques en perte de charge entre les deux chambres de mélange. Ce calcul a pu être validé par des mesures de pression effectuées à l'aide d'un capteur de pression installé sur l'une des chambres de mélange, le plus près possible de l'élément de mélange afin de mesurer correctement  $\Delta P$ . Ces mesures sont illustrées dans la Figure III.4.



$\Delta P = 5$  bars



$\Delta P = 10$  bars

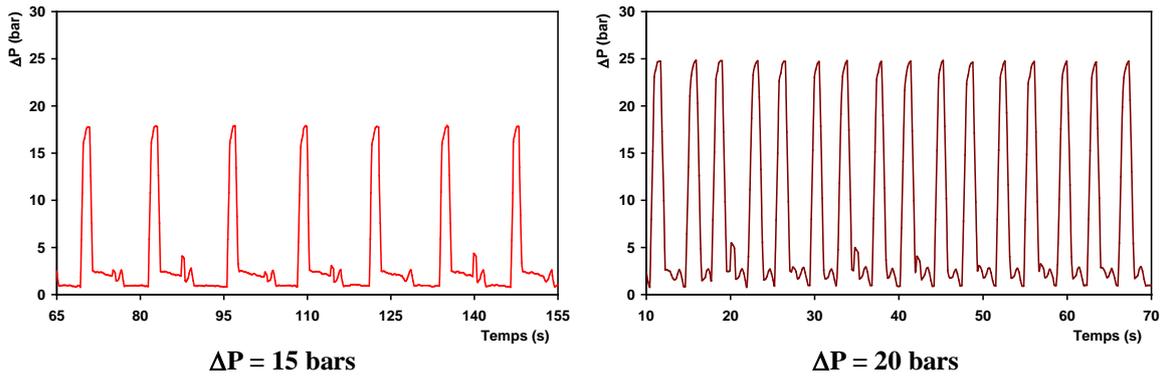


Figure III.4 : Mesures de la perte de charge totale  $\Delta P$  pour l'EM 0,5 (3)

La Figure III.4 montre que la perte de charge  $\Delta P$  calculée à partir de la pression pneumatique des vérins correspond avec une bonne approximation à celle mesurée avec le capteur de pression.

Pour chaque valeur de  $\Delta P$  et pour un élément de mélange donné, nous pouvons en principe mesurer le temps d'un cycle ( $t_{\text{cycle}}$  : temps nécessaire pour un aller-retour des pistons). Connaissant la course des pistons, il est alors possible d'accéder à la vitesse de déplacement des pistons ( $v_{\text{piston}}$ ) ainsi qu'au débit total  $Q$  à travers l'élément de mélange qui s'exprime comme suit :

$$Q = v_{\text{piston}} \times S_{\text{piston}} \quad \text{Eq. III.3}$$

Où

$Q$  Débit total ( $\text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ )

$v_{\text{piston}}$  Vitesse de déplacement des pistons ( $\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$ )

$S_{\text{piston}}$  Section des pistons ( $\text{m}^2$ )

Ce débit total  $Q$  est réparti dans les trous de l'élément de mélange lors du passage de la matière d'une chambre vers l'autre. On peut donc écrire :

$$Q = n \times Q_{\text{trou}} \quad \text{Eq. III.4}$$

Où

$n$  Nombre de trous

$Q_{\text{trou}}$  Débit par trou ( $\text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ )

Avec

$$Q_{\text{trou}} = v_{\text{trou}} \times \pi \frac{d_{\text{trou}}^2}{4} \quad \text{Eq. III.5}$$

Où

$v_{\text{trou}}$  Vitesse moyenne dans le trou ( $\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$ )

$d_{\text{trou}}$  Diamètre du trou (m)

Finalement, on peut écrire :

$$v_{\text{piston}} \times d_{\text{piston}}^2 = n \times v_{\text{trou}} \times d_{\text{trou}}^2$$

$$v_{\text{trou}} = v_{\text{piston}} \times \frac{d_{\text{piston}}^2}{n d_{\text{trou}}^2}$$

$$v_{\text{trou}} = v_{\text{piston}} \times \text{FC}$$

**Eq. III.6**

On retrouve le facteur de contraction FC défini précédemment. Ainsi, la connaissance de  $v_{\text{piston}}$  permet d'accéder facilement à  $v_{\text{trou}}$ .

Par exemple, pour l'élément de mélange EM 0,2 (10) :

$\Delta P$ (bar)	$t_{\text{cycle}}$ (s)	$v_{\text{piston}}$ (m.s <sup>-1</sup> )	$Q$ (cm <sup>3</sup> .s <sup>-1</sup> )	$Q_{\text{trou}}$ (cm <sup>3</sup> .s <sup>-1</sup> )	$v_{\text{trou}}$ (m.s <sup>-1</sup> )
5	8,12	$1,10 \times 10^{-2}$	8,87	0,89	28
10	6,14	$1,46 \times 10^{-2}$	11,73	1,17	37
15	5,34	$1,68 \times 10^{-2}$	13,48	1,35	43
20	4,62	$1,94 \times 10^{-2}$	15,58	1,56	50

**Tableau III.3 : Mesures expérimentales du temps de cycle, du débit total, du débit par trou, de la vitesse dans un trou et de la vitesse de déplacement des pistons à travers les mesures de  $\Delta P$**

Toutefois, la Figure III.4 fait apparaître dans certains cas, un temps de cycle plus long que le temps effectif de passage du fluide à travers l'élément de mélange (cf courbe pour  $\Delta P = 15$  bars). Cette différence est liée à un problème d'acquisition de données et a été constaté postérieurement à la réalisation de certains essais.

Afin de pouvoir exploiter malgré tout l'ensemble des résultats obtenus et vu les faibles valeurs de la longueur du trou  $L_{\text{trou}}$  (Tableau III.2), nous avons postulé l'hypothèse de négliger la contribution de la perte de charge régulière  $\Delta P_f$ . Cette hypothèse est vérifiée selon la démarche décrite ci-dessous.

En partant de l'hypothèse de négliger la perte de charge régulière c'est-à-dire  $\Delta P = \Delta P_{\text{se}} + \Delta P_{\text{ss}}$ , nous allons vérifier si les résultats du Tableau III.3 sont corrects.

Sachant que  $\Delta P_{\text{se}} = \xi_e \frac{\rho_c v_{\text{trou}}^2}{2}$  et  $\Delta P_{\text{ss}} = \xi_s \frac{\rho_c v_{\text{trou}}^2}{2}$

$\xi_e$  et  $\xi_s$  sont calculés à partir des équations de la Figure III.3. Il est possible de déterminer  $v_{\text{trou}}$  pour chaque valeur de  $\Delta P$  selon l'équation suivante :

$$v_{\text{trou}} = \left[ \frac{2 \Delta P}{\rho_c (\xi_e + \xi_s)} \right]^{1/2} \quad \text{Eq. III.7}$$

En appliquant les équations 6, 5 et 4 respectivement, nous retrouvons les valeurs de  $v_{\text{piston}}$ ,  $Q_{\text{trou}}$  et  $Q$ . Les résultats sont donnés dans le Tableau III.4.

$\Delta P$ (bar)	$v_{\text{trou}}$ (m.s <sup>-1</sup> )	$Q_{\text{trou}}$ (cm <sup>3</sup> .s <sup>-1</sup> )	$Q$ (cm <sup>3</sup> .s <sup>-1</sup> )	$t_{\text{cycle}}$ (s)	$v_{\text{piston}}$ (m.s <sup>-1</sup> )
5	26	0,82	8,16	8,82	$1,01 \times 10^{-2}$
10	37	1,15	11,50	6,24	$1,43 \times 10^{-2}$
15	45	1,41	14,10	5,09	$1,76 \times 10^{-2}$
20	52	1,63	16,30	4,41	$2,03 \times 10^{-2}$

**Tableau III.4 : Estimation de  $v_{\text{trou}}$ ,  $Q_{\text{trou}}$ ,  $Q$ ,  $t_{\text{cycle}}$  et  $v_{\text{piston}}$  pour l'élément de mélange EM 0,2 (10) en négligeant la perte de charge régulière  $\Delta P_f$**

Les résultats des Tableaux III.3 et III.4 sont en accord et confirment la faible contribution de la perte de charge régulière.

Le Tableau III.5 regroupe les valeurs des pertes de charge singulières en entrée et en sortie du trou déduites des équations III.2 et III.7. On fera l'hypothèse que ces valeurs sont valables pour tous les éléments de mélange étudiés.

$\Delta P$ (bar)	$\Delta P_{se}$ (bar)	$\Delta P_{ss}$ (bar)
5	2	3
10	3	7
15	5	10
20	7	13

**Tableau III.5 : Estimation des pertes de charge singulières en entrée et en sortie du trou**

Cette hypothèse a été aussi vérifiée à l'issue des expériences réalisées dans les conditions expérimentales du Tableau III.1 et avec l'élément de mélange de référence EM 0,5 (3) en faisant varier  $L_{\text{trou}}$  entre 1 et 4 mm à diamètre et nombre de trous constants (cf Tableau III.2).

La Figure III.5 est relative à des essais réalisés à  $\Delta P$  constant pour lesquels aucune variation significative du temps de cycle n'a été observée. Ceci confirme qu'il n'y a pas d'influence significative de la longueur du trou et donc de la perte de charge régulière  $\Delta P_f$  sur la taille des gouttelettes dans la gamme étudiée.

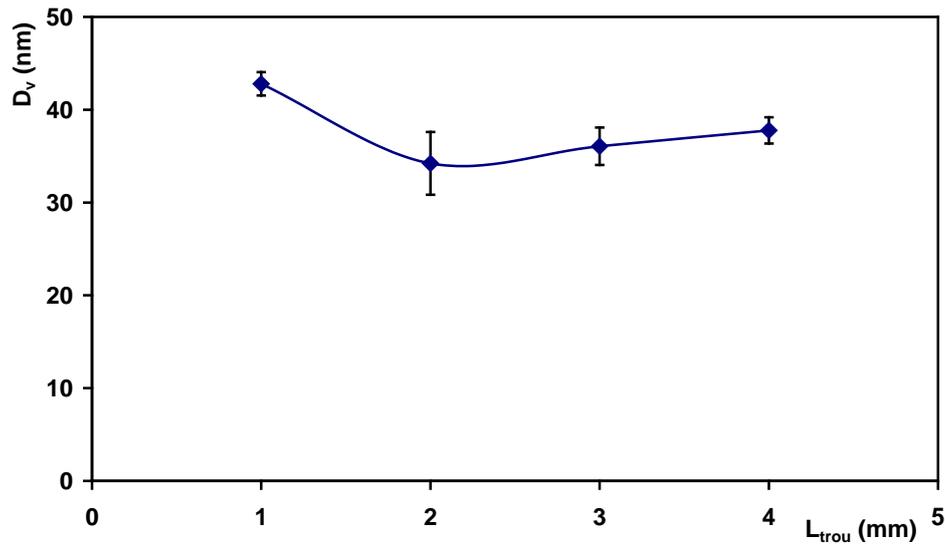


Figure III.5 : Influence de la longueur du trou sur la taille des gouttelettes

- **Validation de l'hypothèse par estimation de la perte de charge régulière  $\Delta P_f$**

a) En se basant sur les résultats du Tableau III.4, nous avons estimé les valeurs de  $\Delta P_f$  afin de confirmer l'hypothèse de départ. Pour cela, nous avons déterminé la contrainte de cisaillement à la paroi  $\tau$  donnée par la relation suivante :

$$\tau = \frac{d_{\text{trou}} \Delta P_f}{4 L_{\text{trou}}} \quad \text{Eq. III.8}$$

Où

$\tau$  Contrainte de cisaillement à la paroi (Pa)

$\Delta P_f$  Perte de charge à travers le trou (Pa)

$d_{\text{trou}}$  Diamètre du trou (m)

$L_{\text{trou}}$  Longueur du trou (m)

Cette contrainte s'écrit aussi :

$$\tau = \eta_c \dot{\gamma} \quad \text{Eq. III.9}$$

Où

$\eta_c$  Viscosité de la phase continue (Pa.s)

$\dot{\gamma}$  Taux de déformation en cisaillement ( $s^{-1}$ )

Avec

$$\dot{\gamma} = \frac{4 Q_{\text{trou}}}{\pi \left( \frac{d_{\text{trou}}}{2} \right)^3} \quad \text{Eq. III.10}$$

L'Eq. III.10 est valable pour un régime laminaire ce qui n'est pas le cas de notre étude puisque le nombre de Reynolds correspondant à nos expériences est compris entre 5000 et 55000 et correspond à un régime turbulent. Ce nombre de Reynolds ( $Re$ ) est défini comme suit :

$$Re = \frac{\rho_c v_{\text{trou}} d_{\text{trou}}}{\eta_c} \quad \text{Eq. III.11}$$

Où

$\rho_c$  Masse volumique de la phase continue ( $\text{kg.m}^{-3}$ )

$\eta_c$  Viscosité dynamique de la phase continue ( $\text{Pa.s}$ )

Pour simplifier le calcul, nous avons choisi de garder les valeurs de  $\rho_c$  et  $\eta_c$  pour le calcul du Reynolds sachant qu'il est possible de les remplacer par une masse volumique et une viscosité de l'émulsion (cf Chapitre IV). La différence entre les valeurs de  $\rho_c$ ,  $\eta_c$  et celles de l'émulsion n'est pas significative et n'affecte pas le calcul du Reynolds dans cette partie.

Cependant, les équations III.8, III.9 et III.10 donnent juste une estimation de  $\Delta P_f$ . En appliquant ces équations sur les éléments de mélange EM 0,2 (10) et EM 0,5 (3), on aboutit à des pertes de charge régulières comprises entre 0,07 et 0,42 bars. Ces valeurs sont bien négligeables et ne représentent que 1 à 2 % de la perte de charge totale  $\Delta P$ .

**b)** Une autre manière permettant de confirmer ce résultat consiste à calculer  $\Delta P_f$  à partir de l'équation suivante :

$$\Delta P_f = \frac{1}{2} \rho_c v_{\text{trou}}^2 \frac{L_{\text{trou}}}{d_{\text{trou}}} f \quad \text{Eq. III.12}$$

Où  $\rho_c$  est la masse volumique du fluide ( $\text{kg.m}^{-3}$ ).

$f$  est le coefficient de frottement, dit coefficient de Darcy-Weisbach. Il est défini pour l'écoulement dans les conduites et peut prendre différentes valeurs selon que l'écoulement est laminaire ou turbulent [Darby, 2001].

Pour un régime laminaire dans une conduite cylindrique, l'écoulement est de type Hagen-Poiseuille et  $f$  vaut :

$$f = \frac{64}{Re} \quad \text{Eq. III.13}$$

Dans le cas d'un écoulement turbulent, des méthodes empiriques et semi-empiriques sont disponibles pour faire l'analyse de cet écoulement dans une conduite circulaire. La relation

empirique pour le coefficient de frottement en fonction du Reynolds et de la rugosité relative a été établie par Colebrook en 1939. C'est une relation implicite qui représente assez bien les résultats expérimentaux obtenus par plusieurs chercheurs en utilisant différents fluides [Colebrook, 1939].

L'équation implicite de Colebrook valable pour  $Re > 2300$  est la suivante :

$$\frac{1}{\sqrt{f}} = -2 \log \left( \frac{e}{3,7 d_{\text{trou}}} + \frac{2,51}{Re \sqrt{f}} \right) \quad \text{Eq. III.14}$$

Où  $\frac{e}{d_{\text{trou}}}$  est la rugosité relative de l'acier,  $e$  étant la rugosité absolue.

D'autres chercheurs ont publié d'autres relations. On peut mentionner l'équation de Pecornic en 1963, valable pour  $10^4 < Re < 10^8$  et des rugosités relatives entre  $5 \times 10^{-6}$  et 0,01 :

$$f = \frac{0,25}{\left[ \log \left( \frac{15}{Re} + \frac{e}{3,715 d_{\text{trou}}} \right) \right]^2} \quad \text{Eq. III.15}$$

Et l'équation de Haaland en 1983 [Haaland, 1983] :

$$\frac{1}{\sqrt{f}} = -1,8 \log \left[ \frac{6,9}{Re} + \left( \frac{e}{3,7 d_{\text{trou}}} \right)^{1,11} \right] \quad \text{Eq. III.16}$$

La détermination de  $f$  nécessite la connaissance de la rugosité absolue de l'acier,  $e$  qui dépend du mode d'usinage.

Compte tenu de la technique d'usinage utilisée dans notre cas, nous avons retenu la valeur de 0,002 mm pour nos calculs. En s'appuyant sur l'Eq. III.15 pour déterminer  $f$ , nous trouvons les résultats illustrés dans la Figure III.6.

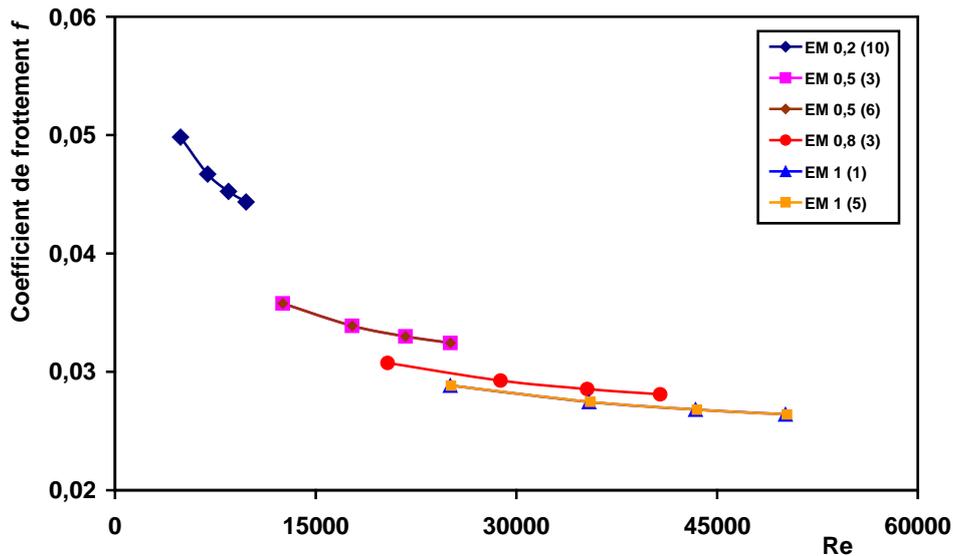


Figure III.6 : Valeurs de  $f$  pour les différents éléments de mélange

Pour un nombre de Reynolds compris entre 5000 et 55000, le coefficient de frottement  $f$  prend des valeurs comprises entre 0,025 et 0,05.

En 1944, Moody a publié un diagramme (Figure III.7) qui représente  $f$  en fonction de  $Re$  pour différentes valeurs de la rugosité relative [Moody, 1944].

Les points de la Figure III.6 se placent sur le diagramme de Moody dans le carreau rouge et correspondent à un écoulement turbulent.

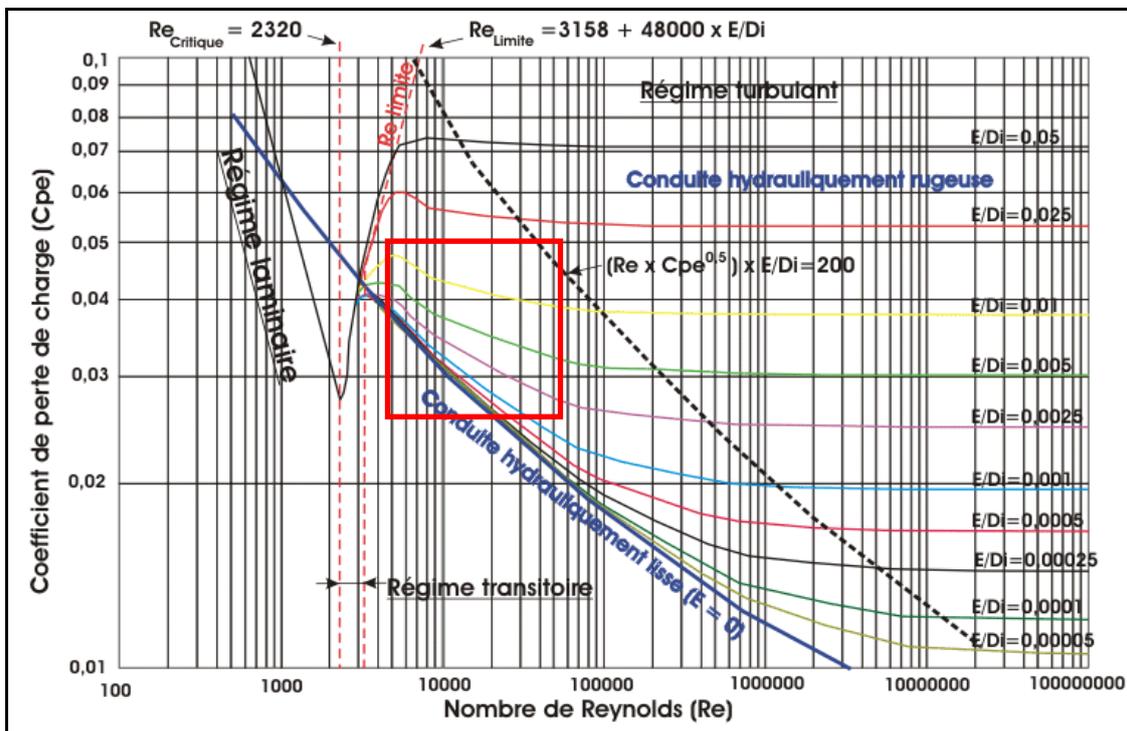


Figure III.7 : Diagramme de Moody

Finalement, en calculant  $\Delta P_f$  à partir de l'Eq. III.12, on aboutit aux valeurs du Tableau III.6.

$\Delta P$ (bar)	$\Delta P_f$ (bar)					
	EM 0,2 (10)	EM 0,5 (3)	EM 0,5 (6)	EM 0,8 (3)	EM 1 (1)	EM 1 (5)
5	0,75	0,45	0,45	0,25	0,45	0,45
10	1,40	0,85	0,85	0,47	0,86	0,87
15	2,03	1,24	1,25	0,69	1,26	1,27
20	2,66	1,63	1,63	0,91	1,66	1,66

**Tableau III.6 : Estimation de la perte de charge régulière à partir de l'Eq. III.11 pour tous les éléments de mélange**

Les résultats du Tableau III.6 confirment la faible contribution de la perte de charge régulière pour tous les éléments de mélange étudiés.

Au vu de ces résultats et compte tenu des problèmes d'acquisition rencontrés au cours de certaines expériences, nous avons choisi de déterminer les valeurs de  $v_{\text{trou}}$ ,  $Q_{\text{trou}}$ ,  $Q$  et  $v_{\text{piston}}$  pour tous les autres éléments de mélange en se basant sur l'hypothèse de négliger la perte de charge régulière et afin de pouvoir comparer les différents éléments de mélange entre eux.

### **1.2. Relation entre le débit volumique dans un trou $Q_{\text{trou}}$ et la perte de charge $\Delta P$**

Nous avons essayé de déterminer une corrélation entre le débit dans le trou et la perte de charge totale entre les deux chambres de mélange.

La Figure III.8 montre l'évolution du débit dans le trou  $Q_{\text{trou}}$  en fonction de  $\Delta P$  pour tous les éléments de mélange étudiés.

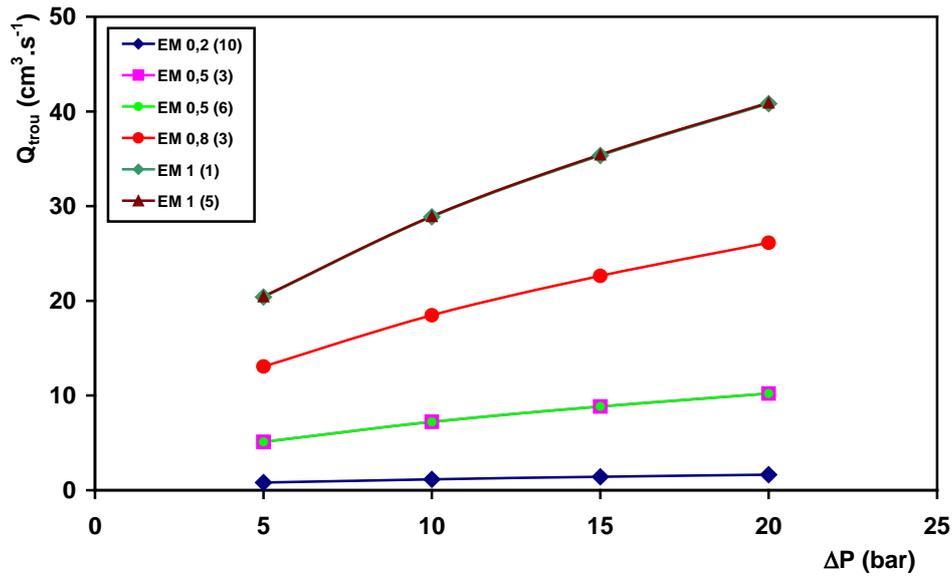


Figure III.8 : Relation entre le débit dans le trou  $Q_{\text{trou}}$  et la perte de charge  $\Delta P$

On constate que les courbes des différents éléments de mélange suivent la même évolution. Cependant, la valeur de  $Q_{\text{trou}}$  ne dépend pas seulement de la valeur de  $\Delta P$  mais aussi du diamètre du trou  $d_{\text{trou}}$  et du nombre des trous  $n$  ;  $Q_{\text{trou}}$  est une fonction croissante de  $\Delta P$  et de  $d_{\text{trou}}$  pour un  $n$  constant. L'évolution en échelles logarithmiques de  $Q_{\text{trou}}$  en fonction de  $\Delta P$  est représentée sur la Figure III.9.

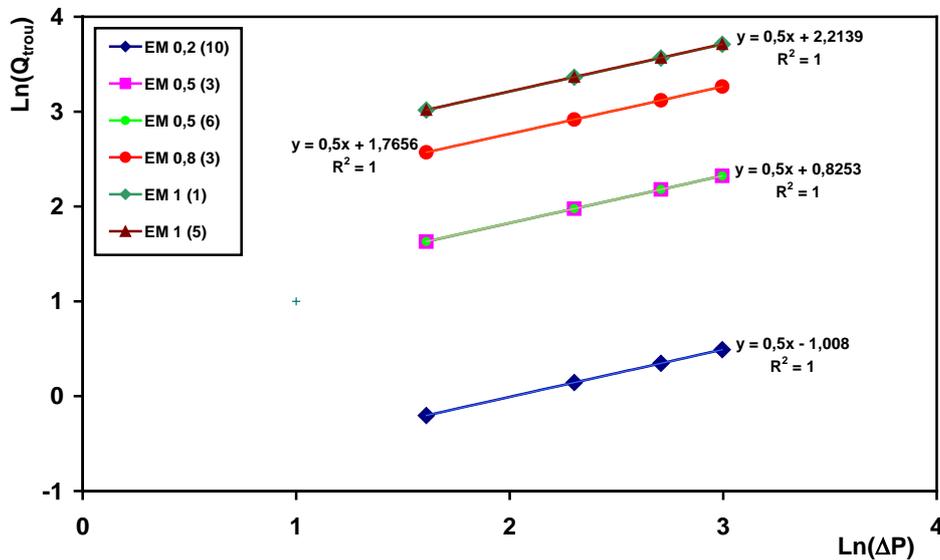


Figure III.9 : Relation entre  $Q_{\text{trou}}$  et  $\Delta P$  : loi Ln-Ln

On remarque que tous les éléments de mélange suivent à peu près la même variation : on peut évaluer une loi valable pour tous nos éléments tel que [Darby, 2001] :

$$\text{Ln}(Q_{\text{trou}}) = 0,5 \text{Ln}(\Delta P) + \text{cte}$$

$$Q_{\text{trou}} = K \Delta P^{0,5}$$

Eq. III.17

La valeur de la constante K est caractéristique de la géométrie de l'élément de mélange.

Ce résultat peut être assimilé à un écoulement classique de mécanique des fluides. En effet, l'évolution du débit à travers un canal est fonction de la perte de charge régulière dans le canal élevée à une puissance de 0,5 et dans le cas d'un écoulement turbulent [Darby, 2001]. Cependant, la perte de charge considérée dans notre cas est la perte de charge totale qui englobe toutes les contributions.

### 1.3. Nombre capillaire

Le nombre capillaire est un nombre adimensionnel qui compare les contraintes visqueuses aux contraintes interfaciales. C'est un moyen de contrôler la taille des gouttelettes.

Grace a étudié la variation du nombre capillaire Ca en fonction du rapport de viscosité  $p$  entre la phase dispersée et la phase continue  $p = \frac{\eta_d}{\eta_c}$  dans le cas d'un écoulement en cisaillement

pur et d'un écoulement élongationnel pur [Grace, 1982]. Les expériences en élongation reportées par Grace ont été réalisées dans un appareil comportant quatre cylindres en rotation en suivant la fragmentation d'une goutte en régime stationnaire. Le diagramme de Grace est représenté dans la Figure III.10.

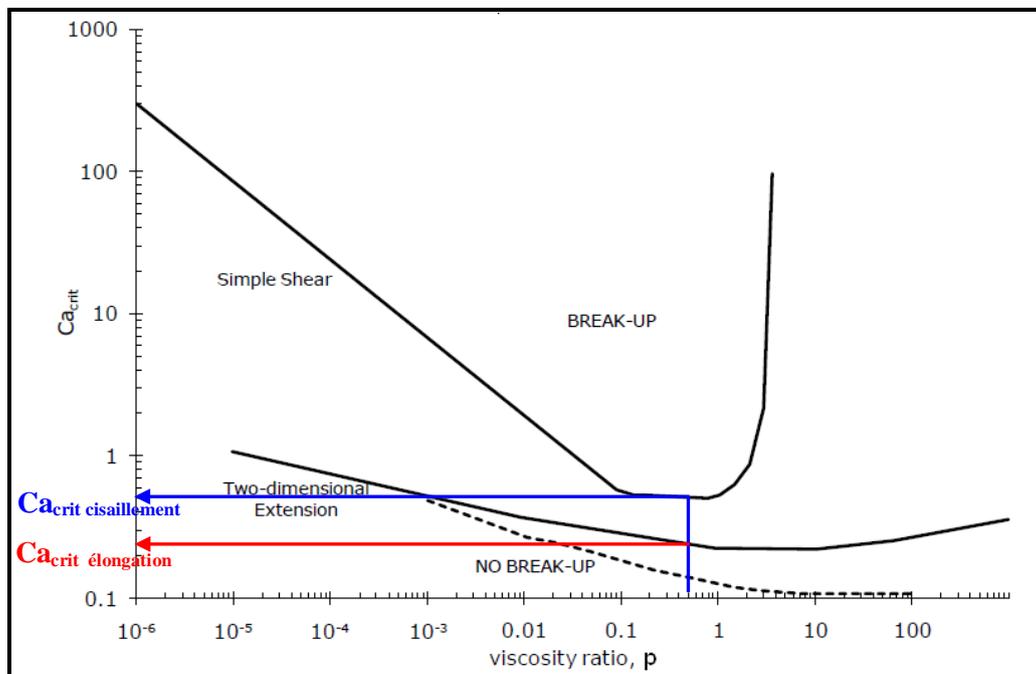


Figure III.10 : Diagramme de Grace [Grace, 1982]

Dans notre cas, la plupart des résultats expérimentaux ont été obtenus avec un rapport de

viscosité de 0,66. On peut ainsi définir deux nombres capillaires caractéristiques à chaque type d'écoulement [Grace, 1982] :

- **Écoulement en cisaillement :**

$$Ca_{\text{cisaillement}} = \frac{\eta_c \dot{\gamma} R_{\text{goutte}}}{\sigma} \quad \text{Eq. III.18}$$

Où

$\eta_c$  Viscosité dynamique de la phase continue (Pa.s)

$\dot{\gamma}$  Taux de déformation en cisaillement ( $s^{-1}$ )

$R_{\text{goutte}}$  Rayon de la gouttelette (m)

$\sigma$  Tension interfaciale ( $N.m^{-1}$ )

Ca s'écrit aussi 
$$Ca_{\text{cisaillement}} = \frac{\tau D_v}{2 \sigma} \quad \text{Eq. III.19}$$

Où

$\tau$  Contrainte de cisaillement à la paroi (Pa)

$D_v$  Diamètre des gouttelettes (m)

Il faut noter que le calcul du nombre capillaire critique dans le cas d'un écoulement en cisaillement est basé sur des approximations fortes. Sachant que l'écoulement à travers le trou est non homogène et en l'absence de calcul ou de simulation sur le champ de vitesse, nous avons considéré que la contrainte de cisaillement correspond à la contrainte maximale à la paroi du trou  $\tau$ . Ainsi, la valeur du nombre capillaire critique calculée à partir des équations III.18 et III.19 correspond à la valeur maximale que peut prendre ce paramètre.

- **Écoulement élongationnel :**

$$Ca_{\text{élongation}} = \frac{\eta_c \dot{\varepsilon} R_{\text{goutte}}}{\sigma} \quad \text{Eq. III.20}$$

Où  $\dot{\varepsilon}$  est le taux de déformation en élongation ( $s^{-1}$ ).

La détermination de  $Ca_{\text{élongation}}$  nécessite la connaissance du taux de déformation en élongation, ce qui représente une tâche difficile vue la complexité de l'écoulement. Cependant, il est possible d'estimer un ordre de grandeur à partir de l'équation empirique de

Cogswell qui relie  $\dot{\varepsilon}$  et  $\dot{\gamma}$  comme suit [Cogswell, 1972] :

$$\dot{\varepsilon} = \frac{\tau \dot{\gamma}}{\Delta P_{se}} = \frac{d_{\text{trou}} \Delta P_f}{4 L_{\text{trou}} \Delta P_{se}} \dot{\gamma} \quad \text{Eq. III.21}$$

La détermination de  $\dot{\varepsilon}$  est aussi basée sur des approximations fortes. D'une part, la relation de Cogswell est valable pour un écoulement laminaire ce qui n'est pas le cas de notre étude. En effet, les écoulements à travers les différents éléments de mélange sont dans le régime turbulent. Cependant, comme  $\dot{\varepsilon}$  est déterminé dans la partie convergente/divergente du trou, nous avons admis l'hypothèse d'un écoulement laminaire en amont du trou et appliqué les équations III.10 et III.21 pour estimer  $\dot{\varepsilon}$ .

#### 1.4. Energie spécifique de mélange

L'énergie spécifique de mélange, notée  $E_{\text{mélange}}$ , correspond à l'énergie fournie au système. Elle est définie comme suit :

$$E_{\text{mélange}} = \frac{\Delta P \times Q \times t_{\text{cycle}} \times Nc}{m} = \frac{\Delta P \times 2 V \times Nc}{m} \quad \text{Eq. III.22}$$

Où

$\Delta P$	Perte de charge totale (Pa)
$Q$	Débit volumique total ( $\text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ )
$t_{\text{cycle}}$	Temps d'émulsification compte tenue de l'hypothèse sur $\Delta P_f$ (s)
$m$	Masse totale de l'émulsion (kg)
$E_{\text{mélange}}$	Energie de mélange ( $\text{J} \cdot \text{kg}^{-1}$ )
$V$	Volume de l'émulsion ( $\text{m}^3$ )

L'énergie spécifique de mélange n'est fonction que de la perte de charge, du volume du fluide et du nombre de cycles qui sont des grandeurs connues expérimentalement.

#### 2. Influence du nombre de cycles

Comme défini précédemment, un cycle correspond à un aller-retour des pistons. A une perte de charge ( $\Delta P$ ) fixée, le temps d'émulsification augmente avec le nombre de cycles ( $Nc$ ). De même, à un nombre de cycles fixé, ce temps diminue lorsque la perte de charge augmente puisque les pistons se déplacent plus rapidement.

Nous avons donc étudié l'influence du nombre de cycles ( $Nc$ ) sur la taille des gouttelettes en se basant sur les conditions de référence définies dans le Tableau III.1. Les résultats sont représentés dans la Figure III.11, en comparaison avec les résultats obtenus pour une perte de charge  $\Delta P$  de 10 bars.

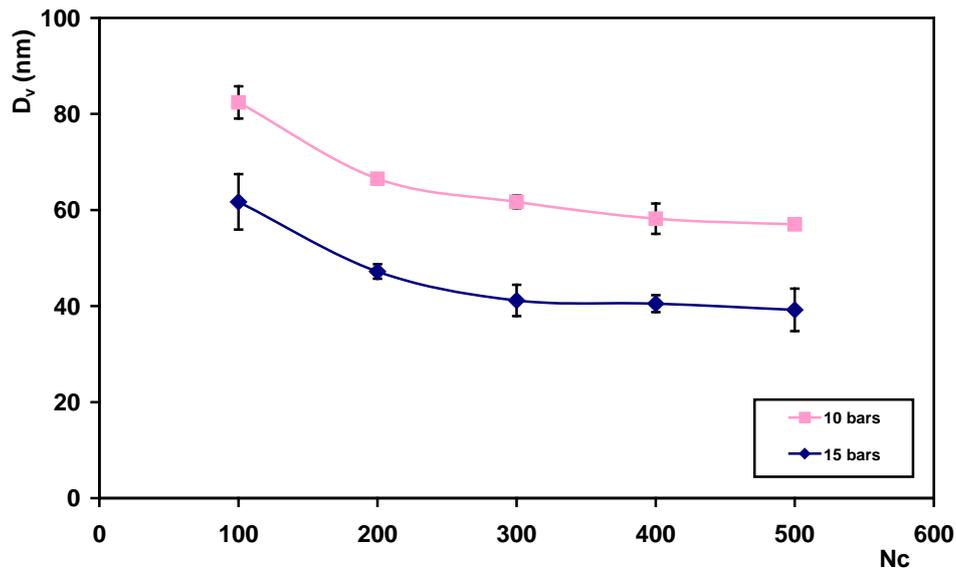


Figure III.11 : Evolution du diamètre des gouttelettes ( $D_v$ ) en fonction du nombre de cycles ( $N_c$ ) pour deux valeurs de perte de charge ( $\Delta P$ ) [Souilem *et al.*, 2012]

Les résultats montrent que  $D_v$  diminue en fonction de  $N_c$  et atteint un palier à 40 nm (pour  $\Delta P = 15$  bars). Ce palier est caractéristique d'un état stationnaire ou état d'équilibre en taille correspondant à l'obtention d'une taille limite pour  $N_c > 300$  cycles.

Par la suite, en comparant l'évolution de  $D_v$  avec le nombre de cycles pour deux différentes valeurs de  $\Delta P$  : 10 et 15 bars, on constate aussi, pour une  $\Delta P$  de 10 bars, que l'évolution de taille suit la même tendance que celle pour 15 bars :  $D_v$  diminue en fonction du nombre de cycles. Au-delà de 300 cycles, la variation en taille ne dépasse pas 3 nm, valeur qui peut être intégrée dans les barres d'erreur. On peut ainsi considérer que l'état stationnaire est atteint à partir de 300 cycles conduisant à un diamètre limite de gouttelettes d'environ 57 nm.

Finalement, nous avons choisi de fixer une marge de sécurité supplémentaire pour atteindre le régime stationnaire et de retenir pour nos essais un nombre de cycles total de 500 quelle que soit la valeur de  $\Delta P$ . On supposera par la suite que ces 500 cycles correspondent à l'état stationnaire. Ainsi, le temps total d'émulsification varie entre 30 min pour la plus forte perte de charge ( $\Delta P = 20$  bars) et 1h pour la plus faible perte de charge ( $\Delta P = 5$  bars) [Souilem *et al.*, 2012].

La Figure III.11 montre aussi que le diamètre limite dépend de la valeur de  $\Delta P$ . Plus  $\Delta P$  est important, plus la valeur limite de  $D_v$  est faible. Il est évident que plus  $\Delta P$  augmente, plus l'énergie spécifique fournie au système,  $E_{\text{mélange}}$ , est importante, ce qui conduit à de plus petites tailles. Il est important de noter que l'énergie de mélange affecte la taille des

gouttelettes avant obtention de l'état stationnaire (500 cycles). Au-delà, même si l'énergie augmente, le diamètre des gouttelettes ne diminue plus. La Figure III.12 représente l'évolution de  $D_v$  en fonction de  $E_{\text{mélange}}$ . Ceci confirme les conclusions présentées précédemment :  $D_v$  diminue et atteint un palier à environ  $900 \text{ J.g}^{-1}$  pour  $\Delta P$  de 15 bars.

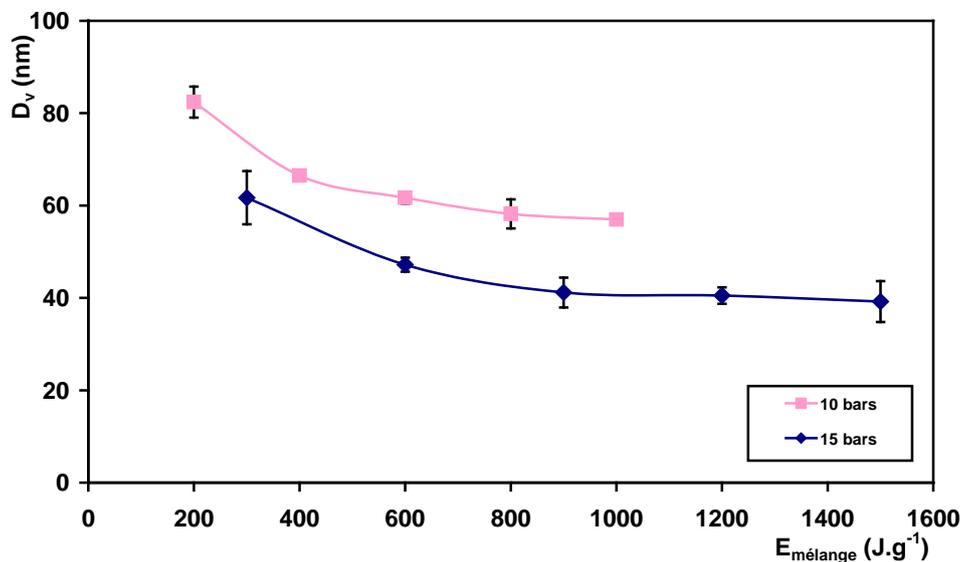


Figure III.12 : Evolution du diamètre des gouttelettes ( $D_v$ ) en fonction de l'énergie de mélange ( $E_{\text{mélange}}$ ) pour deux valeurs de perte de charge ( $\Delta P$ )

Cependant, pour les deux pertes de charges 10 et 15 bars, on voit bien que les deux courbes ne se superposent pas en une seule courbe « maîtresse » ce qui signifie que l'énergie de mélange n'est pas le seul paramètre déterminant la taille des gouttes.

Nous avons aussi suivi la variation du PDI en fonction du nombre de cycles. Comme expliqué dans le Chapitre II, le PDI est un paramètre fourni par le logiciel de mesure du Zetasizer. Il est calculé à partir de la fonction d'autocorrélation et permet de rendre compte de la polydispersité de la distribution. Des valeurs de  $\text{PDI} < 0,1$  sont indicatives d'une distribution quasi monodisperse. On estime que pour des  $\text{PDI} < 0,2$ , la distribution est monomodale, quasi monodisperse.

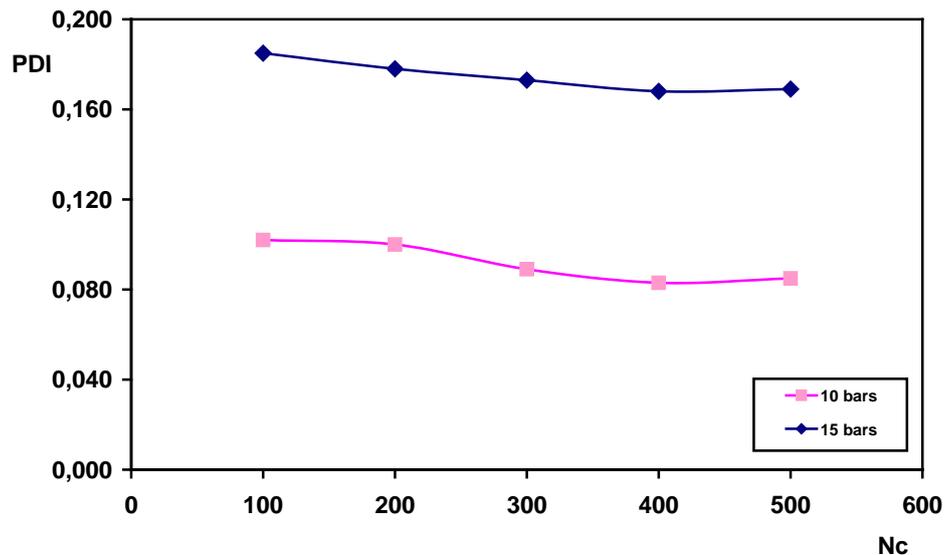


Figure III.13 : Evolution du PDI en fonction du nombre de cycles pour deux  $\Delta P$  [Souilem *et al.*, 2012]

La Figure III.13 montre que quelle que soit la perte de charge, les PDI obtenus sont inférieurs à 0,2 ce qui reflète l'obtention de distributions monomodales voire monodisperses dans certains cas. Le PDI diminue légèrement en fonction du nombre de cycles et atteint une valeur limite au-delà de 300 cycles pour 10 et 15 bars.

### 3. Influence de la perte de charge $\Delta P$ à un nombre de cycles $N_c$ fixé

Les valeurs de  $D_v$  prises en compte correspondent aux valeurs à l'état stationnaire.

#### 3.1. Résultats

En partant des conditions de référence du Tableau III.1, la perte de charge totale  $\Delta P$  a été variée de 5 à 20 bars. Nous n'avons pas pu étudier des  $\Delta P$  supérieures à 20 bars car nous sommes limités par la pression d'air du réseau.

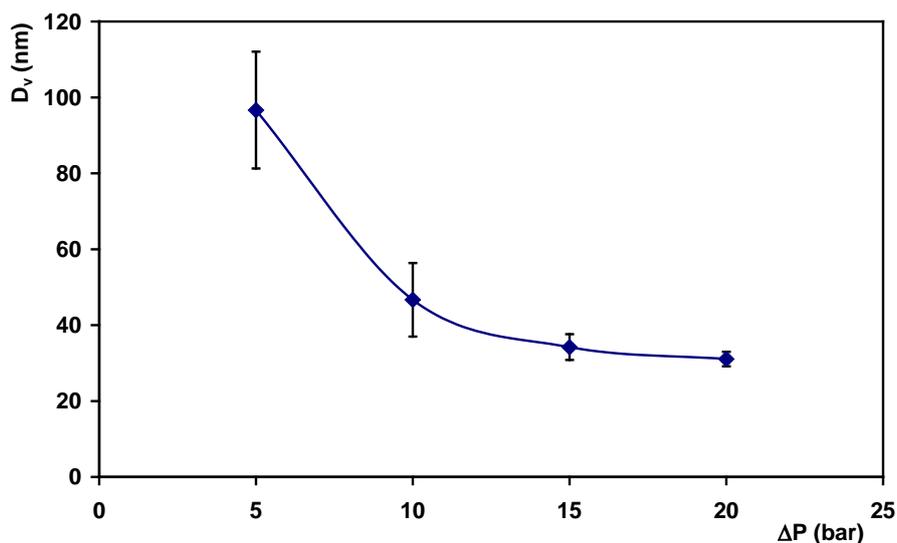


Figure III.14 : Evolution du diamètre des gouttelettes ( $D_v$ ) en fonction de la perte de charge ( $\Delta P$ ) [Souilem *et al.*, 2012]

La Figure III.14 montre que la taille des gouttelettes décroît en fonction de  $\Delta P$ . Des gouttelettes de taille comprise entre 30 et 100 nm sont obtenues. Ceci montre qu'il est possible, pour une formulation donnée, de contrôler la taille en ajustant  $\Delta P$ . On constate aussi, que la reproductibilité des expériences est améliorée lorsque  $\Delta P$  augmente. Ceci se traduit par la réduction des barres d'erreur à plus forte  $\Delta P$ .

Par la suite, nous avons vérifié que le diamètre des gouttelettes suit la même évolution en fonction de la perte de charge  $\Delta P$  quelle que soit la composition du système. Pour cela, nous avons étudié l'influence de  $\Delta P$  pour les autres concentrations en SDS de 1, 2 et 6 g.L<sup>-1</sup> (Figure III.15).

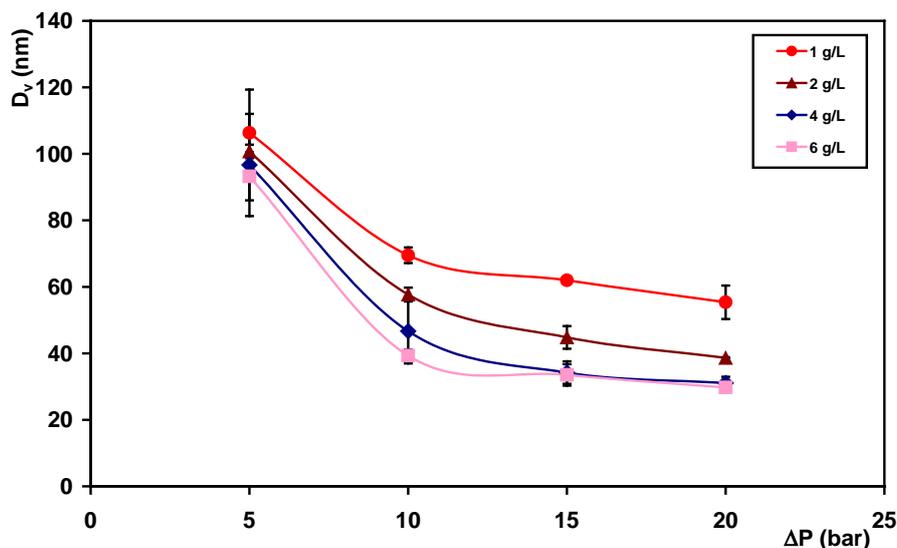


Figure III.15 : Influence de la perte de charge ( $\Delta P$ ) sur la taille des gouttelettes ( $D_v$ ) pour différentes concentrations en SDS

On retrouve la même tendance quelle que soit la concentration en SDS. Cependant, pour des faibles concentrations en SDS, les tailles obtenues sont plus importantes. Ceci peut s'interpréter par un recouvrement partiel de la surface de la gouttelette et une tension interfaciale plus élevée à faible concentration en SDS.

On remarque que les courbes de variation de  $D_v$  pour 4 et 6 g.L<sup>-1</sup> sont quasiment superposées. Ceci indique un effet de saturation de l'influence de la concentration en tensioactif, ainsi 4 g.L<sup>-1</sup> est déjà suffisant pour stabiliser les gouttelettes. D'où le choix de cette concentration comme référence. Ceci sera expliqué plus en détails dans la partie traitant de l'influence de la concentration en SDS sur la taille des gouttes (paragraphe II).

### 3.2. Interprétation des résultats à l'aide du diagramme de Grace

En se basant sur le diagramme de Grace, nous avons essayé de positionner le RMX® par rapport aux écoulements purement élongationnel et purement de cisaillement [Grace, 1982]. En effet, le diagramme de Grace montre que pour des rapports de viscosité  $\mu$  supérieurs à 4, un écoulement en cisaillement ne permet plus de fragmenter les gouttes alors que la fragmentation continue à avoir lieu pour un écoulement en élongation (Figure III.10). Cette étude suppose qu'une gouttelette est maintenue dans un état stationnaire et que sa fragmentation est suivie dans le temps, ce qui n'est pas le cas pour nos conditions expérimentales. Il est donc important de noter que l'utilisation du diagramme de Grace doit être faite avec précaution.

Nous avons d'abord estimé le nombre capillaire dans le cas d'un écoulement en élongation et en cisaillement selon les équations III.18 et III.20. Le Tableau III.7 regroupe les résultats dans les conditions expérimentales du Tableau III.1 pour différentes pertes de charge  $\Delta P$ .

$\Delta P$ (bar)	$Ca_{\text{élongation}}$	$Ca_{\text{cisaillement}}$
5	$10^{-5}$	$5 \times 10^{-3}$
10	$7 \times 10^{-6}$	$4 \times 10^{-3}$
15	$5 \times 10^{-6}$	$3 \times 10^{-3}$
20	$4 \times 10^{-6}$	$3 \times 10^{-3}$

**Tableau III.7 : Estimation du nombre capillaire en écoulement élongationnel et en écoulement en cisaillement pour EM 0,5 (3)**

Les valeurs du nombre capillaire en écoulement élongationnel du Tableau III.7 sont très

faibles en comparaison avec le nombre capillaire critique  $Ca_{crit}$  dans le cas d'un écoulement élongationnel pur et pour une émulsion quasiment isovisqueuse ( $= 0,25$ ). De même, les valeurs du  $Ca_{cisaillement}$  du Tableau III.7 sont faibles comparées au nombre capillaire critique qui vaut 0,45.

Connaissant ces deux valeurs de capillaire critique :  $Ca_{crit,cis} = 0,45$  et  $Ca_{crit,élong} = 0,25$ , on peut déterminer les valeurs théoriques des tailles limites atteintes pour chacun de ces deux types d'écoulement selon les équations III.23 :

$$D_{v\ crit,cis} = \frac{2\ \sigma\ Ca_{crit,cis}}{\eta_c\ \dot{\gamma}} \qquad D_{v\ crit,élong} = \frac{2\ \sigma\ Ca_{crit,élong}}{\eta_c\ \dot{\varepsilon}} \qquad \text{Eqs. III.23}$$

Les résultats sont donnés dans le Tableau III.8.

$\Delta P$ (bar)	$\dot{\gamma}$ (s <sup>-1</sup> )	$\dot{\varepsilon}$ (s <sup>-1</sup> )	$D_{v\ crit,cis}$ (µm)	$D_{v\ crit,élong}$ (µm)	$D_{v,RMX®}$ (nm)
5	$4 \times 10^5$	1060	8	1770	<b>97</b>
10	$6 \times 10^5$	1060	6	1770	<b>47</b>
15	$7 \times 10^5$	1060	5	1770	<b>34</b>
20	$8 \times 10^5$	1060	4	1770	<b>31</b>

**Tableau III.8 : Estimation du taux de cisaillement  $\dot{\gamma}$ , de la composante élongationnelle  $\dot{\varepsilon}$  et des tailles limites dans le cas d'un écoulement élongationnel pur et cisaillement pur**

Les résultats du Tableau III.8 montrent l'existence d'une forte composante élongationnelle  $\dot{\varepsilon}$  de l'ordre de 1000 s<sup>-1</sup>. Ceci met en évidence la présence de l'écoulement élongationnel. Cependant, le taux de déformation en cisaillement  $\dot{\gamma}$  est 100 fois plus élevé que  $\dot{\varepsilon}$ . Il faut noter que  $\dot{\gamma}$  correspond au taux de déformation maximal à la paroi.

Les valeurs des  $D_{v\ crit,élong}$  sont très importantes et largement supérieures à celles de  $D_{v\ crit,cis}$ . Ceci peut s'expliquer par le fait que l'hypothèse d'un écoulement laminaire n'est pas valable dans notre cas. Néanmoins, ces valeurs ne représentent qu'un ordre de grandeur.

Les tailles de gouttelettes obtenues expérimentalement sont très inférieures aux tailles limites obtenues dans le cas d'un écoulement en cisaillement pur et en élongation pur.

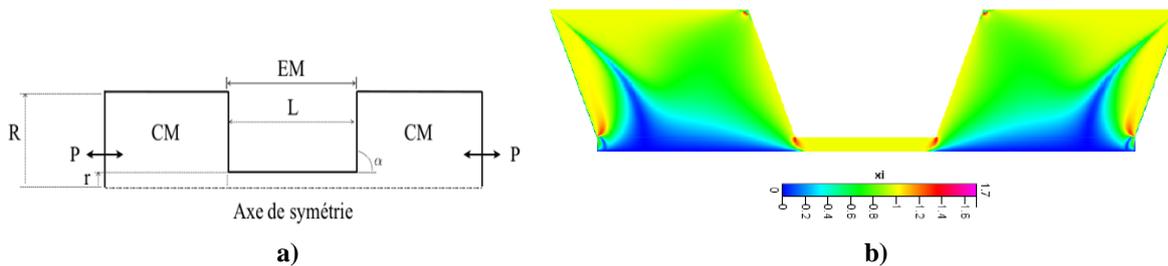
Les résultats des Tableau III.7 et III.8 semblent indiquer que la fragmentation des gouttelettes dans le RMX® n'est pas conditionnée par l'élongation en amont ni par le cisaillement dans le trou.

Il serait intéressant de mener une étude plus approfondie afin de simuler le champ de vitesse à

l'intérieur du trou en écoulement turbulent ainsi que la composante élongationnelle  $\varepsilon$  pour mieux comprendre les écoulements dans le RMX®.

Des simulations numériques ont été réalisées dans le cadre de la thèse de Cyril Loux avec pour objectif de caractériser l'importance des composantes élongationnelles et de cisaillement d'un écoulement sur les mécanismes de distribution et de dispersion [Loux *et al.*, 2009; Bouquey *et al.*, 2011; Loux, 2011; Loux *et al.*, 2011]. Elles ont permis de quantifier les déformations de la structure que ce soit au niveau macroscopique ou au niveau microscopique et de fait, d'évaluer le mélange obtenu selon les types de fluides utilisés en se plaçant dans un régime laminaire. Les expériences et les simulations ont été réalisées sur des chambres de mélanges transparentes permettant de visualiser les écoulements et de réaliser des mesures optiques. La géométrie étudiée et les conditions aux limites associées sont présentées sur la Figure III.16 a).

L'écoulement est défini axisymétrique. Le volume total est conservé tout au long du mouvement des pistons et comme la géométrie est en mouvement et se déforme, un remaillage de celle-ci est nécessaire à chaque pas de temps. Ce déplacement des mailles (volumes) est pris en compte dans les équations de Navier-Stokes.



**Figure III.16 : a) Discrétisation de la géométrie ;  $R = 16$  mm,  $r = 1,5$  mm,  $L = 26$  mm,  $\alpha = 90^\circ$ , CM : chambre de mélange, P : pistons, EM : élément de mélange, b) Types d'écoulements dans la géométrie**

Dans un premier temps, il est nécessaire de caractériser les types de contraintes dans la géométrie. Le paramètre d'Astarita  $\chi$  permet de déterminer objectivement une cartographie des écoulements (cisaillement ou élongation) à l'intérieur de la géométrie :

$$\chi = 2 \frac{|\Omega_{\text{réel}}|}{|\Omega_{\text{réel}}| + |D|} \quad \text{Eq. III.24}$$

$|D|$  représente la norme des tenseurs de déformation et  $|\Omega_{\text{réel}}|$  est la norme du tenseur relatif du taux de rotation défini par  $|\Omega| - |W|$ .  $|\Omega|$  représente la vorticité et  $|W|$  est le tenseur de rotation des vecteurs propres de  $|D|$ .

Par cette définition,  $\chi$  est un paramètre objectif dont les valeurs sont comprises entre 0 et 2.  $\chi = 0$  correspond à un écoulement d'élongation pure,  $\chi = 1$  à un écoulement de cisaillement simple et  $\chi = 2$  à un écoulement bloquant (rotationnel pur).

Comme le montre la Figure III.16 b), le flux est majoritairement élongationnel dans les zones convergente/divergente c'est-à-dire en entrée et sortie de l'élément de mélange. Par contre, un écoulement en cisaillement pur est observé dans l'élément de mélange.

Par la suite, il est possible d'estimer la composante élongationnelle  $\dot{\epsilon}$  du taux de déformation dans les zones convergentes et divergentes. Les simulations ont été effectuées pour une vitesse de mouvement des pistons de  $1 \text{ cm}\cdot\text{s}^{-1}$  correspondant à un débit total de  $7 \text{ cm}^3\cdot\text{s}^{-1}$  (Figure III.17).

Des valeurs importantes de la composante élongationnelle ( $\dot{\epsilon}_{\text{max}} \approx 170 \text{ s}^{-1}$ ) sont observées à l'entrée et sortie de l'élément de mélange. Des  $\dot{\gamma}$  de l'ordre de  $2000 \text{ s}^{-1}$  sont obtenues dans ces conditions. Ces observations ne peuvent pas être comparées à nos valeurs expérimentales du moment que la géométrie de l'élément de mélange (diamètre et longueur) n'est pas la même.

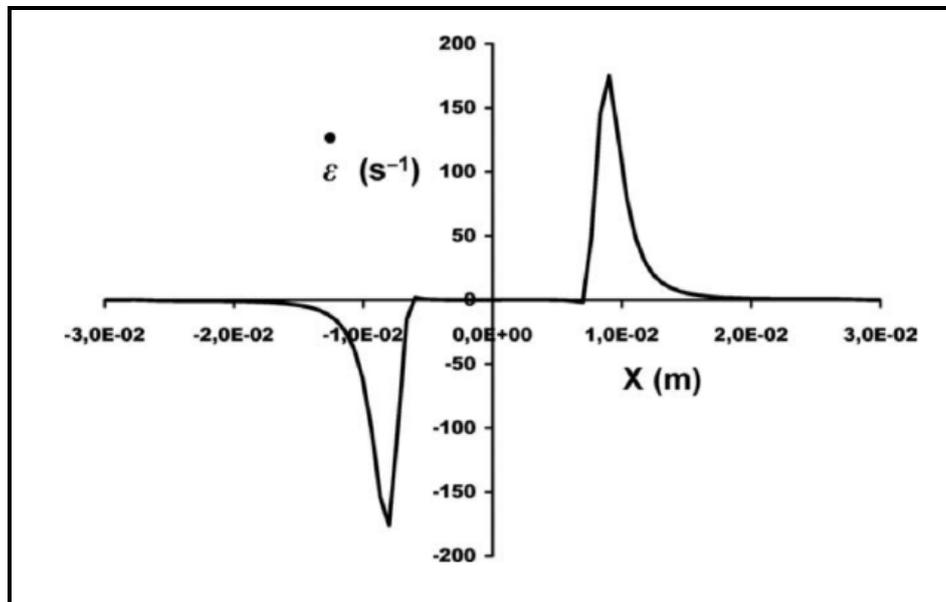


Figure III.17 : Composante élongationnelle en fonction de la position

La simulation numérique mise en place dans le cadre de la thèse de Cyril Loux permet de rendre compte de la présence d'une composante élongationnelle. Cependant, les écoulements considérés étant laminaire, une extrapolation à nos conditions expérimentales ne peut pas être envisagée. Il serait intéressant d'étendre la simulation numérique et d'étudier le cas d'un

écoulement turbulent afin de mieux comprendre les écoulements générés dans le RMX®.

Au vu des résultats précédents, nous pouvons conclure que la contribution de la composante élongationnelle dans la fragmentation des gouttelettes n'est pas significative. Il existe donc un autre mécanisme qui est à l'origine de cette fragmentation : le régime turbulent.

### 3.3. Régime turbulent et loi de Kolmogoroff

L'émulsification en régime turbulent est peu traitée dans la littérature. Vankova et al. ont essayé de construire des modèles décrivant l'émulsification dans un homogénéiseur haute pression (HHP) en se basant sur une approche de bilan de population [Vankova *et al.*, 2007]. Les auteurs supposent que la fragmentation est due à une élongation à l'entrée de la restriction, une turbulence dans et en sortie de la restriction et une cavitation (Figure III.18).

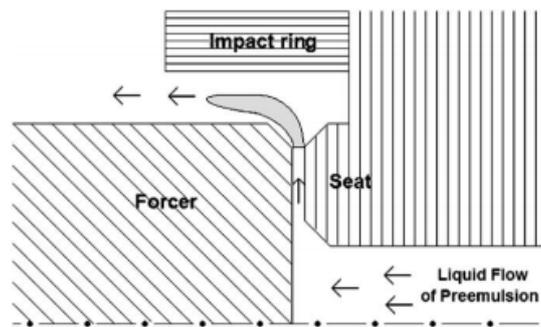


Figure III.18 : Représentation schématique du gap de l'homogénéiseur haute pression

En se basant sur ces constats, nous remarquons que le fonctionnement du RMX® est similaire à celui du HHP. L'écoulement élongationnel à l'entrée du trou a été étudié dans le paragraphe précédent. Le calcul du nombre de Reynolds a montré la présence de la turbulence. Nous avons donc essayé d'appliquer la théorie de la turbulence afin de dégager des tendances.

La loi de Kolmogoroff permet de distinguer deux types de régime turbulent : inertiel ou visqueux [Galinat *et al.*, 2005; Vankova *et al.*, 2007; Hakansson *et al.*, 2009].

La distinction entre ces deux régimes est fonction de la taille du plus petit tourbillon ( $\lambda_0$ ). Si la taille des gouttes est supérieure à  $\lambda_0$ , il s'agit du régime turbulent inertiel (TI). Les gouttes se déforment donc sous l'action des fluctuations de la pression hydrodynamique exercée par la phase continue sur la goutte.

Si la taille des gouttes est inférieure à  $\lambda_0$ , on parle de régime turbulent visqueux. Dans ce cas, les gouttes se déforment sous l'action de la contrainte visqueuse dans et entre les tourbillons.

Nous rappelons les équations du  $\lambda_0$ , du diamètre maximal stable en régime turbulent inertiel ( $d_{KH}$ ) et visqueux ( $d_{KV}$ ).

$$\lambda_0 = \varepsilon^{-1/4} \eta_c^{3/4} \rho_c^{-3/4} \quad \text{Eq. III.25}$$

$$\varepsilon_v = \frac{4 Q}{\pi d_{\text{trou}}^2} \frac{\Delta P}{L_{\text{trou}}} \quad \text{Eq. III.26}$$

$$\varepsilon = \frac{\varepsilon_v}{\rho_c} \quad \text{Eq. III.27}$$

$$d_{KH} = A_1 \varepsilon^{-2/5} \sigma^{3/5} \rho_c^{-3/5} \quad \text{Eq. III.28}$$

$A_1$  est une constante de l'ordre de l'unité.

$$d_{KV} = A_2 \varepsilon^{-1/2} \rho_c^{-1/2} \eta_c^{-1/2} \sigma \quad \text{Eq. III.29}$$

$A_2 \approx 4$

En appliquant les équations III.25 – III.29 sur l'élément de mélange de référence dans les conditions expérimentales du Tableau III.1, on retrouve les résultats pour différentes valeurs de perte de charge et pour une concentration en SDS de  $4 \text{ g.L}^{-1}$  :

$\Delta P$ (bar)	$\varepsilon$ ( $\text{J.kg}^{-1}.\text{s}^{-1}$ )	$\lambda_0$ (nm)	$d_{KH}$ (nm)	$d_{KV}$ (nm)	$D_v$ (nm)
5	$2 \times 10^7$	476	676	108	<b>97</b>
10	$6 \times 10^7$	367	446	64	<b>47</b>
15	$10^8$	315	349	47	<b>34</b>
20	$2 \times 10^8$	283	294	38	<b>31</b>

**Tableau III.9 : Diamètres maximum stables pour les régimes inertiel et visqueux**

La dernière colonne du Tableau III.9 donne les tailles des gouttelettes obtenues expérimentalement dans les conditions citées ci-dessus. On constate que :

- Les valeurs de  $D_v$  sont beaucoup plus faibles que la taille du plus petit tourbillon  $\lambda_0$ , ce qui signifie que les gouttes se déforment sous l'action de la contrainte visqueuse dans et entre les tourbillons. Il s'agit donc du régime turbulent visqueux (TV).
- Les valeurs du diamètre maximal stable obtenues pour un régime TV sont bien en accord avec la théorie vu qu'elles sont très proches des valeurs de  $D_v$  [Vankova *et al.*, 2007]. Ainsi, il est possible de diminuer  $d_{KV}$  en jouant soit sur  $\varepsilon$ ,  $\eta_c$  ou  $\sigma$  ou les trois simultanément. D'après l'Eq. III.29, une augmentation de  $\varepsilon$  et/ou  $\eta_c$  conduit à une

diminution de  $d_{KV}$ . Une augmentation de la perte de charge  $\Delta P$  conduit à une augmentation de  $\varepsilon$ . Cependant, la valeur maximale que peut prendre  $\Delta P$  dans nos conditions expérimentales est de 20 bars ce qui conduit à un  $\varepsilon$  maximal de  $2 \times 10^8 \text{ W.kg}^{-1}$ . Cela signifie, que la meilleure façon de diminuer  $d_{KV}$  serait plutôt d'augmenter  $\eta_c$ . Une manière de le faire consiste à ajouter un agent viscosifiant à la phase continue. On peut citer par exemple l'agar agar, la méthyle cellulose, la gomme de caroube...

Les valeurs de la vitesse fluctuante ( $v_{\text{moy}}$ ), de l'intensité de turbulence (I) et du Reynolds turbulent ( $Re_t$ ) sont regroupées dans le Tableau III.10.

Rappelons que :

$$I = \frac{v_{\text{moy}}}{v_{\text{trou}}} \quad v_{\text{moy}} = \left( \frac{\varepsilon_v d_{\text{trou}}}{6,6 \rho_c} \right)^{1/3} \quad Re_t = \left( \frac{l_K \varepsilon_v}{(e_c / \rho_c)^{3/2}} \right)^{4/3} \quad \text{Eqs. III.30}$$

Où  $l_K$  est la longueur de Kolmogoroff définie par :

$$l_K = \left( \frac{\rho_c v^3}{\varepsilon_v} \right)^{1/4} \quad \text{Eq. III.31}$$

Et  $e_c$  l'énergie cinétique turbulente transportée en moyenne par unité de volume du fluide tel que :

$$e_c = \frac{3}{2} \rho_c v_{\text{moy}}^2 \quad \text{Eq. III.32}$$

$v_{\text{trou}} (\text{m.s}^{-1})$	$v_{\text{moy}} (\text{m.s}^{-1})$	I	$Re_t$
26	11	0,44	3,42
37	16	0,44	2,64
45	20	0,44	2,26
52	23	0,44	2,03

**Tableau III.10 : Valeurs du Reynolds turbulent ( $Re_t$ ) et l'intensité de turbulence (I)**

Les valeurs de  $1 \leq Re_t \leq 12,4$  confirment bien la présence d'un régime turbulent visqueux, ce qui est en accord avec les conclusions évoquées précédemment.

Les valeurs de l'intensité de turbulence dans des écoulements varient typiquement entre 2% et 30%. On constate que dans notre cas, les intensités obtenues sont de l'ordre de 45%. Ceci provient des valeurs de  $v_{\text{trou}}$  relativement importantes ou aussi de la faible longueur du trou.

Les résultats des différentes échelles de turbulence sont regroupés dans les tableaux suivants tel que :

$$\Lambda = \frac{d_{\text{trou}}}{4} \quad t_c = \frac{L_{\text{trou}}}{v_{\text{trou}}} \quad \text{Eqs. III.33}$$

$$\lambda = \left( \frac{15 \rho_c v u_{\text{moy}}^2}{\varepsilon_v} \right)^{1/2} \quad t_\lambda = \frac{\lambda^2}{10 v} \quad \text{Eqs. III.34}$$

$v_{\text{trou}} \text{ (m.s}^{-1}\text{)}$	$\Lambda \text{ (}\mu\text{m)}$	$t_c \text{ (}\mu\text{s)}$
26	125	77
37		54
45		44
52		38

a)

$\lambda \text{ (}\mu\text{m)}$	$t_\lambda \text{ (}\mu\text{s)}$
1,8	0,34
1,4	0,20
1,2	0,15
1,1	0,12

b)

Tableaux III.11 : a) Echelle de la macroturbulence de Taylor, b) Echelle de la microturbulence de Taylor

$$l_K = \left( \frac{\rho_c v^3}{\varepsilon_v} \right)^{1/4} \quad u_K = \left( \frac{v \varepsilon_v}{\rho_c} \right)^{1/4} \quad t_K = \left( \frac{\eta_c}{\varepsilon_v} \right)^{1/2} \quad \text{Eqs. III.35}$$

$\Delta P \text{ (bar)}$	$l_K = \lambda_0 \text{ (nm)}$	$u_K \text{ (m.s}^{-1}\text{)}$	$t_K \text{ (}\mu\text{s)}$
5	476	2,10	0,23
10	367	2,73	0,13
15	315	3,17	0,10
20	283	3,53	0,08

Tableau III.12 : Echelle de la microturbulence ultime de Kolmogoroff

On constate que les échelles caractéristiques de la turbulence microscopique sont bien inférieures aux échelles macroscopiques ce qui signifie que la turbulence est correctement établie en sortie du trou.

Nous pouvons conclure que la fragmentation des gouttelettes dans le RMX® peut être décrite selon la théorie de Kolmogoroff. La turbulence établie en sortie du trou conduit à la déformation des gouttes sous l'action de la contrainte visqueuse dans et entre les tourbillons. Cependant, Vankova et al. ont supposé que cette turbulence, bien qu'elle contribue à la fragmentation, peut aussi être à l'origine d'une coalescence entre les gouttelettes. La collision entre ces dernières peut être accélérée en présence de la turbulence [Vankova *et al.*, 2007].

### 3.4. Coalescence en cours de l'émulsification

Certains auteurs pensent que la valeur finale de la taille des gouttelettes obtenues est le résultat d'un équilibre entre la coalescence et la rupture [Gopal, 1968]. La rupture des gouttelettes en cours de l'émulsification est souvent traitée comme une réaction du premier ordre alors que la coalescence fait intervenir un terme du deuxième ordre. La cinétique d'émulsification est donc généralement donnée par la relation suivante [Dalmazzone, 2000] :

$$\frac{dN_{\text{goutte}}}{dt} = K_1 N_{\text{goutte}} - K_2 N_{\text{goutte}}^2 \quad \text{Eq. III.36}$$

$$N_{\text{goutte},\infty} = \frac{K_1}{K_2} \quad \text{Eq. III.37}$$

Où

$N_{\text{goutte}}$  Nombre des gouttelettes

$N_{\text{goutte},\infty}$  Nombre final de gouttelettes

$K_1$  Constante de vitesse de rupture ( $s^{-1}$ )

$K_2$  Constante de vitesse de la coalescence ( $s^{-1}$ )

D'autres auteurs pensent que la coalescence intervient probablement dans le processus d'émulsification, mais qu'elle concerne surtout les gouttelettes qui viennent juste de se former et ne possèdent pas encore de couche d'adsorption à l'équilibre [Walstra, 1993].

À l'heure actuelle, l'importance quantitative de la coalescence dans le processus d'émulsification est inconnue.

Cependant, les travaux récents de Taisne ont permis de vérifier, dans le cas d'un homogénéisateur haute pression, qu'il existait bien deux régimes d'émulsification liés à la disponibilité du tensioactif [Taisne, 1997]. Aux faibles concentrations, les gouttes recoalescent dans et en sortie de la restriction de l'homogénéisateur; la taille finale reflète alors l'étendue de la recoalescence. Aux concentrations élevées, les gouttes ne recoalescent pas ; la distribution de taille finale reflète l'efficacité de la fragmentation.

Dans notre cas, nous pouvons considérer que la coalescence ne peut pas avoir lieu dans le trou puisque le temps de résidence de l'émulsion dans l'élément de mélange est très court par rapport au temps d'un cycle. Ce temps est évalué comme le rapport entre la longueur des trous  $L_{\text{trou}}$  et la vitesse  $v_{\text{trou}}$  :

$$t = \frac{n L_{\text{trou}} S_{\text{trou}}}{Q} \quad \text{Eq. III.38}$$

Où

$S_{\text{trou}}$  Surface du trou ( $\text{m}^2$ )

$Q$  Débit volumique total ( $\text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ )

Ce temps est de l'ordre de  $10^{-5}$  s. Il est très faible vu la faible longueur du trou et effectivement négligeable devant la durée d'un cycle qui est typiquement de l'ordre de 5 s.

Par contre, la présence de la coalescence en sortie du trou est tout à fait envisageable. Asua reporte dans un article de revue qu'il existe plusieurs modèles quantitatifs pour décrire la coalescence en considérant la résistance du film due au drainage du film liquide entre les gouttelettes en collision [Asua, 2002]. Dans ces modèles, l'écoulement macroscopique rapproche les gouttelettes gouvernant ainsi la fréquence de la collision, la force de contact et le temps d'interaction. Le drainage du film détermine l'efficacité de la collision. Janssen et Meijer ont proposé un modèle décrivant la coalescence en considérant que la probabilité de coalescence ( $P_{\text{coa}}$ ) est le produit de la probabilité de collision ( $P_{\text{coll}}$ ) et la probabilité pour qu'une collision soit réussie ( $P_{\text{drain}}$ ) [Janssen *et al.*, 1995] :

$$P_{\text{coa}} = P_{\text{coll}} P_{\text{drain}} = \exp\left(-\frac{t_{\text{coll}}}{t_{\text{proc}}}\right) \exp\left(-\frac{t_{\text{drain}}}{t_{\text{int}}}\right) \quad \text{Eq. III.39}$$

Où

$t_{\text{coll}}$  Temps caractéristique de la collision (s)

$t_{\text{proc}}$  Temps du procédé (s)

$t_{\text{drain}}$  Temps du drainage (s)

$t_{\text{int}}$  Temps d'interaction (s)

Le paramètre critique de cette équation est  $t_{\text{drain}}$ . Lorsque la distance séparant deux gouttelettes est importante, c'est le gradient de vitesse de l'écoulement qui conditionne leur rapprochement. A une certaine distance ( $h_0$ ), l'interaction entre les gouttelettes devient importante. Le film entre les deux gouttelettes est drainé sous l'effet de la force de contact jusqu'à atteindre une épaisseur de film critique ( $h_{\text{crit}}$ ). A cette épaisseur, les forces de Van der Waals deviennent prédominantes et une rupture du film interfacial prend place. Si  $t_{\text{int}}$  est suffisamment long pour atteindre  $h_{\text{crit}}$ , les gouttelettes coalescent sinon elles se séparent.

La force de contact entre deux gouttelettes dépend du champ d'écoulement ainsi que des forces résultantes de l'énergie potentielle d'interaction. Donc sa valeur n'est pas constante et le calcul est assez compliqué dû au fait que lorsque les gouttelettes se fragmentent, un certain

temps est nécessaire pour que le tensioactif recouvre les nouvelles surfaces formées. Toutefois, il est possible d'estimer un ordre de grandeur de cette force dans un écoulement de cisaillement [Janssen *et al.*, 1995] :

$$F \approx 1,5 \pi \eta_c \dot{\gamma} D^2 \quad \text{Eq. III.40}$$

Avec D la taille de la gouttelette.

Pour une valeur constante de F, Janssen et Meijer ont développé la relation suivante [Janssen *et al.*, 1995] :

$$P_{\text{coa}} = \exp\left(-\frac{\pi}{8 \dot{\gamma} \phi t_{\text{proc}}}\right) \exp\left(-\frac{\sqrt{3}}{8} \frac{D}{h_{\text{crit}}} \frac{\eta_d}{\eta_c} \text{Ca}^{3/2}\right) \quad \text{Eq. III.41}$$

Pour de faibles taux de cisaillement, la collision ne peut pas avoir lieu, alors que lorsque le taux de cisaillement augmente, la collision a lieu et le film interfacial entre les gouttelettes est drainé puisque F augmente avec  $\dot{\gamma}$  conduisant ainsi à la coalescence. Les gouttelettes les plus grandes ne coalescent pas dans la mesure où elles nécessitent un  $t_{\text{drain}}$  trop long.

Pour des  $t_{\text{proc}}$  suffisamment long, Janssen et Meijer estiment que la coalescence se produit lorsque  $t_{\text{int}} = t_{\text{drain}}$ . Ceci permet de calculer un diamètre critique, en dessous duquel la coalescence peut avoir lieu [Janssen *et al.*, 1995]. Ce diamètre critique est donné par :

$$D_{\text{dmin}} = 2 \left( \frac{4}{\sqrt{3}} h_{\text{crit}} \right)^{2/5} \left( \frac{\eta_d}{\eta_c} \right)^{-2/5} \left( \frac{\eta_c \dot{\gamma}}{\sigma} \right)^{-3/5} \quad \text{Eq. III.42}$$

En appliquant ces équations pour l'élément de mélange de référence, et en prenant une valeur arbitraire de  $h_{\text{crit}}$  de l'ordre de quelques nanomètres, on obtient les résultats des tableaux suivants.

[SDS] (g.L <sup>-1</sup> )	D <sub>v</sub> (nm)	P <sub>coalescence</sub> (%)	D <sub>dmin</sub> (nm)
1	62	100	677
2	45	100	666
4	34	100	606
6	34	100	584

**Tableau III.13 : Probabilité de coalescence et diamètre critique en fonction de la concentration en SDS pour  $\Delta P = 15$  bars**

$\Delta P$ (bar)	$D_v$ (nm)	$P_{\text{coalescence}}$ (%)	$D_{\text{dmin}}$ (nm)
5	97	100	814
10	47	100	661
15	34	100	585
20	31	100	537

Tableau III.14 : Probabilité de coalescence et diamètre critique en fonction de  $\Delta P$  pour  $[\text{SDS}] = 4 \text{ g.L}^{-1}$

Les résultats montrent que la probabilité de coalescence est de 100%. Les valeurs du diamètre critique le confirment : les  $D_{\text{dmin}}$  calculés sont largement supérieurs aux valeurs de tailles générées dans le RMX®.

Toutefois, des gouttelettes de taille  $D_{\text{dmin}}$  ne sont pas obtenues dans nos conditions expérimentales. L'écart assez important entre les valeurs de  $D_v$  et  $D_{\text{dmin}}$  montre que c'est le mécanisme de rupture qui l'emporte sur la coalescence et que même si cette dernière est présente, les gouttelettes une fois coalescées se cassent rapidement pour donner naissance à des gouttelettes plus petites. La contribution de la coalescence est donc faible dans notre système.

#### 4. Influence de la géométrie de l'élément de mélange

Comme expliqué précédemment, un élément de mélange est caractérisé par 3 paramètres :

- Nombre de trous :  $n$
- Diamètre des trous :  $d_{\text{trou}}$
- Longueur des trous :  $L_{\text{trou}}$

Le facteur de contraction FC est un autre moyen de caractériser un élément de mélange en faisant intervenir ces paramètres ainsi que le diamètre de la chambre  $d_c$ . Ce facteur est aussi un moyen de comparer les éléments de mélange entre eux.

Nous nous intéressons dans ce paragraphe à étudier uniquement les influences de  $n$  et  $d_{\text{trou}}$  sur la taille des gouttelettes obtenues.

Concernant  $L_{\text{trou}}$ , les premiers essais réalisés dans les conditions du Tableau III.1 et en faisant varier  $L_{\text{trou}}$  entre 1 et 4 mm ont montré qu'il n'y a pas d'influence de la longueur du trou sur la taille des gouttelettes. Ceci montre qu'une variation de  $L_{\text{trou}}$  sur un domaine de 4 mm n'est pas significative et ne permet pas de mener une étude complète et approfondie (cf Figure III.5).

### 4.1. Influence du nombre de trous n

Afin d'étudier l'effet de n, il faut choisir des éléments de mélange ayant le même  $d_{\text{trou}}$  et le même  $L_{\text{trou}}$  et ne différant que par des valeurs de n (FC varie aussi dans ce cas).

Nous disposons de deux éléments de mélange qui nous permettent d'étudier l'influence de n sur la taille des gouttelettes : EM 0,5 (3) et EM 0,5 (6). Ils sont caractérisés par un  $d_{\text{trou}} = 0,5$  mm et  $L_{\text{trou}} = 2$  mm avec n variant de 3 à 6.

Pour chacun de ces deux éléments, nous avons fixé la composition du système à la formulation de référence du Tableau III.1 et nous avons fait varier  $\Delta P$ . Les résultats sont représentés sur la Figure III.19.

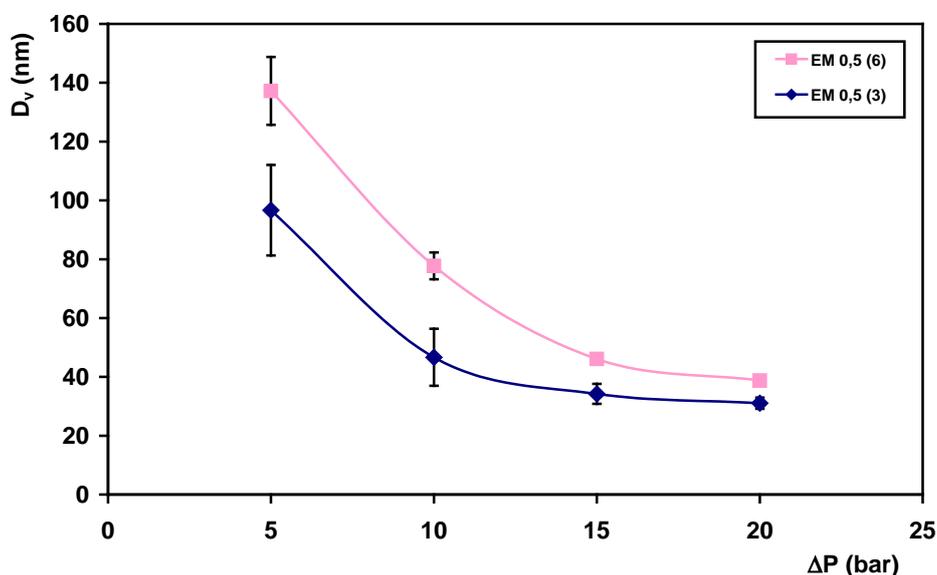


Figure III.19 : Evolution du diamètre des gouttelettes ( $D_v$ ) en fonction de la perte de charge ( $\Delta P$ ) pour les éléments de mélange EM 0,5 (3) et EM 0,5 (6)

Les résultats montrent que la même tendance est observée pour les deux éléments de mélange :  $D_v$  diminue lorsque  $\Delta P$  augmente et tend à un palier vers 15 bars avec une nette amélioration de la reproductibilité des expériences à forte  $\Delta P$ . Les barres d'erreurs correspondant aux deux derniers points pour l'EM à 6 trous sont très faibles et sont noyées dans le symbole.

Le FC pour EM 0,5 (3) est deux fois plus important que le FC pour EM 0,5 (6). Ainsi, pour une  $\Delta P$  donnée, plus FC est important, plus l'écoulement élongationnel est prononcé et plus les gouttelettes générées sont petites.

#### 4.2. Influence du diamètre des trous $d_{\text{trou}}$

Afin d'étudier l'effet de  $d_{\text{trou}}$ , il faut choisir des éléments de mélange ayant le même nombre de trous  $n$  et le même  $L_{\text{trou}}$  et ne différant que de  $d_{\text{trou}}$ .

Nous disposons de deux éléments de mélange qui nous permettent d'étudier l'influence de  $d_{\text{trou}}$  sur la taille des gouttelettes : EM 0,5 (3) et EM 0,8 (3) ayant un  $L_{\text{trou}} = 2$  mm.

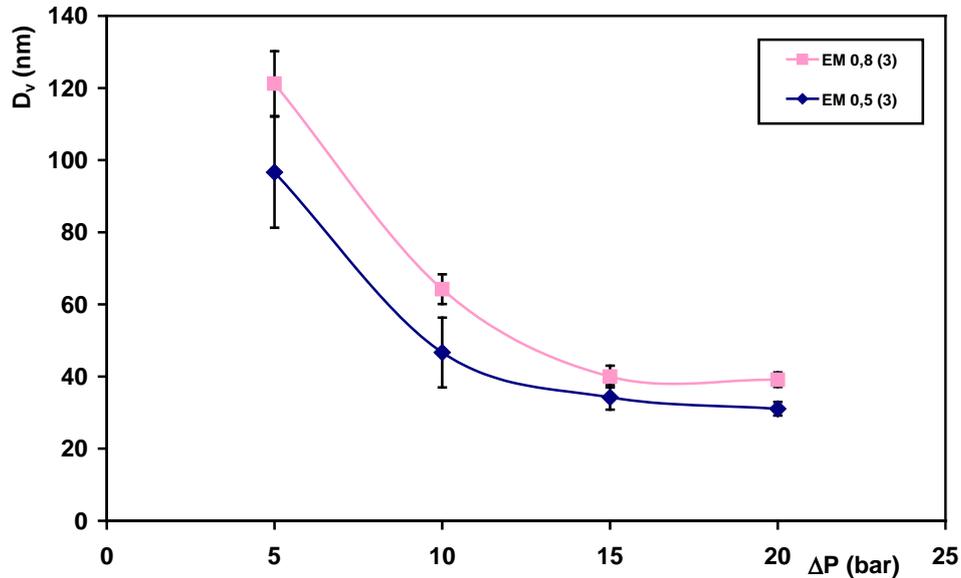


Figure III.20 : Evolution de  $D_v$  en fonction de  $\Delta P$  pour les EM 0,5 (3) et EM 0,8 (3)

La Figure III.20 présente l'évolution de  $D_v$  en fonction de  $\Delta P$  pour ces deux EM. On retrouve la même tendance pour les deux,  $D_v$  diminue lorsque  $\Delta P$  augmente et atteint un palier à partir de 15 bars avec une amélioration de la reproductibilité.

Cependant, pour une même perte de charge, plus  $d_{\text{trou}}$  augmente, plus  $D_v$  augmente. La même interprétation évoquée dans le paragraphe précédent reste aussi valable,  $FC_{EM\ 0,5\ (3)} = 2,5 FC_{EM\ 0,8\ (3)}$ .

## II. Influence des paramètres de composition

### 1. Etude préliminaire

Nous nous intéressons dans cette partie à l'influence de la composition du système sur la taille des gouttelettes obtenues en partant des conditions de référence du Tableau III.1.

Dans cette étude, la concentration en SDS a été variée de 1 à 6 g.L<sup>-1</sup>. Cette concentration a été fixée par rapport à la phase continue. Celle de HD de 1 à 10% en poids par rapport au MMA. La fraction volumique de MMA a été variée de 15 à 50%.

#### Vérification de la CMC du SDS :

Avant d'étudier l'adsorption du tensioactif sur les gouttelettes générées, il est nécessaire de tester la qualité du SDS. Ceci a été fait par détermination de la CMC du SDS dans l'eau et de l'aire moléculaire à l'interface air/eau d'une part et à l'interface MMA/eau d'autre part.

Des mesures de la tension superficielle entre l'air et l'eau ont été effectuées pour différentes concentrations en SDS. Les résultats sont illustrés sur la figure suivante :

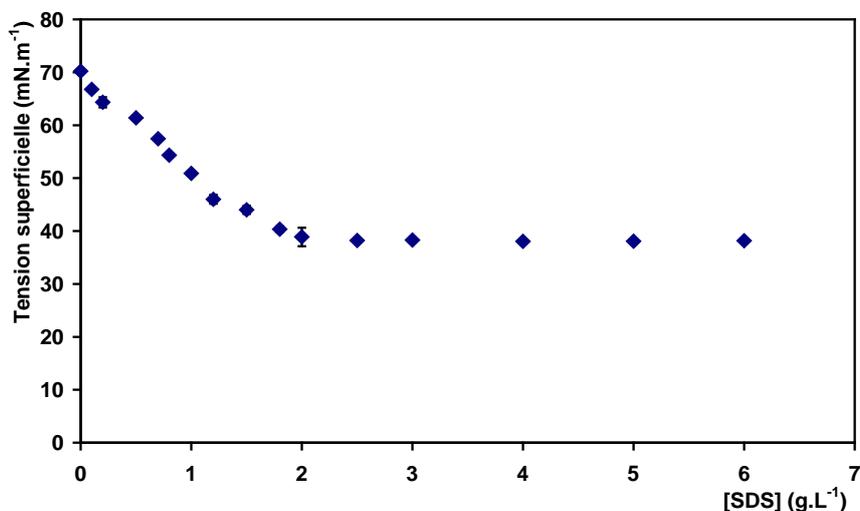


Figure III.21 : Tension superficielle entre l'air et l'eau à différentes concentrations en SDS

Le SDS utilisé dans notre étude est supposé pur. La tension superficielle diminue de 70 mN.m<sup>-1</sup> à environ 38 mN.m<sup>-1</sup>. Une courbe classique de variation de la tension superficielle présente généralement un minimum [Miles *et al.*, 1944; Hines, 1996] comme le montre la Figure III.22. Ceci est dû à la présence du dodécaneol qui provient soit de la synthèse, soit de l'hydrolyse du SDS en milieu aqueux. Quand les micelles commencent à se former, l'impureté se solubilise dans les micelles, c'est ce qui entraîne la baisse de concentration en dodécaneol dans le volume et par conséquent celle de la tension de surface. Ainsi, la tension

de surface remonte et revient à sa valeur normale. Ceci n'est pas observé dans notre cas, ce qui nous permet d'utiliser le SDS tel qu'il est reçu sans purification ultérieure.

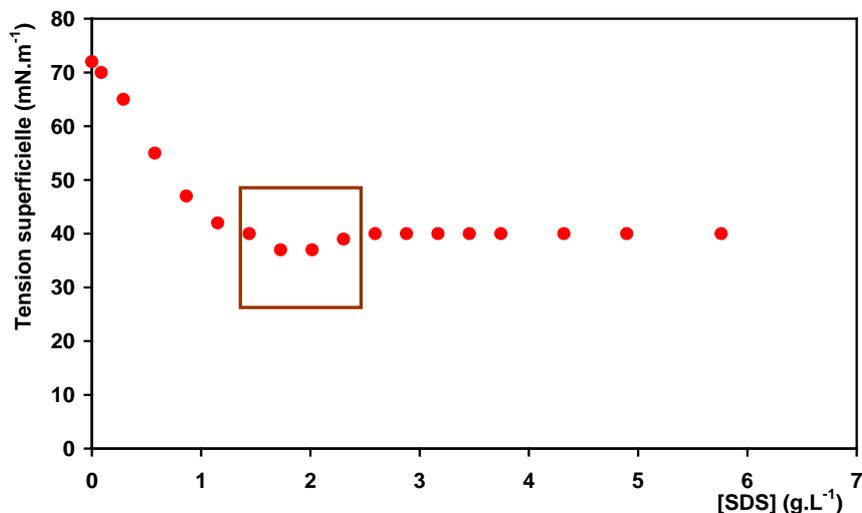


Figure III.22 : Courbe classique de la variation de la tension superficielle en fonction de la concentration en SDS pour le système air/eau

Cependant une question se pose alors pour déterminer la CMC. En effet la méthode habituelle consiste à prendre le point où il y a rupture de pente (cas du SDS ultra pur).

Une étude de Lin et al. a montré par des mesures de tension de surface et de conductivité que la CMC mesurée par conductimétrie correspond exactement à la concentration à laquelle la tension de surface atteint sa valeur d'équilibre ce qui correspond à la saturation [Lin *et al.*, 1999].

La Figure III.21 montre que la CMC correspond dans ces conditions à 2 g.L<sup>-1</sup> (7×10<sup>-3</sup> mol.L<sup>-1</sup>). Ceci est bien en accord avec la valeur usuellement trouvée dans la littérature, 7,9×10<sup>-3</sup> mol.L<sup>-1</sup> pour Hines [Hines, 1996] et 8×10<sup>-3</sup> mol.L<sup>-1</sup> de Rosen et al. [Rosen, 1988].

La Figure III.23 est une autre représentation de la Figure III.21. Il s'agit d'une représentation schématique de la variation de la tension superficielle en fonction du logarithme de la concentration en tensioactif. On distingue 3 domaines : **(I)** La concentration interfaciale augmente au fur et à mesure que la concentration en tensioactif augmente. **(II)** L'interface se sature progressivement en tensioactif, on peut donc définir un excès de surface selon l'Eq. III.43. **(III)** L'interface est entièrement saturée en tensioactif et tout tensioactif ajouté sert à former des micelles et ne fait plus varier la tension interfaciale.

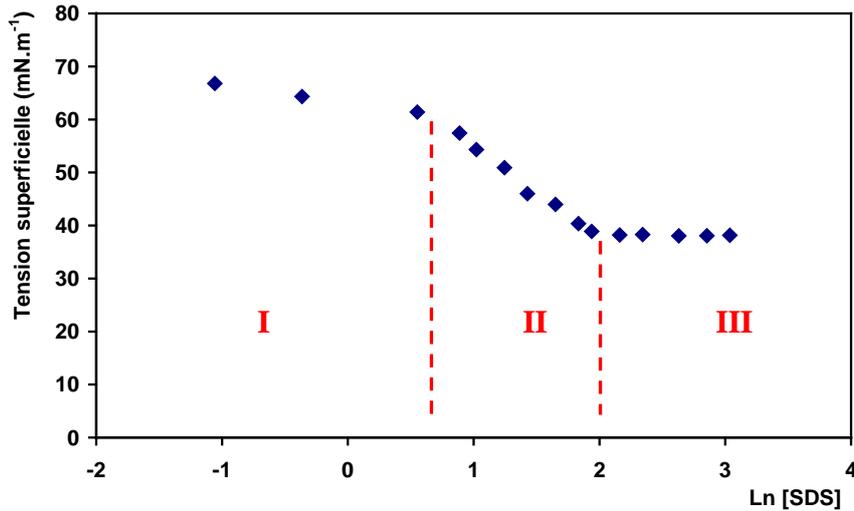


Figure III.23 : Détermination de l'excès de surface  $\Gamma$  à partir des mesures de la tension superficielle du système air/eau

On peut ainsi calculer l'aire  $A$  qu'occupe une molécule de tensioactif à l'interface air/eau en exploitant la Figure III.23 avec l'approche de Gibbs.  $\Gamma$  est ainsi déterminé dans le domaine II :

$$\Gamma = -\frac{1}{2 R T} \frac{d\sigma}{d \ln(C)} \quad \text{Eq. III.43}$$

Où

- $\Gamma$  Excès de surface ( $\text{mol.m}^{-2}$ )
- $R$  Constante des gaz parfaits =  $8,14 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$
- $T$  Température (K)
- $\sigma$  Tension interfaciale ( $\text{N.m}^{-1}$ )
- $C$  Concentration en tensioactif ( $\text{mol.L}^{-1}$ )

$$A = \frac{1}{\Gamma N_A} \quad \text{Eq. III.44}$$

Avec  $N_A$  le nombre d'Avogadro =  $6,022.10^{23} \text{ mol}^{-1}$

La pente est  $\frac{d\sigma}{d \ln(C)} = -16,84.10^{-3} \text{ N.m}^{-1}$  ( $R^2 = 0,9919$ )

d'où  $\Gamma = -\frac{1}{2 R T} \frac{d\sigma}{d \ln C} = 3,32 \text{ } \mu\text{mol.m}^{-2}$

Et on déduit  $A = 0,48 \text{ nm}^2$ .

Ce résultat est en accord avec la valeur  $0,44 \text{ nm}^2$  de Hines pour du SDS ultra pur [Hines, 1996].

Les mêmes mesures ont été effectuées pour le système MMA/eau. Les tensions interfaciales entre {MMA + 4% HD} et {Eau + SDS} à différentes concentrations en SDS ont été mesurées. Ces mesures nous ont permis d'avoir une idée de l'excès de surface puis l'aire occupée par une molécule de tensioactif à l'interface MMA /eau.

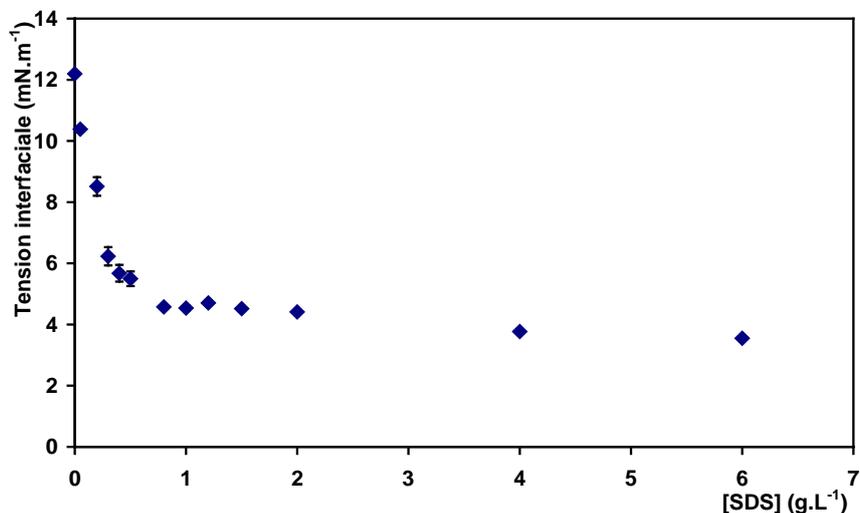


Figure III.24 : Evolution de la tension interfaciale en fonction de la concentration en SDS du système MMA/eau

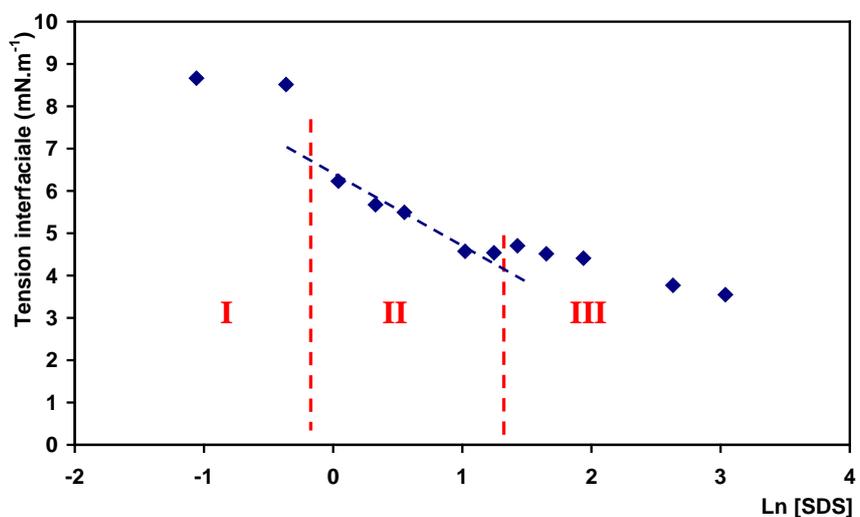
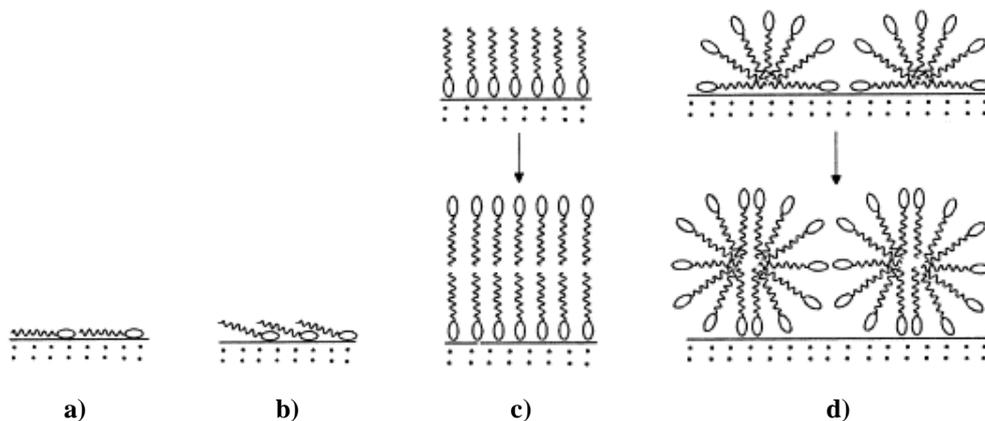


Figure III.25 : Détermination de l'excès de surface à partir des mesures de tension interfaciale du système MMA/eau

La régression linéaire sur le domaine II donne un  $\Gamma = 0,55 \mu\text{mol.m}^{-2}$  avec un coefficient  $R^2 = 0,885$ . Ceci correspond à une aire spécifique occupée par une molécule de SDS à l'interface MMA/eau d'environ  $3 \text{ nm}^2$ . Cette valeur n'est pas bien précise vu la faible valeur du coefficient de corrélation et la difficulté de définir les limites de chacun des domaines de la Figure III.25.

Par ailleurs, cette valeur semble être très importante comparée à celle trouvée dans la littérature où Piirma et Chen proposent une valeur de  $1,2 \text{ nm}^2$  [Piirma *et al.*, 1980]. En effet, ce résultat peut être interprété par la configuration que prend le tensioactif une fois adsorbé à l'interface MMA/eau.

La Figure III.26 illustre quelques configurations pouvant être envisagées lors de l'adsorption du tensioactif.



**Figure III.26 : Différents agrégats : a, b) agrégats de tailles différentes, c) mono et bicouche, d) hémimicelle et admicelle**

Parmi ces structures, et afin de simplifier le problème, nous proposons une configuration de type a) ou b). Ces deux structures peuvent correspondre à des aires spécifiques importantes et sont probables si nous partons de l'hypothèse que le MMA n'est pas un bon solvant de la chaîne hydrophobe du SDS et ainsi, sa partie hydrophobe aura tendance à « précipiter ».

En effet, en se basant sur les travaux de Tanford, nous pouvons calculer la longueur occupée par la chaîne en  $C_{12}$  qui reflète la configuration a) [Tanford, 1980]. Cette longueur est donnée par l'équation suivante :

$$l_{HC}(A^\circ) = 1,5 + 1,265 n \quad \text{Eq. III.45}$$

n étant le nombre de carbone = 12.

L'Eq. III.45 donne une longueur de 1,67 nm. Ceci correspond à une aire de l'ordre de  $9 \text{ nm}^2$ , valeur 3 fois supérieure à celle trouvée dans notre cas, ce qui confirme l'explication proposée : le tensioactif s'adsorbe à la surface probablement selon une configuration de type b).

## 2. Influence de la concentration en tensioactif

L'effet du tensioactif a été largement étudié dans la littérature. Il est évident que plus la

concentration en tensioactif augmente, plus la taille des gouttelettes diminue [Ouzineb *et al.*, 2006; Farzi *et al.*, 2009]

Nous avons fait varier la concentration en SDS de 1 à 6 g.L<sup>-1</sup> toujours en partant des conditions de référence. Les résultats sont présentés sur la Figure III.27 en fonction du rapport massique entre le SDS et le MMA :

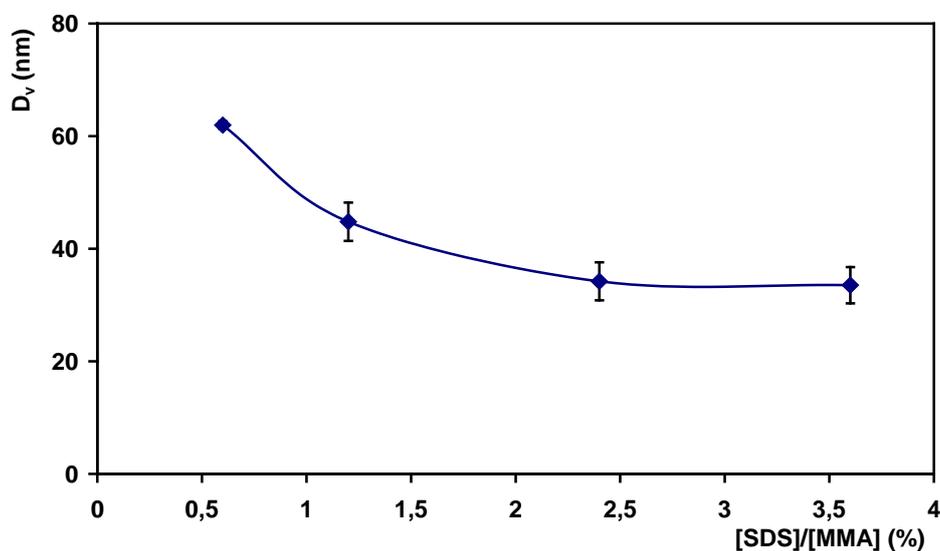


Figure III.27 : Influence de la concentration en SDS sur la taille des gouttelettes

On constate bien qu'il y a une diminution du  $D_v$  lorsque la concentration en SDS augmente. Il est important de noter que  $D_v$  continue de diminuer pour des concentrations supérieures à la CMC de 2 g.L<sup>-1</sup> correspondant à un rapport  $\frac{[SDS]}{[MMA]} \cong 1,2\%$ . Un palier est atteint à partir d'un rapport  $\frac{[SDS]}{[MMA]}$  inférieur à 2,5%. Ce rapport correspond à une concentration en SDS de 4 g.L<sup>-1</sup> (deux fois la CMC).

Farzi *et al.* se sont aussi intéressés à l'étude de ce paramètre pour un autre type de mélangeur statique (SM : Figure III.28) en variant la concentration en SDS de 0,5 à 4 g.L<sup>-1</sup> pour du MMA (30% en volume) dispersé dans l'eau avec l'ajout de l'hexadécane (environ 5% en masse par rapport au MMA) [Farzi *et al.*, 2009]. Ils ont observé la même tendance que pour le RMX® comme le montre la Figure III.29 qui donne une comparaison entre le SM et le RMX® :

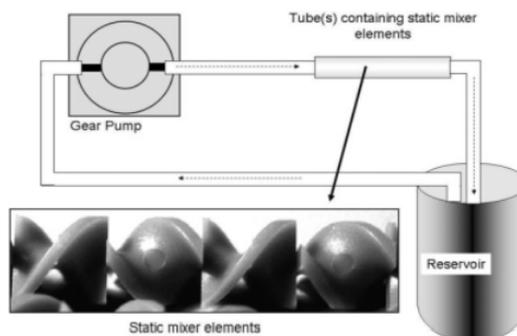


Figure III.28 : Mélangeur statique SM utilisé par Farzi et al. [Farzi et al., 2009]

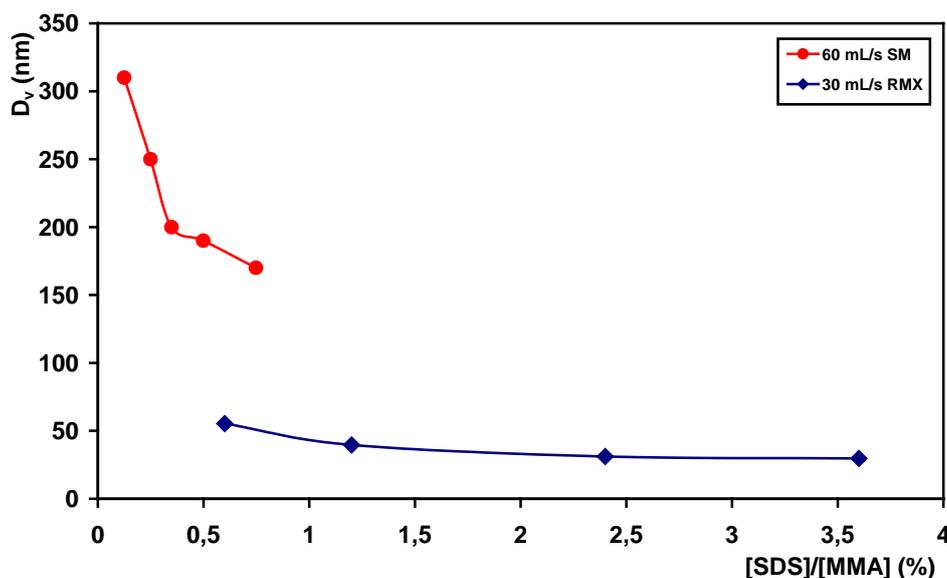


Figure III.29 : Effet du SDS sur la taille finale des gouttelettes pour 30% en MMA avec deux mélangeurs statiques : SM et RMX®

Les résultats sont donnés pour deux valeurs différentes du débit total  $Q$ . En effet,  $60 \text{ mL}\cdot\text{s}^{-1}$  correspond au débit maximal pour le SM ainsi que les  $30 \text{ mL}\cdot\text{s}^{-1}$  correspondant au débit maximal dans le RMX® pour l'élément de mélange de référence. En effet, ces deux débits ne sont pas vraiment comparables vu que les géométries des deux mélangeurs sont différentes ainsi que les  $E_{\text{mélange}}$  ne sont pas les mêmes. Nous pouvons malgré tout, en se plaçant dans les conditions standards de fonctionnement des deux mélangeurs, conclure que les mêmes tendances sont observées pour les deux procédés. Cependant, les tailles générées avec le RMX® sont plus faibles. La taille limite est atteinte pour le SM pour un rapport  $\frac{[\text{SDS}]}{[\text{MMA}]} \cong 0,5\%$  correspondant à une  $[\text{SDS}] = 2 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$  (CMC du SDS) et pour le RMX® à

$\frac{[\text{SDS}]}{[\text{MMA}]} \cong 2,5\%$  correspondant à une  $[\text{SDS}]$  d'environ  $4 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ .

Ceci suggère qu'en dessous de cette valeur, les tailles obtenues sont contrôlées par la

diminution de la tension interfaciale alors qu'en dessus, c'est l'effet de l'énergie qui est déterminant. La variation de taille en fonction de la concentration en SDS ne suit pas une loi linéaire au moment où l'énergie mécanique appliquée permet de créer de nouvelles surfaces avant de stabiliser les gouttes. Il semble que la surface de gouttes générée dans ces conditions est suffisamment stabilisée avec  $4 \text{ g.L}^{-1}$  de SDS et le fait d'ajouter plus de tensioactif ne changera pas la valeur de la taille limite.

Nous avons aussi testé l'influence du SDS à différentes  $\Delta P$  pour confirmer les tendances observées pour les conditions de référence (Figure III.30).

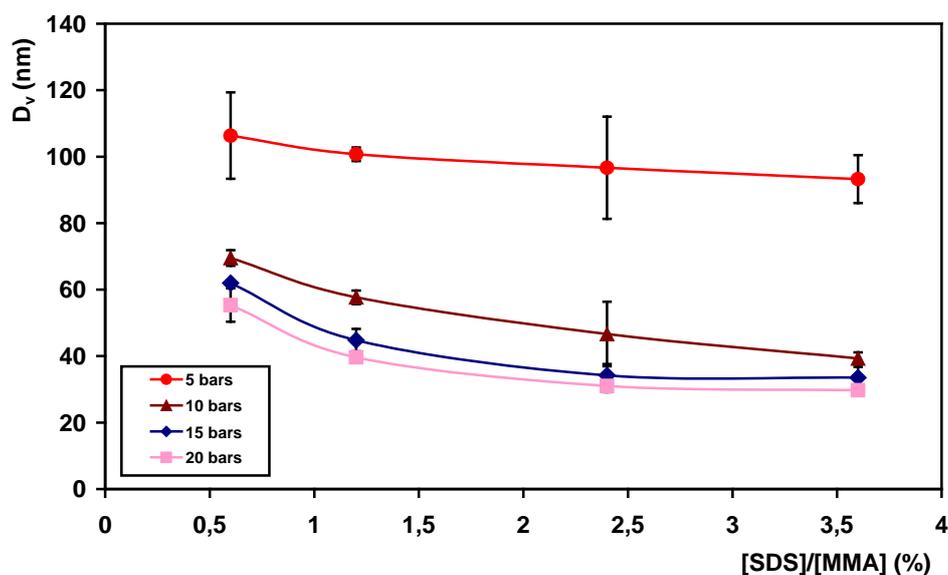


Figure III.30 : Influence de la concentration en SDS sur la taille des gouttelettes à différentes valeurs de  $\Delta P$

On observe effectivement la même tendance,  $D_v$  diminue lorsque  $[\text{SDS}]$  augmente et se stabilise à un rapport de  $\frac{[\text{SDS}]}{[\text{MMA}]} \cong 2,5\%$  quelle que soit la valeur de  $\Delta P$ . Cependant, il est évident que les tailles obtenues à plus faibles  $\Delta P$  sont plus importantes.

Au vu de ces conclusions, nous avons choisi une concentration en SDS de  $4 \text{ g.L}^{-1}$  comme référence, concentration permettant d'assurer la stabilité des petites et des grosses gouttelettes.

En effet, le rôle primordial du tensioactif dans le processus d'émulsification est de réduire la tension interfaciale facilitant ainsi la rupture de gouttes. Une fois la goutte formée, le tensioactif stabilise la nouvelle surface créée et limite la coalescence.

L'énergie spécifique fournie au système,  $E_{\text{mélange}}$ , est en réalité la somme de différentes contributions : une partie est utilisée pour la fragmentation des gouttelettes notée  $E_{\text{rupture}}$  et une partie dissipée notée  $E_{\text{dissipée}}$ . Cette énergie dissipée peut être soit interne au système

c'est-à-dire conduisant à une augmentation de température due à l'auto échauffement de l'émulsion, soit transférée à l'environnement par conduction et convection. Un bilan d'énergie nous permet donc d'écrire [Ouzineb *et al.*, 2006] :

$$E_{\text{mélange}} = E_{\text{rupture}} + E_{\text{dissipée}} \quad \text{Eq. III.46}$$

Il est important de noter que le calcul de  $E_{\text{mélange}}$  est basé sur le temps nécessaire pour atteindre un état stationnaire en taille.

L'énergie perdue sous forme de chaleur peut être estimée en mesurant en ligne l'augmentation de la température de l'émulsion à travers une sonde de température placée dans l'élément de mélange et en connaissant la capacité calorifique du système.

- L'énergie nécessaire à la rupture des gouttelettes, noté  $E_{\text{rupture}}$  en  $\text{J.kg}^{-1}$  est tel que :

$$E_{\text{rupture}} = \sigma \Delta A_m \quad \text{Eq. III.47}$$

Où

$\sigma$  Tension interfaciale entre les deux phases ( $\text{N.m}^{-1}$ )

$\Delta A_m$  Surface développée par les gouttelettes par unité de masse de l'émulsion ( $\text{m}^2.\text{kg}^{-1}$ )

L'énergie interfaciale  $\sigma$  entre la gouttelette et la phase continue est déterminée à partir des mesures de tensions à l'interface MMA/eau [Landfester *et al.*, 1999; Landfester, 2001] suivant la relation :

$$\sigma = \frac{A_{\text{dense}}}{A_{\text{surf}}} \sigma_{\text{dense}} + \left( 1 - \frac{A_{\text{dense}}}{A_{\text{surf}}} \right) \sigma_{\text{nue}} \quad \text{Eq. III.48}$$

Avec

$$\frac{A_{\text{dense}}}{A_{\text{surf}}} = \frac{\sigma_{\text{H}_2\text{O}} - \sigma_{\text{réelle}}}{\sigma_{\text{H}_2\text{O}} - \sigma_{\text{dense}}} \quad \text{Eq. III.49}$$

Où

$A_{\text{dense}}$  Aire occupée par une molécule de SDS à l'interface MMA/eau pour un recouvrement total de la surface de la gouttelette ( $\text{m}^2$ )

$A_{\text{surf}}$  Aire occupée par une molécule de SDS à l'interface MMA/eau pour une concentration donnée en SDS ( $\text{m}^2$ )

$\sigma_{\text{H}_2\text{O}}$  Tension superficielle entre air/eau ( $\text{N.m}^{-1}$ )

$\sigma_{\text{réelle}}$  Tension interfaciale entre MMA/eau mesurée pour une concentration donnée en SDS ( $\text{N.m}^{-1}$ )

$\sigma_{\text{dense}}$  Tension interfaciale entre MMA/eau pour une surface complètement recouverte en SDS ( $\text{N.m}^{-1}$ )

$\sigma_{\text{nue}}$  Tension interfaciale entre MMA/eau sans SDS ( $\text{N.m}^{-1}$ )

Pour le système MMA/eau, les tensions interfaciales  $\sigma_{\text{nue}}$  et  $\sigma_{\text{dense}}$  valent respectivement 12 et 3  $\text{mN.m}^{-1}$ .

La surface spécifique développée par les gouttelettes,  $\Delta A_m$  vaut :

$$\Delta A_m = \frac{\pi D^2 N_g}{m} \quad \text{Eq. III.50}$$

Où

D Diamètre de la gouttelette (m) =  $D_v$

$N_g$  Nombre de gouttelettes ayant un diamètre D

m Masse de l'émulsion (kg)

- Dans cette partie, on exprime l'énergie dissipée totale sans faire la part de chacune des différentes contributions comme étant la différence entre  $E_{\text{mélange}}$  et  $E_{\text{rupture}}$ .

$$E_{\text{dissipée}} = E_{\text{mélange}} - E_{\text{rupture}} \quad \text{Eq. III.51}$$

Les Tableaux III.15 et III.16 donnent une idée sur ces différentes contributions pour l'élément de mélange de référence : le Tableau III.15 pour une concentration en SDS de 4  $\text{g.L}^{-1}$  à différentes  $\Delta P$  et le Tableau III.16 pour une  $\Delta P$  de 15 bars et à différentes concentrations en SDS.

$\Delta P$ (bar)	$D_v$ (nm)	$E_{\text{mélange}}$ ( $\text{J.g}^{-1}$ )	$E_{\text{rupture}}$ ( $\text{J.g}^{-1}$ )	$E_{\text{dissipée}}$ ( $\text{J.g}^{-1}$ )
5	97	500	$30 \times 10^{-3}$	$\approx 500$
10	47	1000	$62 \times 10^{-3}$	$\approx 1000$
15	34	1500	$84 \times 10^{-3}$	$\approx 1500$
20	31	2000	$93 \times 10^{-3}$	$\approx 2000$

Tableau III.15 : Estimation des différentes énergies pour  $[\text{SDS}] = 4 \text{ g.L}^{-1}$

$[\text{SDS}]$ ( $\text{g.L}^{-1}$ )	$D_v$ (nm)	$E_{\text{rupture}}$ ( $\text{J.g}^{-1}$ )
1	62	$49 \times 10^{-3}$
2	45	$67 \times 10^{-3}$
4	34	$84 \times 10^{-3}$
6	34	$86 \times 10^{-3}$

Tableau III.16 : Estimation de  $E_{\text{rupture}}$  à  $\Delta P = 15$  bars où  $E_{\text{mélange}} = 1500 \text{ J.g}^{-1}$

La Figure III.31 représente l'équation de la courbe  $E_{\text{rupture}} = \frac{\text{cte}}{D_v}$  dans le domaine de  $D_v$  où nous avons travaillé. En effet, l'Eq. III.47 s'écrit :

$$E_{\text{rupture}} = \sigma \frac{\pi D^2 N_g}{m} = \sigma \frac{\pi D^2 N_g}{\rho V} \quad \text{Eq. III.52}$$

Où

$\rho$  Masse volumique de l'émulsion ( $\text{kg.m}^{-3}$ )

$V$  Volume de l'émulsion ( $\text{m}^3$ )

Avec  $V \approx N_g \phi D_v^3$

$$E_{\text{rupture}} \approx \sigma \frac{\pi N_g}{\rho N_g \phi} \frac{D_v^2}{D_v^3} \approx \frac{\text{cte}}{D_v} \quad \text{Eq. III.53}$$

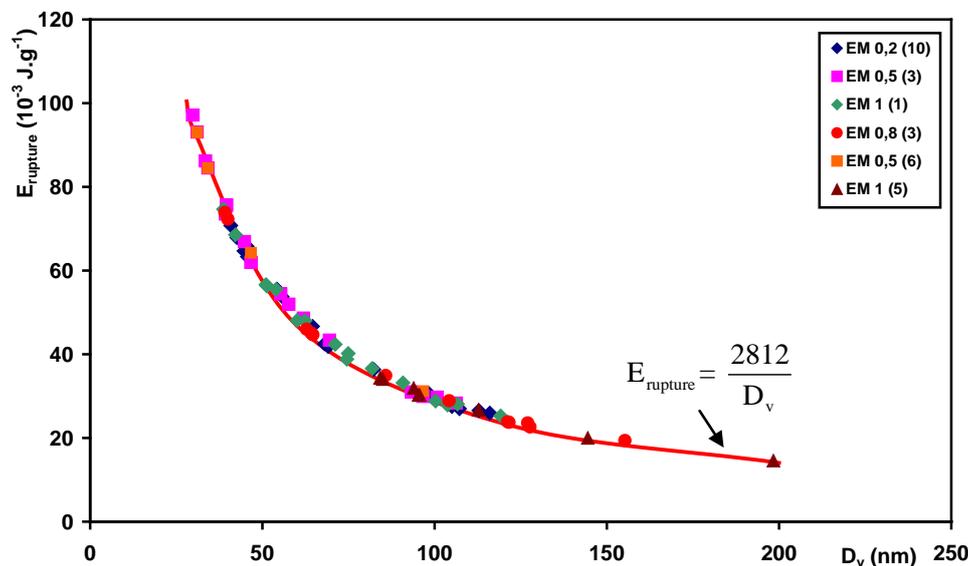


Figure III.31 : Energies de rupture en fonction du diamètre des gouttelettes pour tous les éléments de mélange

Les tailles de gouttelettes obtenues avec les différents éléments de mélange et dans les différentes conditions expérimentales varient entre 20 et 200 nm. Ceci conduit à des  $E_{\text{rupture}}$  comprises entre 10 et 100  $\text{J.kg}^{-1}$ .

Ces résultats montrent qu'il y a une grande différence entre  $E_{\text{mélange}}$  et  $E_{\text{rupture}}$ . On en déduit que la plus grande partie de  $E_{\text{mélange}}$  est perdue sous forme de chaleur dissipée dans le système et par convection dans le milieu extérieur.  $E_{\text{rupture}}$  représente seulement 0,002 - 0,008 % de l'énergie totale.

Des expériences réalisées avec un ultrasonificateur dans les conditions de formulation du Tableau III.1, et en se basant sur des  $E_{\text{mélange}}$  comparables à celles du RMX® ont montré que

les  $E_{\text{rupture}}$  obtenues à l'aide de cet outil varient entre 0,001 et 0,008% par rapport à  $E_{\text{mélange}}$ . Ceci montre que les  $E_{\text{rupture}}$  obtenus avec le RMX® sont de même ordre de grandeur que celles avec un ultrasonificateur pour des énergies de mélange comparables. Cependant, comparé au mélangeur statique SM utilisé par Ouzineb et al. décrit dans le Chapitre I où  $E_{\text{rupture}}$  représente entre 1 - 4% de l'énergie totale fournie au système [Ouzineb *et al.*, 2006], le RMX® reste plus proche, en termes d'énergie, d'un système rotor-stator et d'un ultrasonificateur que d'un SM. Toutefois, les résultats pour un SM sont donnés pour des tailles supérieures à 200 nm, supérieures à celles générées par le RMX® et pour des  $E_{\text{mélange}}$  environ 1000 fois plus faibles que celles pour le RMX®. Une comparaison sur ce fait reste discutable mais donne un ordre de grandeur permettant de positionner le RMX® par rapport aux autres procédés de miniémulsification [Ouzineb *et al.*, 2006].

- **Taux de recouvrement de la surface de la gouttelette en fonction de la concentration en SDS :**

La détermination du taux de recouvrement nécessite la connaissance de la quantité du tensioactif adsorbée à la surface de la gouttelette. Soit une gouttelette de diamètre  $D_v$ , la surface de la gouttelette  $S$  est donnée par :

$$S = \pi D_v^2 \quad \text{Eq. III.54}$$

Le nombre de molécules de SDS à la surface de la gouttelette vaut :  $\frac{S}{A_{\text{surf}}}$ ,  $A_{\text{surf}}$  étant l'aire occupée par une molécule de tensioactif à la surface de la gouttelette. La masse de SDS ( $m_{\text{SDS}}$ ) à la surface d'une goutte vaut donc :

$$m_{\text{SDS}} = \frac{S}{A_{\text{surf}}} \times \frac{M_{\text{SDS}}}{N_A} \quad \text{Eq. III.55}$$

Où

$M_{\text{SDS}}$  Masse molaire du SDS ( $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$ )

$N_A$  Nombre d'Avogadro =  $6,022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$

La masse d'une gouttelette de MMA est définie comme étant le produit du volume de la gouttelette et de sa masse volumique :

$$m_{\text{MMA}} = \rho_{\text{MMA}} \frac{4}{3} \pi \left( \frac{D_v}{2} \right)^3 \quad \text{Eq. III.56}$$

Connaissant  $m_{\text{SDS}}$  et  $m_{\text{MMA}}$ , on peut remonter au pourcentage massique,  $x$ , de SDS par

rapport au MMA pour obtenir un taux de recouvrement maximal :  $x (\%) = \frac{m_{\text{SDS}}}{m_{\text{MMA}}} \times 100$ .

Si on note  $y (\%)$  la valeur du pourcentage massique de SDS expérimental pour obtenir la taille

$D_v$ ,  $y (\%) = \frac{m_{\text{SDS}}}{m_{\text{MMA}}} \times 100$ , on obtient le taux de recouvrement comme suit :

$$\text{Taux de recouvrement } (\%) = \frac{y}{x} \times 100 \quad \text{Eq. III.57}$$

La valeur de l'aire occupée par une molécule de SDS à la surface d'une gouttelette déterminée dans le paragraphe II.1 et qui vaut  $3 \text{ nm}^2$  ne peut pas être utilisée ici. En effet, cette valeur a été déterminée en se basant sur l'équation de Gibbs qui donne l'excès de surface. Or, l'utilisation de l'équation de Gibbs repose sur l'hypothèse d'une interface plane entre les deux phases (MMA et eau), ce qui n'est pas le cas ici. Les gouttelettes sont sphériques et l'hypothèse d'une interface plane n'est plus valable.

Un simple calcul, en utilisant  $A_{\text{surf}} = 3 \text{ nm}^2$  et en appliquant les équations III.54 à III.57, conduit à des taux de recouvrement entre 30 et 230% et donc à des valeurs du taux de recouvrement dépassant 100% ce qui est aberrant. Ceci montre que  $A_{\text{surf}}$  est surestimée [Maron *et al.*, 1954].

Nous présentons ici une méthode plus adaptée pour le calcul de  $\Gamma$ . Nous nous limitons à présenter le principe de la technique sans avoir effectué les expériences correspondantes. Par la suite, nous avons considéré une valeur de  $A_{\text{surf}}$  de  $1,2 \text{ nm}^2$  [Piirma *et al.*, 1980]. Une valeur de  $1,4 \text{ nm}^2$  a été déterminée par cette méthode pour un latex de PMMA qui est très proche de celle donnée dans la littérature pour le système MMA/eau [Klein, 2007].

#### **Méthode de Maron [Maron *et al.*, 1954] :**

Le but est de déterminer l'excès de concentration de surface du tensioactif en fonction de la concentration en tensioactif en solution (bulk) à partir des mesures de tensions superficielles. Ceci nous permet également de déduire l'aire moléculaire du SDS à la surface des gouttelettes.

Les molécules de tensioactifs sont soit dissoutes dans la phase aqueuse (sous forme libre ou micelles), soit se situent aux interfaces air/liquide et gouttelettes/liquide.

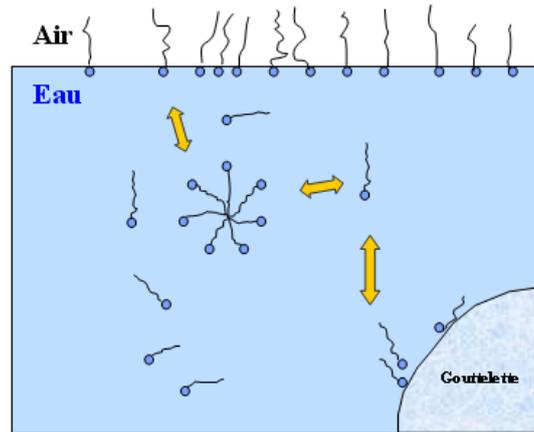


Figure III.32 : Equilibre des molécules de SDS entre les différentes interfaces

Maron suggère que la quantité de surfactant dissoute dans la phase aqueuse peut être déterminée en titrant des échantillons contenant différentes quantités de monomère.

La concentration totale de SDS se décompose selon :

$$[\text{SDS}]_{\text{ajouté}} = [\text{SDS}]_{\text{bulk}} + [\text{SDS}]_{\text{adsorbé sur les gouttelettes}} + [\text{SDS}]_{\text{interface liquide/air}} \quad \text{Eq. III.58}$$

En raison de la grande différence entre les surfaces spécifiques à l'interface liquide/air et celle des gouttelettes, on peut négliger la quantité adsorbée à l'interface liquide/air et l'Eq. III.58 devient :

$$[\text{SDS}]_{\text{ajouté}} = [\text{SDS}]_{\text{bulk}} + \Gamma \times \frac{A_g}{V_w} \quad \text{Eq. III.59}$$

Où

$A_g$  Aire totale disponible sur les gouttelettes ( $\text{m}^2$ )

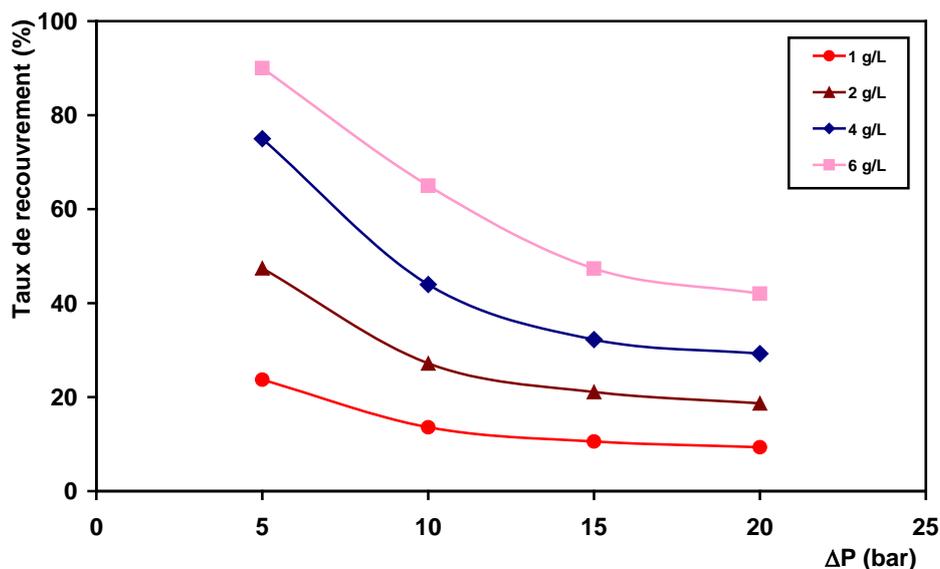
$V_w$  Volume de la phase aqueuse ( $\text{m}^3$ )

$$A_g = N_g \times 4 \pi \times R_{\text{goutte}}^2 = N_g \times \pi D_v^2 \quad \text{Eq. III.60}$$

Où  $N_g$  représente le nombre des gouttelettes.

La méthode de Maron permet donc d'accéder à la valeur réelle de l'excès de surface  $\Gamma$  et par la suite à  $A_{\text{surf}}$ .

La Figure III.33 représente les taux de recouvrement déterminés pour les différentes conditions expérimentales (concentration en SDS et perte de charge  $\Delta P$ ) pour l'élément de mélange de référence en considérant  $A_{\text{surf}} = 1,2 \text{ nm}^2$ .



**Figure III.33 : Taux de recouvrement en fonction de  $\Delta P$  pour différentes concentrations en SDS en partant des conditions du Tableau III.1**

Les taux de recouvrement obtenus en balayant l'ensemble de  $\Delta P$  et des concentrations en SDS sont compris entre 10% et 90%. Ceci est dans l'ordre de grandeur des taux de recouvrement obtenus pour une miniémulsion. En effet, un recouvrement total de la surface de la goutte c'est-à-dire un taux de recouvrement de 100% n'est pas envisageable pour une miniémulsion contrairement à une microémulsion où les quantités de tensioactifs sont largement supérieures et permettent un recouvrement total.

On constate que quelle que soit la concentration en SDS, le taux de recouvrement diminue lorsque  $\Delta P$  augmente. En fait, les gouttelettes générées à plus faible  $\Delta P$  sont plus grandes que celles générées à plus forte  $\Delta P$ . Or, plus  $D_v$  est important, moins il en faut de tensioactif pour recouvrir la surface puisque l'aire spécifique des grosses gouttelettes est plus faible que celles des petites gouttelettes. Pour les faibles concentrations en SDS ( $1 \text{ g.L}^{-1}$ ), les taux de recouvrement obtenus sont inférieurs à 20% pour des  $D_v$  de l'ordre de 110 nm, cette valeur n'est pas suffisante pour assurer une stabilité de l'émulsion. Ce taux de recouvrement diminue pour atteindre environ 10% pour des  $D_v$  de 40 nm environ. Ces conditions ne sont pas favorables pour une émulsion stable.

Au-delà de cette concentration de  $1 \text{ g.L}^{-1}$ , les taux de recouvrement suivent la même évolution mais dépassent les 20%. Un taux de recouvrement de 20% correspond en effet au minimum nécessaire pour stabiliser les gouttelettes [Landfester, 2001].

Le taux de recouvrement obtenu dans les conditions de référence est de l'ordre de 40%. Cette valeur est une bonne indication d'une émulsion stable pendant au moins quelques heures [Landfester, 2001].

D'autre part, pour une perte de charge  $\Delta P$  donnée, le taux de recouvrement augmente avec la concentration en SDS. D'après la Figure III.27, une taille limite de 35 nm est obtenue pour des concentrations en SDS supérieures à  $4 \text{ g.L}^{-1}$  et pour une  $\Delta P = 15 \text{ bars}$ . La Figure III.33 montre que des taux de recouvrements différents sont obtenus pour cette même taille. Ceci signifie qu'une augmentation de la concentration en SDS permet de renforcer la stabilité de l'émulsion.

Une autre façon d'interpréter ces résultats consiste à suivre la variation du taux de recouvrement en fonction du nombre de cycles  $N_c$ . La Figure III.34 représente ces résultats pour deux valeurs de la perte de charge  $\Delta P$  : 10 et 15 bars en se basant sur une concentration fixe en SDS de  $4 \text{ g.L}^{-1}$  (la valeur référence).

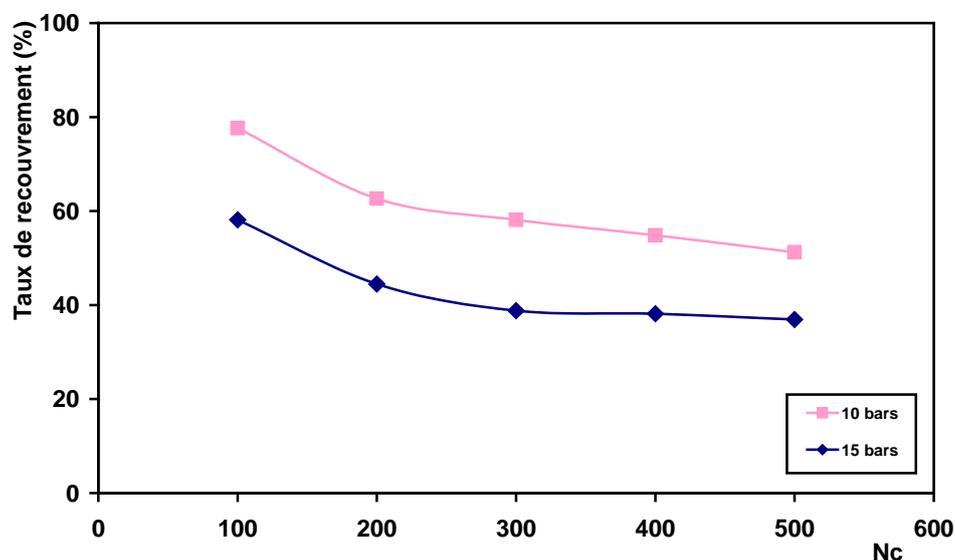


Figure III.34 : Variation du taux de recouvrement en fonction du nombre de cycles pour deux valeurs de la perte de charge

Quelle que soit la perte de charge  $\Delta P$ , le taux de recouvrement diminue en fonction du nombre de cycles et tend vers une valeur limite. Cette tendance a été observée dans la partie traitant de l'influence du nombre de cycles sur la taille des gouttelettes  $D_v$ . En effet, on remarque que la valeur plateau du taux de recouvrement est atteinte lorsque  $D_v$  atteint sa valeur limite au bout de 300 cycles. Les explications présentées dans le paragraphe précédent restent aussi valables.

### 3. Influence de la concentration du co-stabilisant

L'ajout du co-stabilisant permet de créer une pression osmotique au sein de la gouttelette pour contrebalancer la pression de Laplace et limiter ainsi la diffusion du monomère des plus

petites gouttelettes vers les plus grosses.

Son influence a été largement étudiée dans la littérature [Landfester, 2000; Landfester, 2001; Antonietti *et al.*, 2002; Asua, 2002]. En effet, il en faut peu pour pouvoir stabiliser les gouttes contre le mûrissement d'Ostwald. Les auteurs ont cependant défini une concentration minimale d'environ 0,7% en poids par rapport au monomère (correspondant à un rapport molaire de 1/250 par rapport au monomère) pour assurer une diminution optimale de la diffusion du monomère [Okubo, 2005].

De nombreuses études ont fait varier la concentration de ce composé entre 0,7 et 40% en poids par rapport au monomère. Il s'avère que l'augmentation de la concentration du co-stabilisant a peu d'effet sur la taille des gouttelettes obtenues [Landfester, 2000].

En partant des conditions de référence du Tableau III.1, nous avons fait varier la concentration en HD entre 1 et 10% en poids par rapport au MMA (Figure III.35).

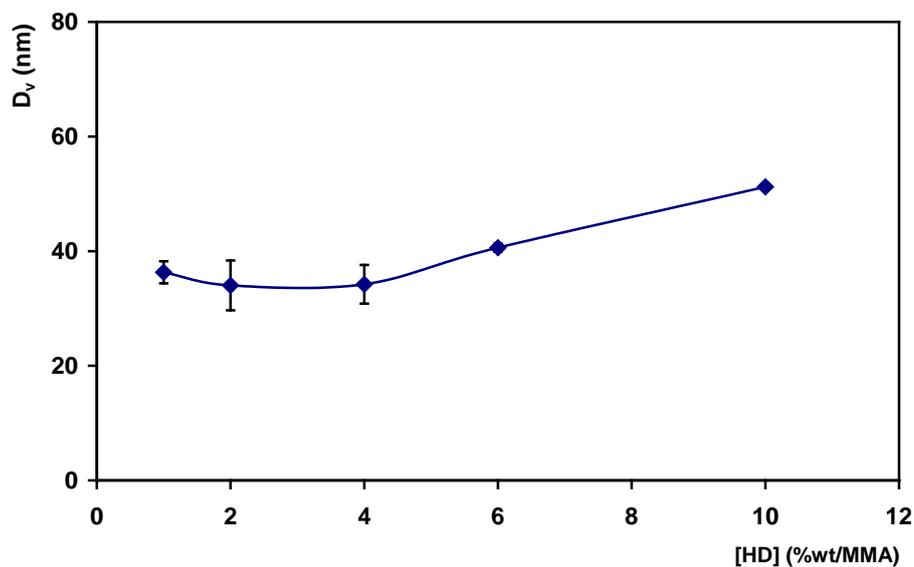


Figure III.35 : Influence de la concentration en HD sur la taille des gouttelettes

On remarque effectivement qu'il n'y a pas une influence significative de la concentration en HD sur les tailles générées pour des concentrations en HD inférieures à 6%. A 10%, une taille plus importante est obtenue. Ceci nous a amené à choisir la concentration de 4% (en masse) comme concentration de référence en se basant à la fois sur ces résultats et sur la littérature [Landfester *et al.*, 1999; Ouzineb *et al.*, 2006; El-Jaby *et al.*, 2009; Farzi *et al.*, 2009].

Landfester s'est intéressée à l'effet de l'ajout du co-stabilisant en montrant que la variation de la quantité de cet agent permet d'évaluer l'influence de ce dernier sur la pression osmotique et de contrebalancer la pression de Laplace. Dans le cas d'un équilibre de pressions, la taille de la gouttelette diminue d'un facteur 2 si la quantité de l'hydrophobe double [Landfester, 2000].

$$\Pi_{\text{osmotique}} V_{\text{goutte}} = \sigma A$$

$$\Pi_{\text{osmotique}} \frac{4}{3} \pi R_{\text{goutte}}^3 = \sigma 4\pi R_{\text{goutte}}^2$$

$$\frac{\Pi_{\text{osmotique}} R_{\text{goutte}}}{3} = \sigma$$

Eq. III.61

Où

$\Pi_{\text{osmotique}}$	Pression osmotique (Pa)
$V_{\text{goutte}}$	Volume d'une gouttelette ( $\text{m}^3$ )
$A$	Aire d'une gouttelette ( $\text{m}^2$ )
$\sigma$	Tension interfaciale ( $\text{N.m}^{-1}$ )
$R_{\text{goutte}}$	Rayon d'une gouttelette (m)

L'expérience a montré que la quantité d'hydrophobe n'a pas une influence significative sur la taille des gouttelettes. Ceci signifie que l'équilibre de pression n'est pas atteint à l'issue de l'étape de miniémulsification.

Un autre agent hydrophobe a aussi été étudié, le méthacrylate de stéaryle (SMA). Des concentrations de 1 à 6% en masse par rapport au MMA ont été testées. Les résultats sont donnés dans la Figure III.36.

La concentration en SMA n'a pas une influence significative sur la taille des gouttelettes obtenues. On retrouve les mêmes conclusions qu'avec le HD. Les tailles générées sont de même ordre de grandeur que celles générées avec HD.

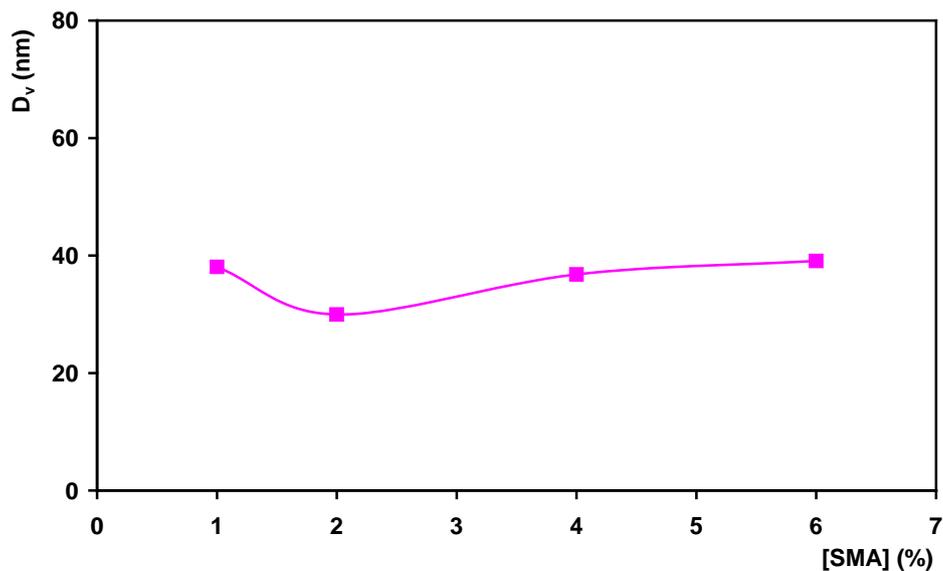


Figure III.36 : Influence de la concentration en SMA sur la taille des gouttelettes

Asua reporte dans un article de revue que le choix de l'agent hydrophobe a une influence sur la taille des gouttelettes [Asua, 2002]. Des auteurs ont montré que plus la solubilité de l'agent

hydrophobe augmente, plus la taille des gouttelettes augmente. Chern et Chen ont préparé des miniémulsions en utilisant différents co-stabilisants [Chern *et al.*, 1997] : hexadécane (solubilité HD =  $1,14 \times 10^{-9}$  L.L<sub>aq</sub><sup>-1</sup>), méthacrylate de stéaryle (solubilité SMA =  $3,23 \times 10^{-9}$  L.L<sub>aq</sub><sup>-1</sup>), méthacrylate de dodécyle (solubilité DMA =  $1,38 \times 10^{-8}$  L.L<sub>aq</sub><sup>-1</sup>) et l'alcool cétylique (solubilité CA =  $5,77 \times 10^{-8}$  L.L<sub>aq</sub><sup>-1</sup>). Les résultats ont montré que les tailles (D) des gouttes obtenues se classent dans l'ordre [Chern *et al.*, 1998] :

$$D_{(HD)} < D_{(SMA)} < D_{(DMA)} < D_{(CA)}$$

La faible différence entre les solubilités de HD et SMA peut expliquer les tailles assez proches obtenues avec ces deux co-stabilisants.

Alduncin *et al.* ont utilisé une série d'amorceurs de différentes solubilités et ont trouvé que le peroxyde de lauroyle (LPO) permet de générer les plus petites tailles. Le peroxyde de benzoyle et l'AIBN, étant plus solubles dans l'eau que le LPO, il conduit à des gouttelettes plus grosses [Alduncin *et al.*, 1994].

#### 4. Stabilité de l'émulsion

La stabilité d'une émulsion, une fois générée, est un paramètre important qui conditionne la polymérisation en miniémulsion des gouttelettes. Le mécanisme clé de ce type de polymérisation est la nucléation dans les gouttelettes qui doivent être préservées entre la fin de l'étape d'émulsification et le début de polymérisation ainsi que pendant la polymérisation. En raison de la difficulté de mettre en place des techniques expérimentales pour contrôler la stabilité des gouttelettes durant l'étape de polymérisation, la plupart des études traitant ce sujet ont été conduites sous des conditions non polymérisables.

Différents mécanismes conduisent à la déstabilisation d'une miniémulsion tel que la diffusion de monomère, la coalescence, la sédimentation ou le crémage. Des études ont montré que, dans le cas du MMA dans l'eau, la diffusion du monomère est plus rapide par rapport aux autres mécanismes [Rodriguez, 1989; Rodriguez *et al.*, 1989; Taisne *et al.*, 1996]. La sédimentation et le crémage dépendent de la taille et de la distribution en taille des gouttelettes. Plus les gouttelettes sont petites, plus leur stabilité contre ces deux phénomènes est renforcée. Gooch *et al.* ont montré que la stabilité d'une miniémulsion augmente avec le temps de sonification [Gooch *et al.*, 2000]. Wang et Schork ont montré que des

miniémulsions stabilisées par de l'hexadécane présentent une meilleure stabilité que celles stabilisées avec un polymère [Wang *et al.*, 1994]. Weiss et al. ont trouvé que le mûrissement d'Ostwald, pour des gouttelettes de n-tetradécane, s'accélère lorsque la concentration en tensioactif augmente [Weiss *et al.*, 2000]. Ces auteurs proposent un mécanisme de transfert de masse où les micelles de tensioactif facilitent le transport de monomère entre gouttelettes.

Le potentiel chimique des co-stabilisants est plus important dans les plus petites gouttelettes ce qui limite la diffusion du monomère des petites gouttes vers les plus grosses. La vitesse de cette diffusion est inversement proportionnelle à la solubilité du co-stabilisant. Chern et Chen ont étudié la stabilité des miniémulsions de styrène en présence de HD, du méthacrylate de lauroyle (LMA), de SMA et de CA comme co-stabilisants [Chern *et al.*, 1997]. Ils ont trouvé que les miniémulsions contenant du HD et du SMA n'évoluent pas dans le temps contrairement aux miniémulsions en présence du CA et DMA dont la taille augmente dans le temps. Les mêmes auteurs ont aussi reporté qu'une séparation de phase est observée pour les miniémulsions stabilisées par du HD et du SMA et que cette séparation disparaît lorsqu'une plus grande quantité de tensioactif est ajouté à la miniémulsion pour la stabiliser avant polymérisation. Ces résultats montrent que la coalescence joue aussi un rôle important dans la déstabilisation de la miniémulsion.

Une autre variable qui n'a pas été beaucoup étudiée dans la littérature est la température et son effet sur la stabilité de la miniémulsion. Ugelstad et al. ont trouvé que la vitesse de dégradation des miniémulsions de styrène stabilisées par de l'hexadécyle sulfate de sodium et de l'hexadécanol augmente avec la température [Ugelstad *et al.*, 1974]. Huang et al. ont constaté que la stabilité des miniémulsions de styrène - acrylate de butyle stabilisées par du laurylsulfate de sodium (SLS) et HD diminue d'un facteur 200 lorsqu'elles sont stockées à 80°C en comparaison avec 20°C [Huang *et al.*, 1998]. Ces résultats sont extrêmement importants du moment que la polymérisation est effectuée à température élevée et ainsi le nombre de gouttelettes déterminé à température ambiante peut être supérieur au nombre de gouttelettes dans le réacteur. Chern et Chen ont étudié le cas des miniémulsions de styrène stabilisées par du nonylphenol polyéthoxylate comme tensioactif et du SMA comme co-stabilisant. Il ont constaté une augmentation de la taille des gouttelettes dans le réacteur avant polymérisation : cette taille passe de 200 nm pour une température de 60°C à 650 nm pour 80°C [Chern *et al.*, 1997].

Au vu de ces constats, il apparaît clairement que les émulsions générées dans nos conditions

expérimentales sont stabilisées contre la sédimentation et le crémage vu la faible taille des gouttelettes. Ainsi, les mécanismes susceptibles de déstabiliser l'émulsion sont la coalescence et le mûrissement d'Ostwald. Nous avons donc suivi l'évolution de la taille de l'émulsion de référence du Tableau III.1 dans le temps ainsi qu'en fonction de la température afin d'étudier de près sa stabilité.

#### 4.1. Pression de Laplace et pression osmotique

La détermination des énergies interfaciales de l'émulsion à l'interface gouttelette/phase continue permet d'avoir une bonne estimation de la pression de Laplace selon :

$$P_{\text{Laplace}} = \frac{2 \sigma}{R_{\text{goutte}}} \quad \text{Eq. III.62}$$

Où

$\sigma$  Energie interfaciale entre la gouttelette et la phase continue ( $\text{N.m}^{-1}$ )

$R_{\text{goutte}}$  Rayon de la gouttelette (m)

La pression osmotique ( $\Pi_{\text{osmotique}}$ ), contrairement à la pression de Laplace qui elle dépend de la taille des gouttelettes, n'est fonction que de la concentration de l'agent hydrophobe. Elle s'exprime comme suit :

$$\Pi_{\text{osmotique}} = \frac{R T c}{M} \quad \text{Eq. III.63}$$

Où

R Constante des gaz parfaits =  $8,314 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$

T Température (K)

c Concentration de l'agent hydrophobe ( $\text{g.m}^{-3}$ )

M Masse molaire de l'agent hydrophobe ( $\text{g.mol}^{-1}$ )

La comparaison entre  $P_{\text{Laplace}}$  et  $\Pi_{\text{osmotique}}$  est un moyen permettant de contrôler la stabilité d'une émulsion. En effet, comme expliqué par Landfester, l'équilibre entre la pression de Laplace et la pression osmotique n'est pas atteint à l'issue de l'étape de miniémulsification [Landfester, 2000].

La pression de Laplace peut être supérieure à la pression osmotique. La différence entre ces deux pressions est plus importante quand le temps de miniémulsification augmente ou aussi lorsque la concentration en HD diminue. Le système commence à établir l'équilibre de pressions entre le temps de la fin de la miniémulsification et le début de polymérisation.

Ainsi, la fin de l'étape de miniémulsification correspond à un état de « pseudo équilibre » ou « stabilité critique » puisque l'état de stabilité finale est atteint lorsque ces deux pressions deviennent égales.

Pour atteindre cet état d'équilibre, le système évolue par mûrissement et/ou par coalescence. A tout moment, la miniémulsion peut être polymérisée à condition que la durée de polymérisation soit plus rapide que la croissance de taille par coalescence (collision).

La Figure III.37 représente l'Eq. III.62 dans le domaine de  $D_v$  étudié.

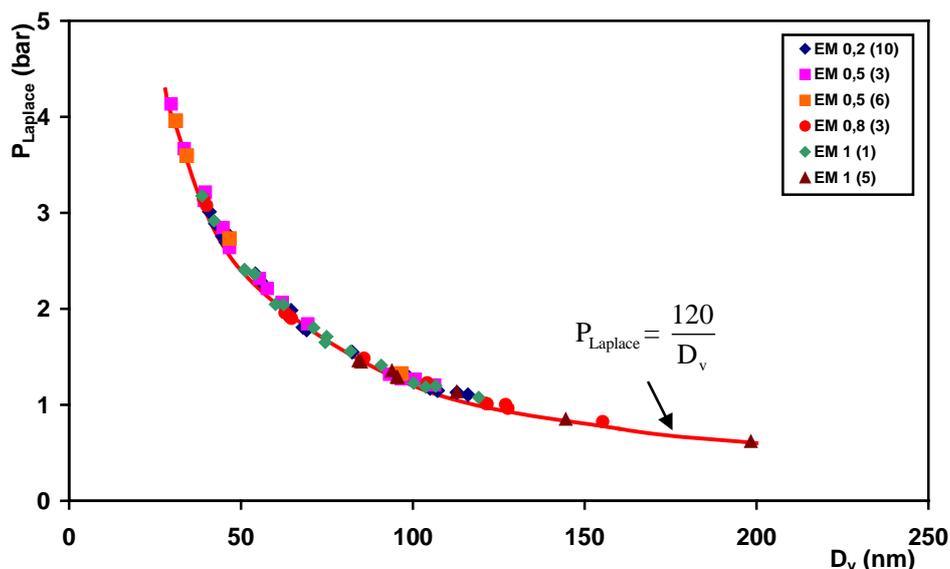


Figure III.37 : Pression de Laplace en fonction de la taille des gouttelettes pour tous les éléments de mélange

La pression de Laplace diminue lorsque la taille des gouttelettes augmente et dans la gamme de taille obtenue dans nos conditions expérimentales,  $P_{Laplace}$  prend des valeurs comprises entre 0,65 et 4 bars. Sachant que la pression osmotique associée à ces tailles est la même et vaut 0,6 bars, nous pouvons conclure que toutes les émulsions ayant une  $P_{Laplace} > 0,6$  continuent d'évoluer dans le temps jusqu'à atteindre un équilibre de pression.

La Figure III.38 représente l'évolution de  $P_{Laplace}$  et  $\Pi_{osmotique}$  en fonction de la concentration en HD.

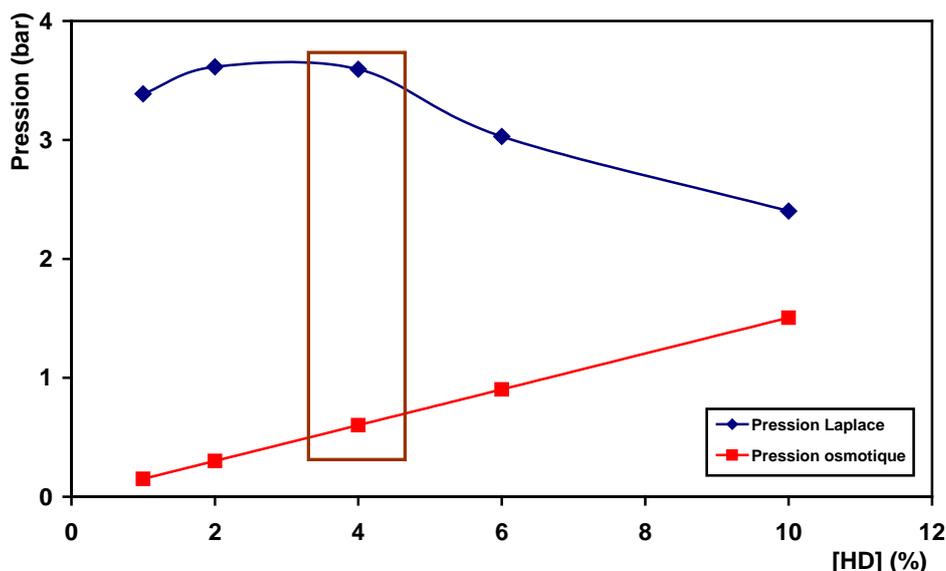


Figure III.38 :  $P_{Laplace}$  et  $\Pi_{osmotique}$  en fonction de la concentration en HD dans les conditions du Tableau III.1

A l'issue de l'étape de miniémulsification, ces deux pressions sont largement différentes quelle que soit la concentration en HD,  $P_{Laplace}$  est quasiment identique pour des concentrations inférieures à 6%. Comme montré dans la Figure III.35, l'ajout de HD a peu d'influence sur les tailles des gouttelettes dans cette gamme de concentration. Ceci induit une  $P_{Laplace}$  de même ordre puisque cette pression est fonction de la taille de la gouttelette. Par contre  $\Pi_{osmotique}$  évolue avec l'ajout de HD. Elle double lorsque la concentration de HD double comme le montre l'Eq. III.63.

Le choix d'une concentration de HD de référence égale à 4% en poids par rapport au MMA, conduit à une pression osmotique de 0,6 bars très inférieure à la pression de Laplace qui vaut 3,6 bars.

#### 4.2. Evolution de l'émulsion dans le temps

Afin d'étudier la stabilité de l'émulsion, nous avons suivi l'évolution de la taille de l'émulsion générée dans les conditions de référence. L'émulsion a été stockée à température ambiante. Des prélèvements ont été effectués toutes les 30 min à partir de la fin de l'étape de la miniémulsification et pendant 4h et la taille a été mesurée par DDL. La durée de 4h a été choisie d'une part en se basant sur la durée de polymérisation : dans notre cas, la polymérisation dure au moins 3h et d'autre part sur le fait qu'une émulsion est utilisée dans les quelques heures qui suivent sa génération. Les résultats sont présentés dans la Figure III.39.

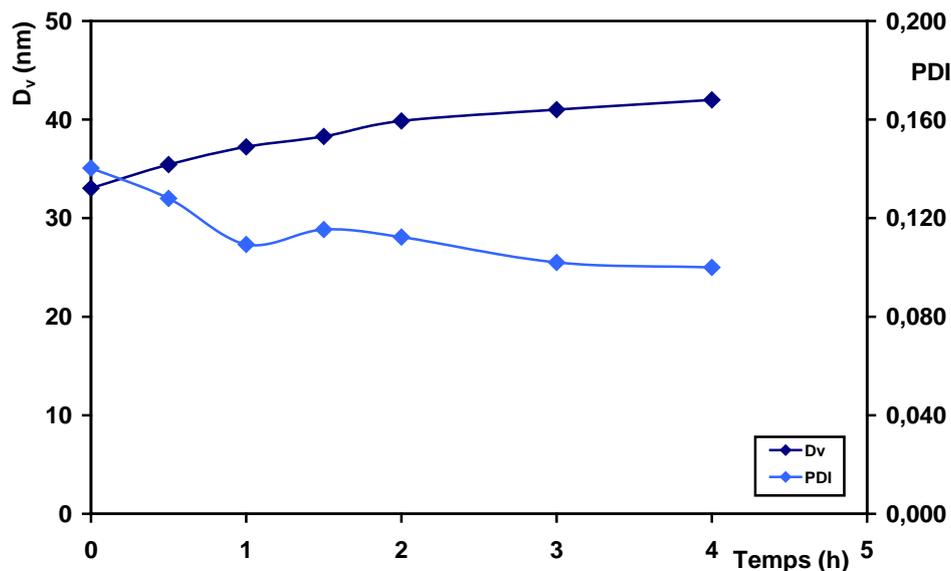


Figure III.39 : Stabilité de l'émulsion de référence pendant 4h : Evolution de la taille des gouttelettes et du PDI en fonction du temps

Le suivi de l'émulsion pendant 4h montre que l'augmentation de la taille des gouttelettes n'est pas significative ; elle est inférieure à 10 nm ce qui est très proche de la limite de variabilité d'une mesure effectuée par DDL.

Le fait que l'émulsion soit stable pendant quelques heures, nous donne la possibilité de la polymériser à tout moment dans les 4 heures qui suivent son élaboration (à température ambiante seulement).

L'évolution du PDI a aussi été suivie. On constate une légère diminution de ce paramètre dans le temps. Cette observation est compatible avec les mécanismes du mûrissement d'Ostwald et/ou de la coalescence qui prennent place lors de la génération de l'émulsion.

La même émulsion a été suivie pour des temps supérieurs à 4h. L'évolution de la taille est représentée dans la Figure III.40.

Bien que l'émulsion soit stable pendant quelques heures, elle ne l'est pas pendant quelques jours. La taille continue d'augmenter. Cette augmentation est significative dans les 10 premiers jours qui suivent la génération de l'émulsion puis elle ralentit et semble atteindre un palier après environ 18 jours.

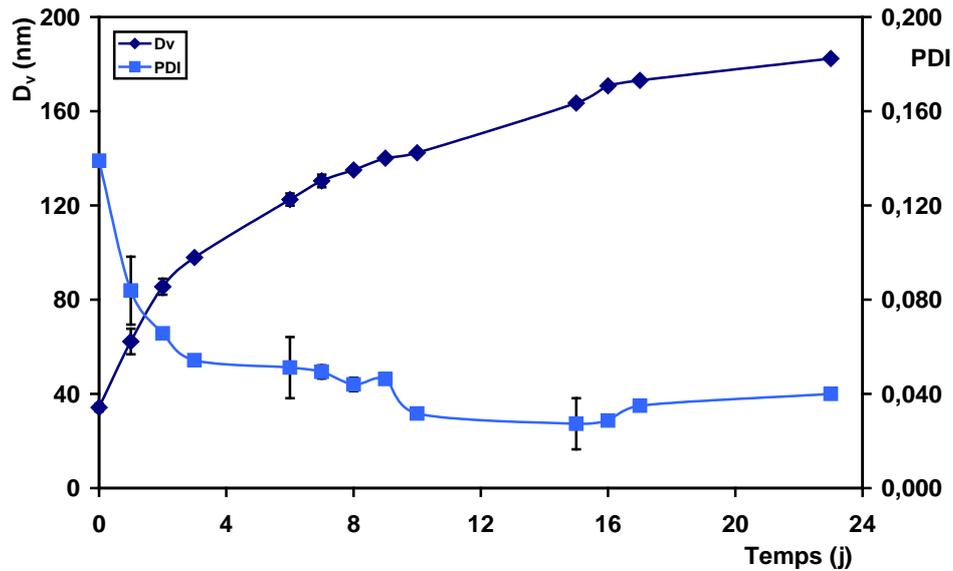


Figure III.40 : Evolution de l'émulsion de référence et du PDI en fonction du temps

L'évolution du PDI montre que l'émulsion évolue vers une homogénéisation de la taille. De faibles valeurs du PDI de l'ordre de 0,04, atteintes au bout de 18 jours, montrent que la distribution est monodisperse. La stabilisation du PDI à partir du 18<sup>ème</sup> jour semble indiquer qu'un état d'équilibre est atteint.

Comme montré précédemment, l'équilibre entre la pression de Laplace et la pression osmotique n'est pas atteint à l'issue de l'étape de miniémulsification. Afin de confirmer l'obtention d'un état stationnaire et prouver l'égalité des pressions lorsque cet état est atteint, nous avons déterminé les  $P_{\text{Laplace}}$  en suivant l'évolution de l'émulsion dans le temps, comme le montre la Figure III.41 :

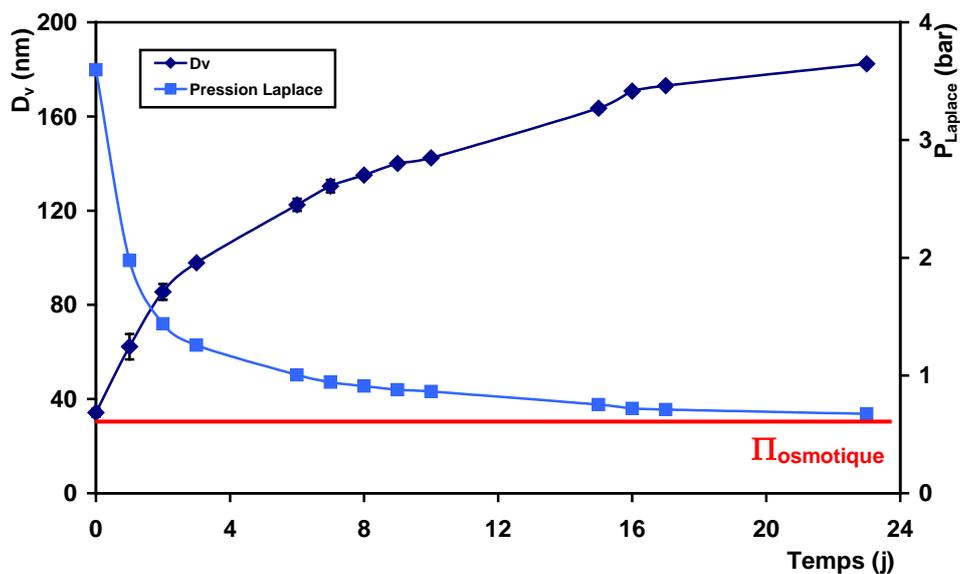


Figure III.41 : Evolution du diamètre des gouttelettes et de la pression de Laplace en fonction du temps

Effectivement,  $P_{Laplace}$  diminue dans le temps puisque la taille des gouttelettes augmente. Cette augmentation en taille est une conséquence de l'évolution du système par mûrissement d'Ostwald. La stabilisation de  $D_v$  après 18 jours conduit à une  $P_{Laplace}$  de 0,67 bars, valeur très proche de la valeur de 0,6 bars de la  $\Pi_{osmotique}$ .

Une manière simple permettant d'atteindre rapidement cet état stationnaire après l'étape de miniémulsification consiste à augmenter la concentration en HD pour augmenter la  $\Pi_{osmotique}$  et diminuer ainsi l'écart entre la  $P_{Laplace}$  et la  $\Pi_{osmotique}$ . Ceci n'empêche pas que le système continu d'évoluer dans le temps, mais on estime que l'équilibre des pressions est atteint plus rapidement. Cependant, la quantité d'agent hydrophobe doit rester faible car ce composé n'est pas éliminé mais reste incorporé dans la gouttelette. Par exemple, afin d'atteindre un équilibre des pressions à l'issue de l'étape de miniémulsification, c'est-à-dire  $P_{Laplace} = \Pi_{osmotique}$  et pour une taille de gouttelettes de 34 nm ayant une  $P_{Laplace}$  de 3,7 bars, il faut partir d'une concentration de HD de 25% en poids par rapport au MMA. Cette valeur est largement supérieure à notre concentration de référence. Ceci peut aussi conduire à prendre d'autres paramètres en considération tels que la viscosité de la phase dispersée qui peut augmenter avec la concentration de HD ainsi que les paramètres d'interaction entre le MMA et le HD...

Nous avons réalisé une série d'expériences complémentaires en augmentant la concentration de HD de 4 à 10% et en suivant l'évolution de la taille de l'émulsion dans le temps.

Les résultats sont donnés dans les Figure III.42 et III.43 en comparaison avec le SMA.

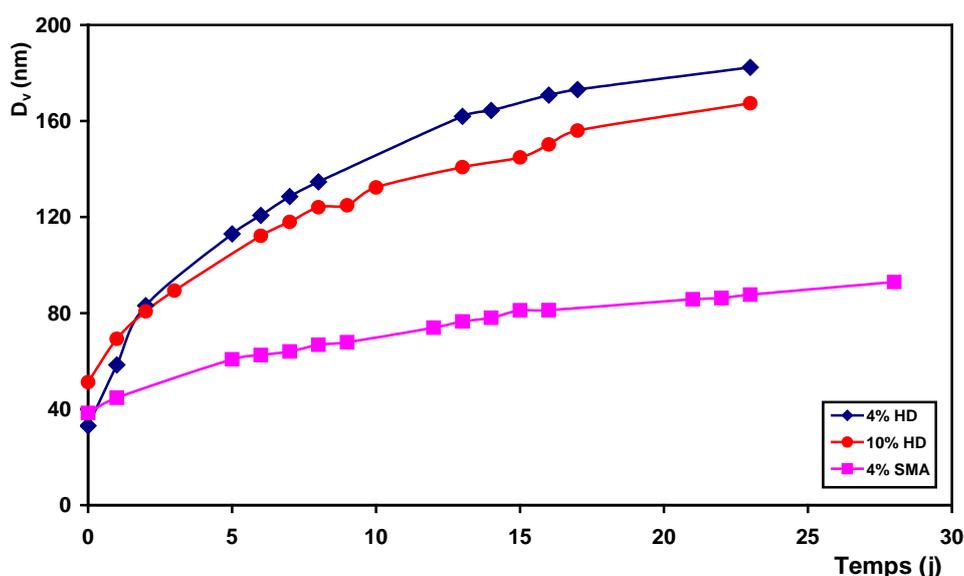


Figure III.42 : Evolution de la taille des gouttelettes dans le temps en fonction de la nature et de la concentration de l'agent hydrophobe

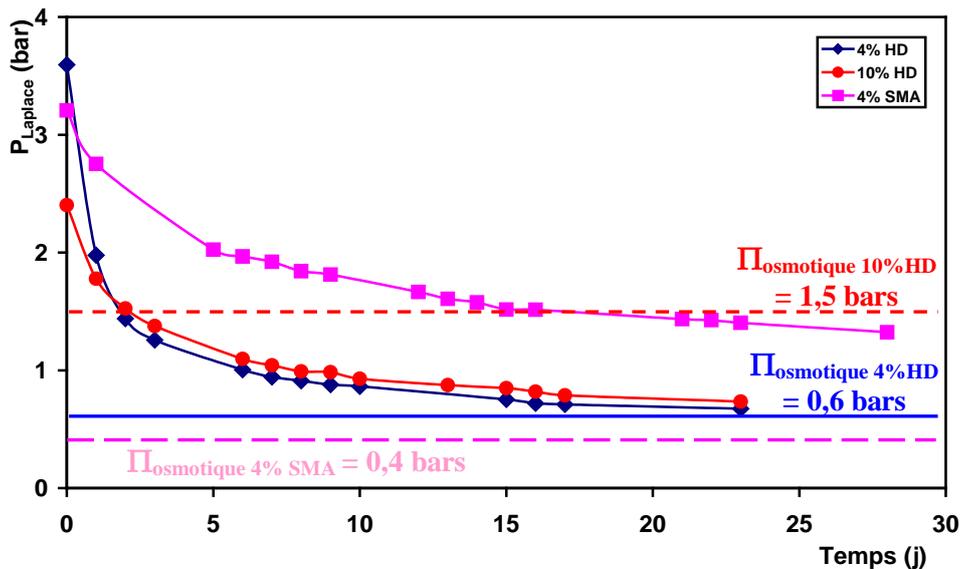


Figure III.43 : Evolution de  $P_{Laplace}$  en fonction de la nature et de la concentration de l'agent hydrophobe

La Figure III.42 montre que la cinétique d'augmentation de la taille de l'émulsion avec 10% de HD est plus lente que celle avec 4% de HD. La  $\Pi_{osmotique}$  à 10% de HD est 2,5 fois plus importante que la  $\Pi_{osmotique}$  à 4% de HD. De ce fait, l'écart entre la  $P_{Laplace}$  et la  $\Pi_{osmotique}$  pour 10% de HD à  $t = 0$  j est beaucoup plus faible. L'équilibre de pressions est atteint rapidement (au bout de 3 jours) alors qu'il a fallu attendre 18 jours pour que cet équilibre soit établi avec la concentration de 4%. Au-delà du 3<sup>ème</sup> jour, la taille des gouttelettes continue d'augmenter et la  $P_{Laplace}$  continue de diminuer pour atteindre des valeurs plus faibles que la  $\Pi_{osmotique}$ . Ceci conduit à supposer une déstabilisation par coalescence. Ainsi, pour l'émulsion à 10% de HD, le mûrissement d'Ostwald a lieu jusqu'à obtention de l'équilibre des pressions c'est-à-dire jusqu'au 3<sup>ème</sup> jour. Par la suite la coalescence commence à prendre place.

En ce qui concerne l'émulsion à 4% de SMA, la taille évolue beaucoup plus lentement que pour celle avec 4% de HD. Le caractère tensioactif du SMA renforce la stabilité de l'émulsion. La  $\Pi_{osmotique}$  pour le SMA est plus faible et l'équilibre de pressions n'est toujours pas atteint au bout de 23 jours. Il serait donc intéressant de continuer à suivre l'évolution de cette émulsion.

### 4.3. Mécanismes de déstabilisation

Afin de déterminer le et/ou les mécanismes déstabilisant nos émulsions, nous avons examiné si nos résultats expérimentaux correspondaient à une loi de mûrissement et/ou de la coalescence. Ces lois sont données dans le Chapitre I par les équations suivantes :

- Coalescence :

$$\frac{1}{R_{\text{goutte}}^2} = \frac{1}{R_{\text{goutte},0}^2} - \frac{4\pi}{3} \omega_c t \quad \text{Eq. III.64}$$

Où

$R_{\text{goutte}}$  Rayon moyen de la goutte au temps  $t$  (m)

$R_{\text{goutte},0}$  La valeur de  $R_{\text{goutte}}$  à  $t = 0$

$\omega_c$  Vitesse de coalescence ( $\text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ )

- Mûrissement d'Ostwald :

$$\omega_m = \frac{d(R_{\text{goutte}}^3)}{dt} = \frac{8 \pi D_f \sigma V_m^2 C_\infty}{9 RT} \quad \text{Eq. III.65}$$

Où

$\omega_m$  Vitesse du mûrissement ( $\text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ )

$\sigma$  Tension interfaciale entre la phase dispersée et la phase continue ( $\text{N} \cdot \text{m}^{-1}$ )

$D_f$  Coefficient de diffusion moléculaire de la phase dispersée dans la phase continue ( $\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ )

$C_\infty$  Solubilité de la phase dispersée dans la phase continue ( $\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$ )

$V_m$  Volume molaire de la phase dispersée ( $\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ )

$R$  constante des gaz parfaits ( $8,314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ )

$T$  Température (K)

$R_{\text{goutte}}$  Rayon moyen des gouttes (m)

Ainsi, un mécanisme de coalescence correspond à une évolution linéaire de  $\frac{1}{R_{\text{goutte}}^2}$  en

fonction du temps et une loi de mûrissement correspond à une évolution linéaire de  $R_{\text{goutte}}^3$

dans le temps. Nous traçons ci-dessous les évolutions de  $\frac{1}{R_{\text{goutte}}^2}$  et de  $R_{\text{goutte}}^3$  en fonction du

temps pour les émulsions à 4 et 10% HD.

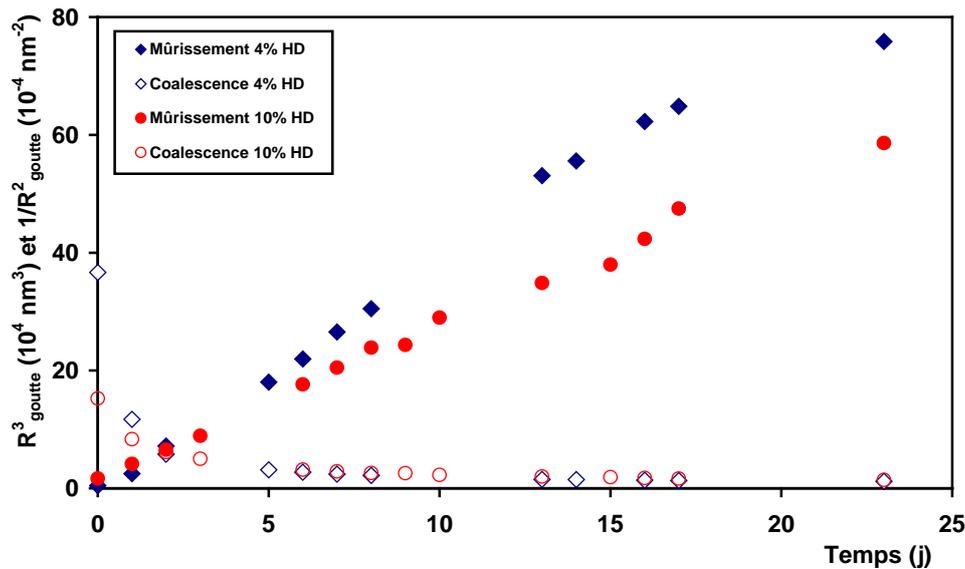


Figure III.44 : Mise en évidence des mécanismes de déstabilisation des émulsions à 4 et 10% HD

La Figure III.44 montre que l'émulsion à 4% HD obéit parfaitement à une loi de mûrissement.

Cependant, on constate qu'à partir du 13<sup>ème</sup> jour, l'évolution de  $\frac{1}{R_{goutte}^2}$  évolue aussi

linéairement avec le temps comme le montre mieux la Figure III.46 où l'échelle verticale a été dilatée. En effet, Le système était suffisamment stabilisé contre la coalescence jusqu'au 13<sup>ème</sup> jour où une compétition entre ces deux mécanismes commence à avoir lieu. Le mûrissement d'Ostwald continue à avoir lieu jusqu'à obtention de l'équilibre entre la pression de Laplace et la pression osmotique. Cet équilibre, comme indiqué précédemment, est atteint au bout de 18 voire 23 jours. Nous pouvons donc conclure que :

- $t < 13$  jours : seulement le mûrissement est présent
- $13 < t < 23$  jours : coexistence du mûrissement et de la coalescence
- $t > 23$  jours : coalescence uniquement

Pour l'émulsion à 10% HD, l'équilibre de pressions est atteint au bout du 3<sup>ème</sup> jour. Au-delà, bien que les deux mécanismes suivent une évolution linéaire, on propose que la déstabilisation est due à la coalescence au moment où le mûrissement ne peut plus avoir lieu à l'issue de l'obtention d'un équilibre de pressions. Ainsi :

- $t < 3$  jours : seulement le mûrissement est présent
- $t > 3$  jours : coalescence

Par la suite, nous avons essayé de déterminer les vitesses de mûrissement et de la coalescence pour ces deux émulsions à l'aide de la régression linéaire. Les résultats correspondant à  $\omega_m$  sont illustrés dans la Figure III.45 et le Tableau III.17.

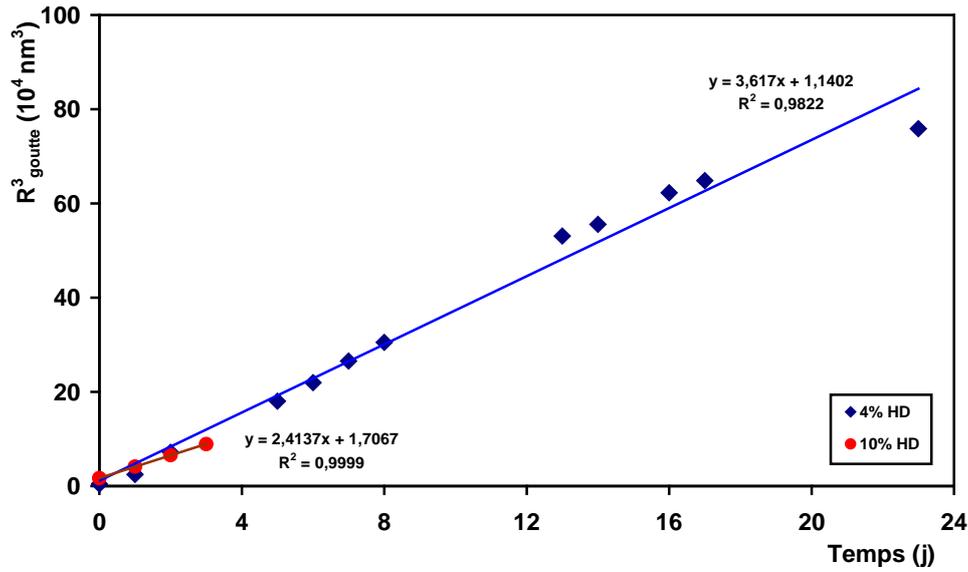


Figure III.45 : Mise en évidence du mûrissement d'Ostwald : vitesse du mûrissement

[HD] (% wt./MMA)	$\omega_m$ (nm <sup>3</sup> .s <sup>-1</sup> )
4	0,42
10	0,29

Tableau III.17 : Vitesse du mûrissement d'Ostwald

Une augmentation de la quantité de HD ralentit le mûrissement d'Ostwald. Des valeurs de  $\omega_m$  plus faibles sont obtenues à plus forte concentration en HD. La relation suivante, précédemment définie dans le Chapitre I, permet de relier  $\omega_m$  à la fraction volumique de l'agent hydrophobe :

$$\omega_m = \frac{8 \sigma D_{AH} V_m^2 C_{AH,\infty}}{9 RT \varphi_{AH}} \quad \text{Eq. III.66}$$

Où

$D_{AH}$  Coefficient de diffusion moléculaire de l'agent hydrophobe dans la phase aqueuse (m<sup>2</sup>.s<sup>-1</sup>)

$C_{AH,\infty}$  Solubilité de l'agent hydrophobe dans la phase aqueuse (mol.m<sup>-3</sup>)

$\varphi_{AH}$  Fraction volumique de l'agent hydrophobe dans les gouttelettes

L'Eq. III.66 montre que  $\omega_m$  est inversement proportionnel à la fraction volumique de l'agent hydrophobe. Ceci signifie que  $\omega_m$  pour 4% HD est 2,5 fois important que  $\omega_m$  pour 10% HD ce qui n'est pas le cas des valeurs présentées dans le Tableau III.17 où  $\omega_m$  pour 4% HD = 1,4

$\omega_m$  pour 10% HD. Ceci peut être expliqué par le fait que la tension interfaciale peut également être fonction de la concentration de l'agent hydrophobe.

Les vitesses de coalescence sont présentées ci-dessous.

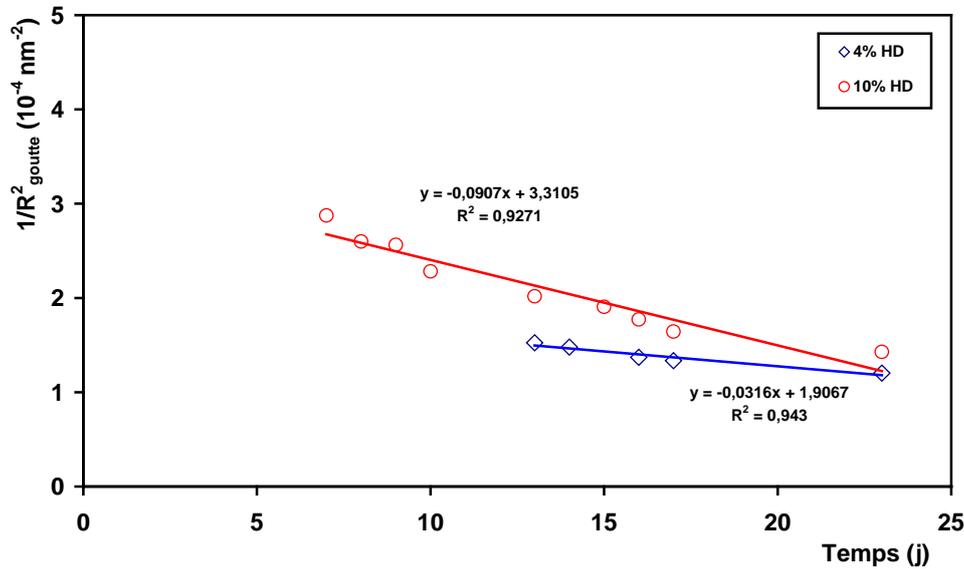


Figure III.46 : Mise en évidence de la coalescence : vitesse de coalescence

[HD] (% wt./MMA)	$\omega_c$ (nm <sup>2</sup> .s <sup>-1</sup> )
4	$9 \times 10^{-12}$
10	$2 \times 10^{-11}$

Tableau III.18 : Vitesse de coalescence

La concentration en SDS de 4 g.L<sup>-1</sup> utilisée pour élaborer ces deux émulsions permet d'assurer une bonne stabilité des gouttelettes et de ralentir ce mécanisme de déstabilisation.

Si on suppose que la vitesse du mûrissement déterminée précédemment avec 4% HD est indépendante de la concentration en SDS en partant de l'hypothèse que  $\omega_m$  ne dépend que de la concentration en HD, on peut ainsi, pour une concentration fixe en HD à 4%, définir une relation générale décrivant la déstabilisation de nos émulsions par un mécanisme de mûrissement comme suit :

$$\forall [\text{SDS}] \quad R_{\text{goutte}}^3 = \omega_m t + \text{cte} \quad \text{Eq. III.67}$$

$$\omega_m = 0,42 \text{ nm}^3 \cdot \text{s}^{-1} = 36170 \text{ nm}^3 \cdot \text{j}^{-1}$$

La constante est donnée par la taille initiale de l'émulsion pour une concentration en SDS donnée.

De ce fait, il est possible de prévoir pour une émulsion générée à partir d'une concentration donnée en SDS, la loi de coalescence en calculant tout d'abord à partir de l'Eq. III.67 les nouvelles valeurs de  $R_{\text{goutte}}$  dans le temps puis en traçant l'évolution de  $\frac{1}{R_{\text{goutte}}^2}$  en fonction du temps. La partie linéaire de la courbe permet d'accéder à  $\omega_c$ . Par exemple, une émulsion générée avec une concentration en SDS de  $1 \text{ g.L}^{-1}$  présente un  $\omega_c$  2,5 fois plus grand que celle générée avec  $4 \text{ g.L}^{-1}$ .

La Figure III.47 représente la déstabilisation de l'émulsion avec 4% SMA comme agent hydrophobe.

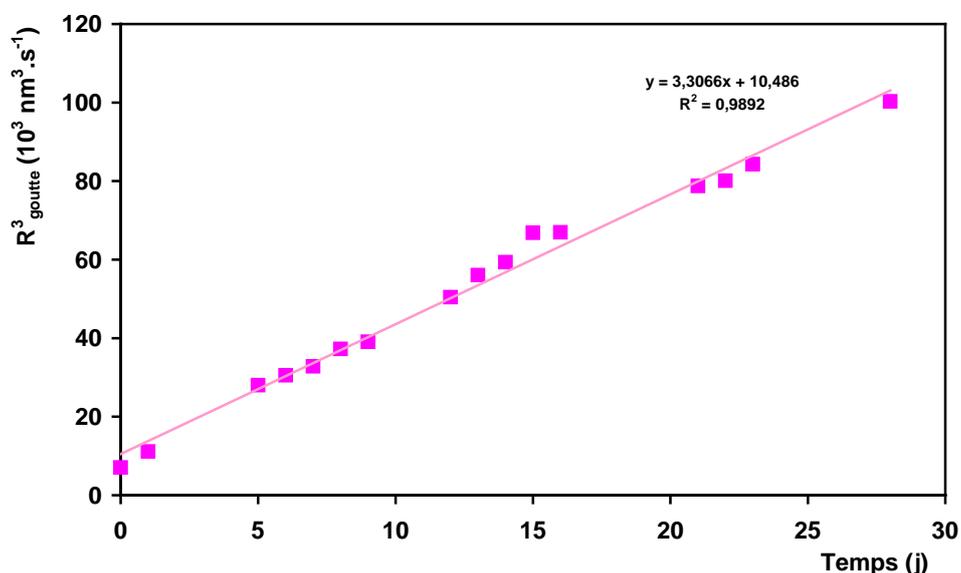


Figure III.47 : Mise en évidence du mûrissement d'Ostwald en présence de 4% SMA

Les résultats donnent un  $\omega_m = 0,04 \text{ nm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ , une vitesse 10 fois plus faible que celle pour 4% HD. Nous avons montré d'après la Figure III.43 que l'équilibre entre  $\Pi_{\text{osmotique}}$  et  $P_{\text{Laplace}}$  n'est pas encore atteint après 23 jours.

La relation ainsi trouvée permet de prévoir le temps nécessaire pour atteindre cet équilibre. Une égalité des équations III.62 et III.63 avec  $\Pi_{\text{osmotique}} = 0,4 \text{ bars}$  donne un diamètre de 310 nm lorsque  $\Pi_{\text{osmotique}} = P_{\text{Laplace}}$ . La relation de la Figure III.47 prévoit que cet équilibre sera atteint après 112 jours.

#### 4.4. Effet de la température

L'effet de la température sur l'évolution de l'émulsion a été aussi étudié. L'émulsion de

référence a été stockée à différentes températures : 25, 40, 60 et 70°C. Des prélèvements ont été effectués toutes les heures sur une durée de 7 heures. Les résultats sont représentés sur la figure suivante :

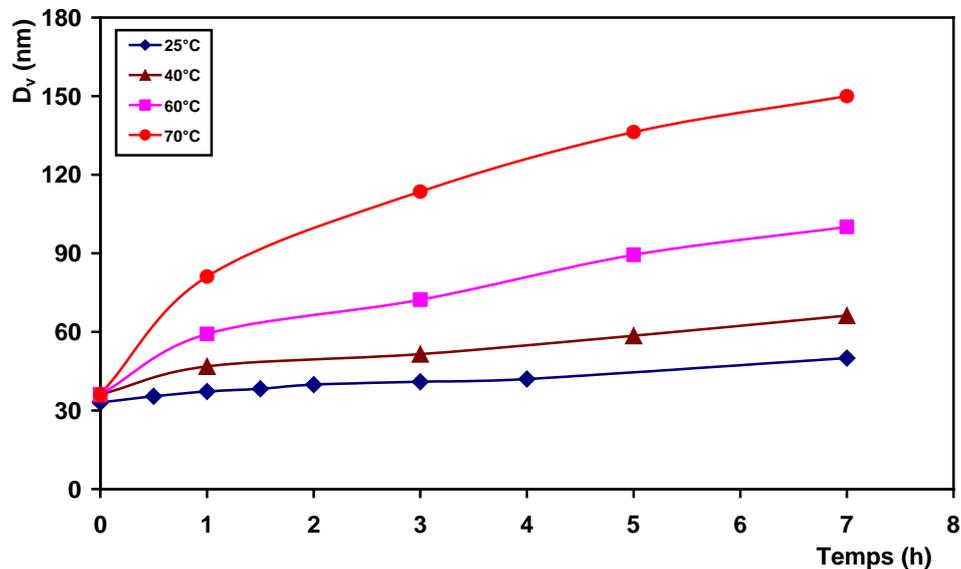


Figure III.48 : Influence de la température sur la stabilité de l'émulsion de référence

Il est évident que la température accélère la déstabilisation de l'émulsion. L'évolution des émulsions stockées à 25 et 40°C suit quasiment la même pente. Cependant, cette évolution est accélérée pour les températures 60 et 70°C. La taille de l'émulsion stockée à 70°C après 7h est de 150 nm, 3 fois plus importante que celle stockée à 25°C où la taille est de 50 nm.

L'étude de l'influence de la température sur la stabilité de l'émulsion permet de donner une indication sur le choix de la température de polymérisation. Une température élevée peut conduire à une déstabilisation du système au cours de la polymérisation.

Les résultats de la Figure III.48 nous ont permis aussi de déterminer les vitesses de mûrissement pour chacune des températures étudiées en traçant, comme précédemment, l'évolution de  $R_{goutte}^3$  en fonction du temps (Figure III.49).

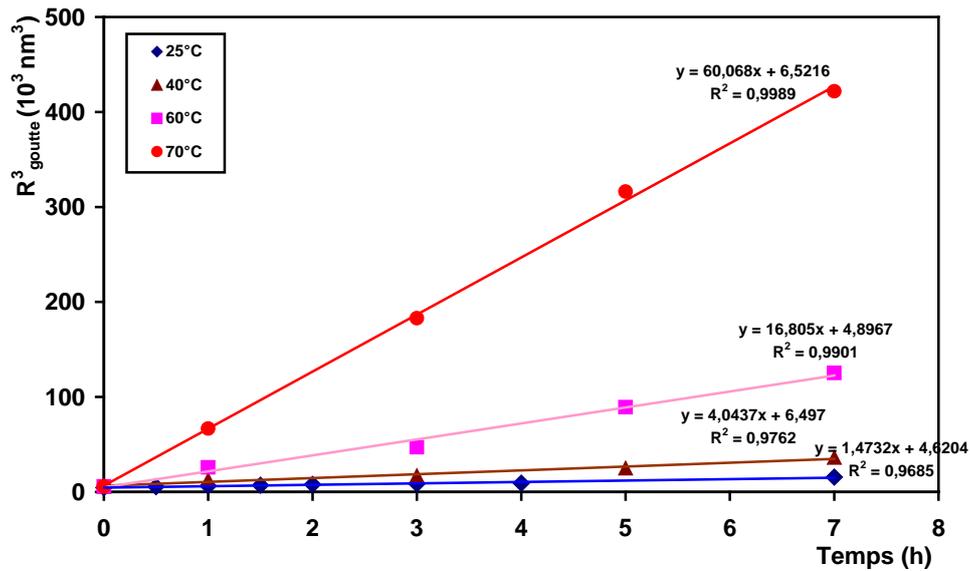


Figure III.49 : Mûrissement d'Ostwald en fonction de la température

Les résultats sont bien en accord avec une évolution du système selon un mécanisme de mûrissement. Ceci nous permet par la suite de déterminer les taux de mûrissements qui correspondent aux pentes des droites de la Figure III.49.

Le taux de mûrissement augmente avec la température. L'Eq. III.66 montre que  $\omega_m$  est inversement proportionnel à la température, ce qui signifie que le tracé de  $\omega_m$  en fonction de  $\frac{1}{T}$  devrait être une droite.

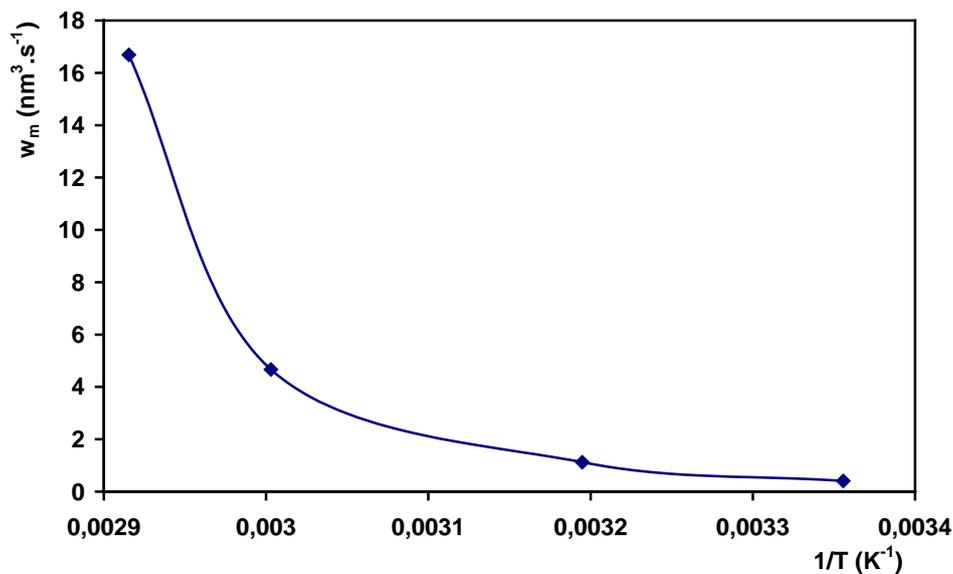


Figure III.50 : Evolution du taux de mûrissement en fonction de la température

La Figure III.50 montre que l'évolution de  $\omega_m = f\left(\frac{1}{T}\right)$  ne suit pas une loi linéaire. Les trois

derniers points correspondant à 25, 40 et 60°C peuvent représenter une évolution linéaire alors que le point à 70°C est loin de cette hypothèse. Ceci peut s'expliquer par le fait que le coefficient de diffusion  $D_f$ , la solubilité  $C_\infty$  de la phase dispersée dans la phase aqueuse ainsi que la tension interfaciale  $\sigma$  dépendent de la température. Cette dépendance est d'autant plus marquée lorsque la température augmente.

## 5. Influence de la concentration en monomère

L'effet de la concentration de la phase dispersée a été aussi étudié. La fraction volumique de cette phase a été variée de 15, 30 et 50% en volume.

Afin de pouvoir comparer les résultats obtenus pour ces différentes fractions, nous avons décidé de fixer les paramètres du procédé à leurs valeurs de référence du Tableau III.1. La concentration en HD est toujours égale à 4% en masse par rapport au MMA. Ainsi, on fait varier les concentrations en SDS et en MMA tout en fixant un rapport massique  $\frac{[SDS]}{[MMA]}$  constant entre les trois fractions volumiques étudiées, c'est-à-dire la concentration en SDS augmente avec celle du MMA. Les résultats sont représentés sur la Figure III.51 :

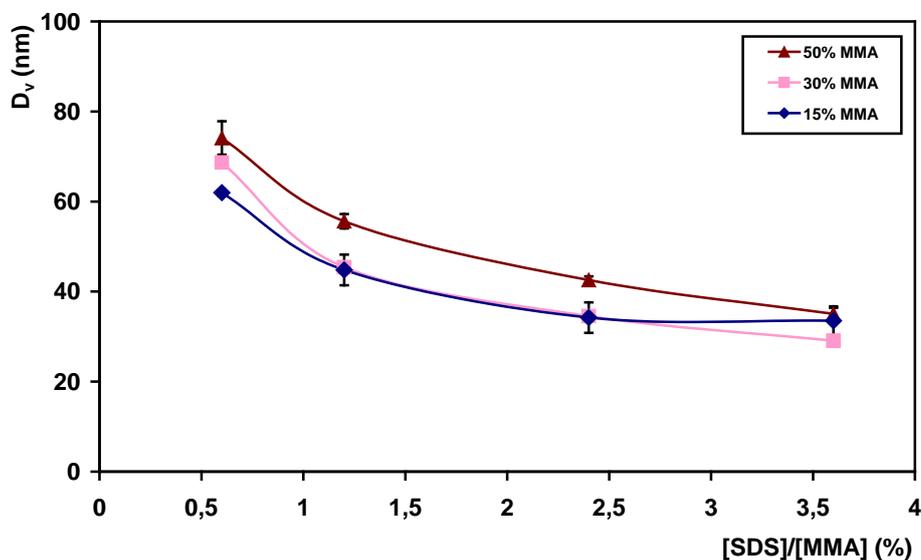


Figure III.51 : Effet des concentrations en SDS et en MMA sur la taille des gouttelettes  $D_v$

Comme montré dans la figure ci-dessus, il est possible de générer des nanoémulsions même pour des fractions de phase dispersée importantes. La courbe à 15% en MMA a été déjà présentée précédemment. Concernant les 30 et 50% en MMA, on constate qu'on retrouve la même tendance qu'avec 15% :  $D_v$  diminue lorsque la concentration en SDS augmente quelle que soit la concentration en MMA. Par contre, la valeur au palier n'est pas bien définie pour

ces deux fractions. Il semble que la taille continue à diminuer pour des rapports  $\frac{[SDS]}{[MMA]} > 2,5\%$ . Cependant, on prouve la faisabilité de nanoémulsions même à 50% en MMA, un  $D_v$  d'environ 40 nm est atteint.

Il est important de noter aussi que l'aspect de l'émulsion est différent en fonction de la fraction. En effet, à 15%, les émulsions obtenues ont un aspect plutôt translucide à faible concentration en SDS et qui tend vers un aspect transparent à plus forte concentration en SDS. Par contre, plus la fraction du MMA augmente, plus l'émulsion devient blanchâtre et son comportement rhéologique tend vers celui d'un gel à 50%.

L'obtention d'un gel est déjà connue, ceci s'explique par le fait, que plus la concentration en MMA augmente, plus le nombre de gouttelettes générées dans un volume de phase continue plus faible augmente et plus la distance entre les gouttelettes diminue ce qui favorise les interactions entre gouttelettes et conduit à la formation d'un gel [Koenig *et al.*, 2002]. Par contre, ce gel perd sa structure au bout de quelques minutes pour redonner un liquide.

En effet, nous avons essayé de montrer, par un simple calcul, que pour 50% les gouttelettes générées sont tangentes ce qui prouve les fortes interactions entre elles.

Si on suppose qu'à 50%, des gouttelettes de taille  $D_v = 60$  nm sont générées (pour  $\frac{[SDS]}{[MMA]} \approx 1\%$ ), on peut facilement calculer le nombre total de gouttelettes en assimilant la

phase aqueuse à une succession de cubes et que les gouttelettes sont réparties sur les arêtes de ces cubes selon un arrangement cubique face centré (appelé aussi hexagonal compact : Figure III.52). On peut calculer la fraction volumique occupée par les gouttelettes sphériques. On note  $a$  l'arête d'un cube.

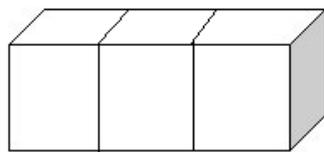


Figure III.52 : Arrangement CFC

Le volume d'un cube est :  $V_{\text{cube}} = a^3$  Eq. III.68

Tel que  $a = 2\sqrt{2} \left( \frac{D_v}{2} \right)$  Eq. III.69

Chaque cube contient ainsi  $\frac{1}{8} \times 8 + \frac{1}{2} \times 6 = 4$  gouttelettes. Le volume des sphères est donc :

$$V_{\text{sphère}} = 4 \times \frac{4}{3} \pi \left( \frac{D_v}{2} \right)^3 \quad \text{Eq. III.70}$$

La fraction volumique représentée par les sphères est donnée donc par la relation :

$$\Phi_{\text{sphère}} = \frac{V_{\text{sphère}}}{V_{\text{cube}}} \quad \text{Eq. III.71}$$

Ainsi, pour  $D_v = 60$  nm, on trouve  $\Phi_{\text{sphère}} = 74\%$ , valeur caractéristique d'un arrangement hexagonal compact et montre que pour 50% en MMA, les gouttelettes sont tangentes et donc l'interaction entre elles augmente, d'où la formation d'un gel.

## 6. Influence de la viscosité de la phase dispersée

L'idée d'augmenter la viscosité de la phase dispersée découle de la courbe de Grace (Figure III.10) qui montre que pour des rapports de viscosité  $p = \frac{\eta_d}{\eta_c} > 4$ , l'écoulement en

cisaillement n'est plus efficace pour la rupture des gouttes, alors qu'il est possible de fragmenter les gouttelettes en écoulement élongationnel.

Il serait donc intéressant d'étudier la faisabilité de nanoémulsions à  $p > 4$  dans le RMX®.

Afin d'augmenter la viscosité du MMA, nous avons choisi d'ajouter le polymère correspondant c'est-à-dire du PMMA à forte masse molaire. La viscosité de la phase continue  $\eta_c$  étant constante et vaut  $10^{-3}$  Pa.s.

Le PMMA utilisé possède une masse molaire  $M_w = 120\,000$  g.mol<sup>-1</sup>. Différentes concentrations de PMMA ont été ajoutées afin d'obtenir différents rapports de viscosité. Les viscosités du système {MMA + 4% HD + x% PMMA} ont été mesurées par le viscosimètre Ubbelohde de Catégorie I. La mesure est basée sur la détermination du temps d'écoulement de la solution à travers un capillaire. Ce temps est par la suite corrélé à la viscosité cinématique comme suit :

$$v = K(t - \vartheta) \quad \text{Eq. III.72}$$

Où

$v$  Viscosité cinématique en cSt (mm<sup>2</sup>.s<sup>-1</sup>)

$K$  Constante caractéristique du capillaire (= 0,01)

$t$  Temps d'écoulement (s)

$\vartheta$  Correction de temps de Hagenbach (s)

La viscosité dynamique  $\eta_d$  (Pa.s) vaut ainsi :

$$\eta_d = \rho_d \nu \quad \text{Eq. III.73}$$

Avec  $\rho_d$  est la masse volumique du système {MMA + 4% HD + x% PMMA}, mesurée à l'aide d'un pycnomètre.

Les mesures de  $p$  sont illustrées dans la figure suivante :

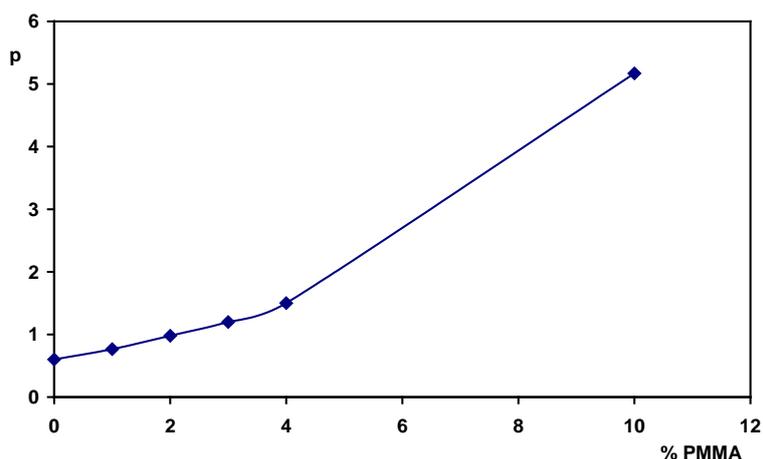


Figure III.53 : Rapports de viscosité  $p$  en fonction de la concentration en PMMA

Les concentrations en PMMA sont données en pourcentage massique par rapport au MMA. Comme le montre la Figure III.53,  $p$  augmente avec la concentration en PMMA. Pour des faibles concentrations (< 3%), l'évolution de  $p$  est linéaire, elle suit par la suite une évolution plus rapide. Une valeur de  $p$  d'environ 5 est atteinte à 10% en PMMA. Ces systèmes sont par la suite émulsifiés dans le RMX® en se basant sur les conditions du Tableau III.1 en remplaçant les 15% MMA par 15% {MMA + x% PMMA}. Les résultats sont donnés dans la figure suivante :

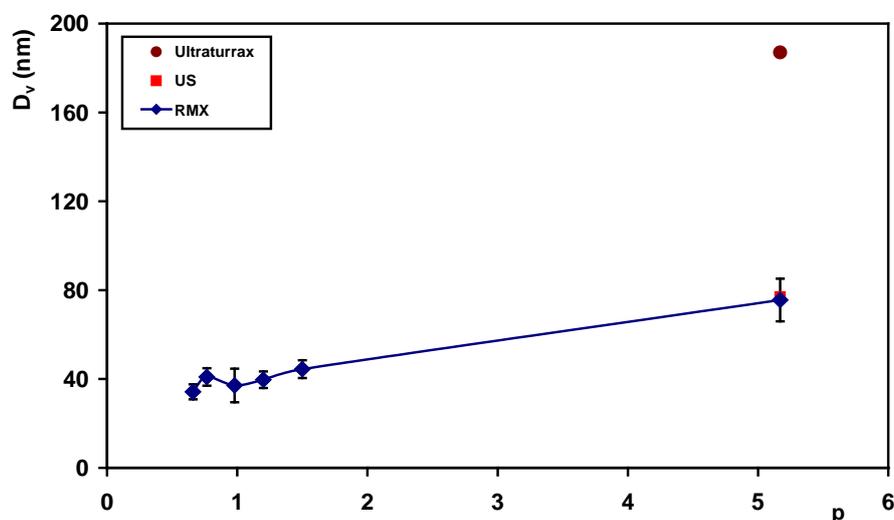


Figure III.54 : Evolution de  $D_v$  à différentes valeurs de  $p$

$D_v$  augmente avec  $p$ . En effet, sachant que ces expériences ont été effectuées à  $E_{\text{mélange}}$  constante, on s'attend à ce que la fragmentation de gouttelettes plus visqueuses conduise à des tailles plus importantes. L'augmentation en taille n'est pas significative pour  $p < 2$ .

L'émulsion à 10% PMMA correspondant à  $p \approx 5$  a été aussi élaborée par ultrasonification et par ultraturrax. Pour l'ultrasonificateur (US), l'expérience a été effectuée à 60% de la puissance maximale (450 W). Concernant l'ultraturrax, la vitesse d'agitation a été fixée à 10000 rpm. Les résultats sont donnés à  $E_{\text{mélange}}$  constante pour les trois procédés. Sa valeur est fixée à  $1500 \text{ J.g}^{-1}$ . On constate que le RMX® reste comparable en taille avec l'US, par contre, pour l'ultraturrax qui génère essentiellement un écoulement en cisaillement, la taille obtenue est d'environ 200 nm, largement supérieure au 80 nm obtenue avec les deux autres procédés. Ceci confirme les observations de Grace prouvant la difficulté de fragmenter des gouttelettes à  $p > 4$  en écoulement en cisaillement.

Nous avons aussi testé des PMMA de masses molaires plus faible que  $120\,000 \text{ g.mol}^{-1}$  :  $22\,000$  et  $87\,000 \text{ g.mol}^{-1}$ . Par faute de produits, nous n'avons pas pu mener une étude complète avec ces deux polymères. Pour le PMMA à  $87\,000 \text{ g.mol}^{-1}$ , des concentrations de 1, 2 et 4% en masse par rapport au MMA ont été testées et les résultats sont similaires à ceux obtenus avec le PMMA à  $120\,000 \text{ g.mol}^{-1}$ . Concernant le PMMA à  $22\,000 \text{ g.mol}^{-1}$ , seulement une concentration de 1% a été étudiée et la taille obtenue est de l'ordre de 29 nm, légèrement inférieure à celles obtenues avec les deux autres polymères (environ 35 nm) pour une énergie de mélange constante.

Ces différents PMMA ont été utilisés dans le but d'augmenter la viscosité de la phase dispersée. Dans la littérature, ces polymères peuvent être utilisés comme co-stabilisants. Anderson [Anderson, 2002; Asua, 2002] a préparé des miniémulsions de styrène en utilisant du polystyrène de différentes masses molaires comme agents hydrophobes. Ces masses molaires varient de 1000 à  $1\,000\,000 \text{ g.mol}^{-1}$ . Il a montré que la taille de gouttelettes obtenues augmente de 300 nm pour la masse molaire la plus faible à 560 nm pour la masse molaire la plus importante.

## 7. Autres monomères

Le dernier paramètre étudié correspond à l'influence du caractère hydrophobe du monomère sur les tailles générées. Les expériences ont été réalisées dans es conditions du Tableau III.1, en remplaçant le MMA par le Styrène (St) et par l'acrylate de butyle (BA) et en étudiant l'effet de la concentration en SDS sur la taille des gouttelettes.

Ces trois monomères possèdent des solubilités différentes, données dans le tableau suivant [El-Jaby *et al.*, 2009].

Monomère	Solubilité (g.L <sup>-1</sup> )
MMA	16
BA	2
St	0,3

Tableau III.19 : Solubilité des monomères à 20 – 25 °C

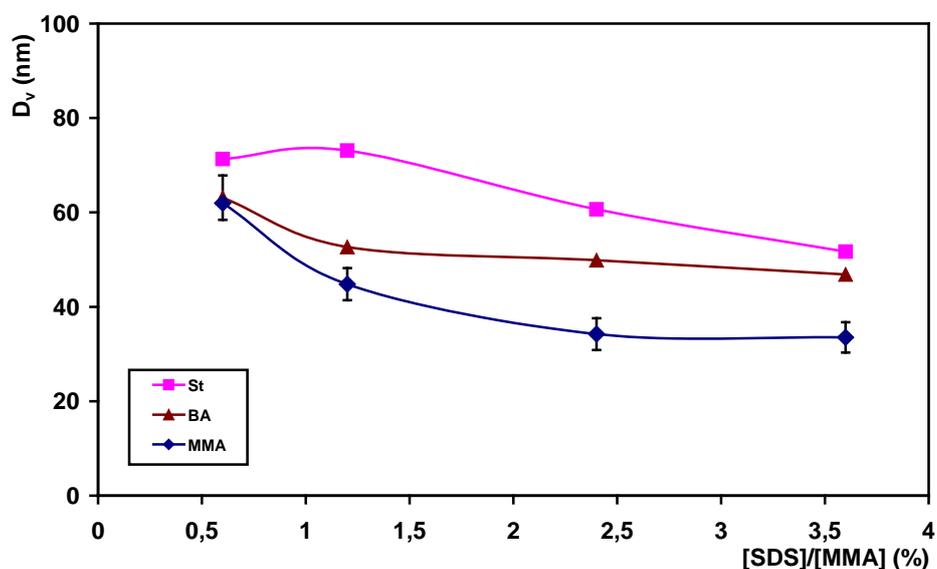


Figure III.55 : Evolution de  $D_v$  en fonction de l'hydrophobie du monomère

La Figure III.55 montre que les tailles obtenues pour les trois monomères étudiés suivent la même évolution :  $D_v$  diminue en fonction de la concentration en SDS et atteint un plateau

pour  $\frac{[SDS]}{[MMA]} \cong 2,5\%$ . Les tailles obtenues pour le St sont les plus grosses et celles générées

avec le MMA sont les plus petites. En effet, pour une concentration en SDS donnée, le MMA possède la tension interfaciale la plus faible conduisant ainsi à une aire surfacique plus grande et donc des tailles plus petites en comparaison avec le St, plus hydrophobe que le MMA, et qui possède une tension interfaciale importante résultant en une aire surfacique plus faible et conduisant à des gouttes plus grosses [Landfester *et al.*, 2004; El-Jaby *et al.*, 2009]. Ceci a été confirmé par des mesures de tensions interfaciales : une  $[SDS] = 4 \text{ g.L}^{-1}$  donne une tension de l'ordre de  $5 \text{ mN.m}^{-1}$  pour le St.

Dans ce cas, l'utilisation d'un monomère plus hydrophobe, ayant une tension interfaciale plus importante conduit à l'obtention de tailles plus grosses en se basant sur une énergie de

mélange fixée. Ainsi, afin de générer des gouttelettes de taille similaire pour des monomères de différentes hydrophobies, il serait possible d'utiliser des énergies de mélange plus importantes ou d'augmenter la concentration en tensioactif afin de diminuer la tension interfaciale.

L'effet de la solubilité du monomère sur la taille des gouttelettes a été étudié par Rodriguez et al. [Rodriguez *et al.*, 1989]. Ils ont trouvé que la taille des gouttelettes des miniémulsions de styrène stabilisées par de l'hexadécane était supérieure à celle obtenues pour des miniémulsions de MMA. D'autre part, Fontenot et Schork [Fontenot *et al.*, 1993] ont trouvé le contraire et ont attribué ce résultat à une différence de vitesse de dégradation de la miniémulsion par diffusion de monomère. Une autre possibilité consiste à ce que les paramètres d'interactions entre l'hexadécane et le monomère dépendent de la nature du monomère.

### III. Comparaison entre les différentes méthodes d'émulsification

Une étude complémentaire a été aussi effectuée avec les procédés conventionnels de miniémulsification : rotor-stator (ultraturrax), ultrasonificateur (US) et homogénéiseur haute pression (HHP). L'influence d'un certain nombre de paramètres (formulation et procédé) a été étudiée dans le but de positionner le RMX® par rapport à ces procédés.

Nous présentons dans un premier temps, l'influence des paramètres de composition et de procédé pour chacun de ces dispositifs pour pouvoir aboutir par la suite à une étude comparative.

Le point de départ correspond à la composition de référence définie précédemment pour le RMX® et dont un rappel est donné dans le Tableau suivant :

<b>Formulation</b>	85% vol Eau
	15% vol MMA
	[SDS] = 4 g.L <sup>-1</sup>
	[HD] = 4% wt/MMA

Tableau III.20 : Composition de référence

#### 1. Ultraturrax

L'ultraturrax utilisé pour cette étude est de type POLYTRON système PT 10-35 GT délivrant une puissance maximale de 800 W. Le modèle du système rotor-stator est PT-DA 12/2EC-

B154 avec un diamètre de 9/12 mm. Il est possible de régler la vitesse d'agitation (vitesse du rotor) entre 5000 et 30000 rpm.



Figure III.56 : Modèle du système rotor-stator

Les expériences ont été effectuées en se basant sur un volume d'émulsion de 150 ml. Nous avons étudié l'influence du temps d'émulsification, de la vitesse d'agitation ainsi que de la concentration en SDS sur la taille des gouttelettes obtenues.

### 1.1. Effet du temps d'émulsification et de la vitesse d'agitation

Des prélèvements ont été réalisés toutes les 5 min sur une durée de 20 min et la taille des gouttelettes a été mesurée par DDL. Nous représentons ci-dessous l'influence du temps d'émulsification couplée avec l'influence de la vitesse d'agitation pour la composition de référence du Tableau III.20.

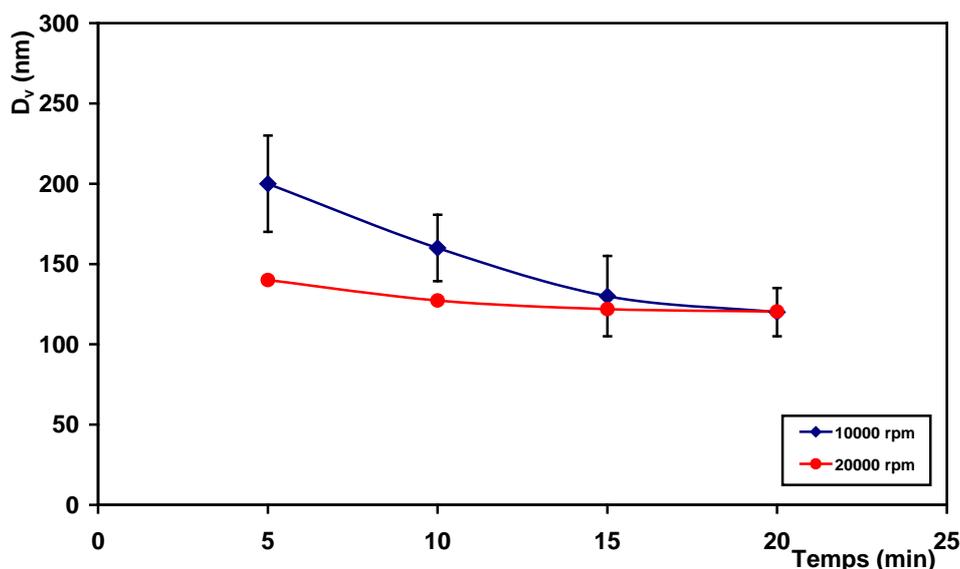


Figure III.57 : Evolution du  $D_v$  en fonction du temps d'émulsification pour deux vitesses d'agitation 10000 et 20000 rpm

Deux vitesses d'agitation ont été étudiées : 10000 et 20000 rpm. Les barres d'erreur

représentées sur la figure ci-dessus correspondent à la reproductibilité des expériences : chaque expérience a été reproduite trois fois. L'absence des barres d'erreur signifie que l'expérience n'a été effectuée qu'une seule fois.

Les résultats montrent que la taille des gouttelettes diminue dans le temps pour les deux vitesses étudiées. A 20000 rpm, la variation de la taille en fonction du temps n'est pas vraiment significative ; la taille diminue de moins de 20 nm entre le début et la fin de l'émulsification. Par contre, à 10000 rpm, la diminution du  $D_v$  dans le temps est bien nette.

Un plateau est obtenu après 15 min d'émulsification signifiant qu'un état stationnaire en taille est atteint. On constate que cette valeur au plateau, d'environ 120 nm, est quasiment la même pour les deux vitesses d'agitation. Ceci peut s'expliquer par le fait qu'une vitesse d'agitation importante conduit à des taux de cisaillement plus importants ainsi le mécanisme de rupture de gouttelettes par cisaillement est plus rapide ce qui justifie le faible écart entre le début et la fin de l'émulsification pour la vitesse de 20000 rpm.

On peut conclure qu'il n'est pas nécessaire de travailler à des vitesses d'agitation élevées, une vitesse modérée conduit aux mêmes conclusions.

## 1.2. Influence de la concentration en SDS

L'effet de la concentration en SDS a été aussi étudié. La concentration en SDS a été variée de 1 à 6 g.L<sup>-1</sup> et les résultats sont donnés pour les deux vitesses d'agitation. Les valeurs de  $D_v$  représentées dans la Figure III.58 correspondent aux valeurs lorsque l'état stationnaire est atteint, c'est-à-dire après 20 min d'émulsification.

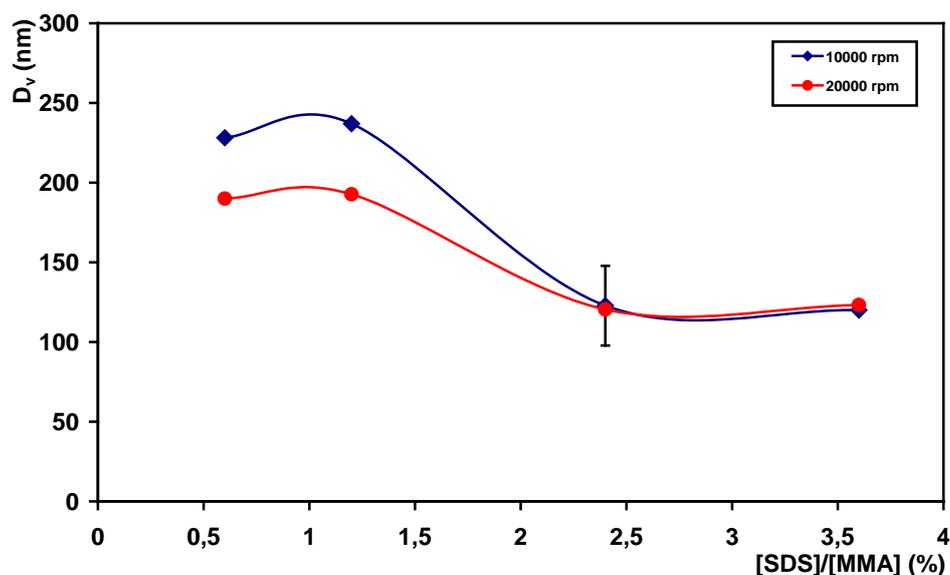


Figure III.58 : Evolution de  $D_v$  en fonction de la concentration en SDS

On retrouve les mêmes conclusions que celles déduites pour le RMX® :  $D_v$  diminue en augmentant [SDS] et atteint un palier  $\frac{[SDS]}{[MMA]} \cong 2,5\%$ . Au-delà de cette concentration, les valeurs de  $D_v$  obtenues pour les deux vitesses sont quasiment identiques. Par contre des rapports inférieurs à 2,5% conduisent à des tailles de gouttes plus importantes ce qui montre que la conclusion du paragraphe précédent n'est valable que pour des  $\frac{[SDS]}{[MMA]} \cong 2,5\%$ .

Finalement, les valeurs du PDI obtenus avec l'Ultraturrax sont de l'ordre de 0,2. Ceci montre que les émulsions générées avec cet outil peuvent être polydisperses.

## 2. Ultrasonification

L'ultrasonificateur (US) utilisé est de type Branson, modèle 250/450 délivrant une puissance maximale de 450 W ayant une fréquence de 20 kHz. Les expériences ont été effectuées à 30 et 60% d'amplitude. Nous avons choisi d'effectuer des pulsations de durée 5 s chacune avec un intervalle de 2 s entre deux pulsations successives.



Figure III.59 : Ultrasonificateur

Les influences du temps d'émulsification, de l'amplitude et de la concentration en SDS ont été étudiées et les expériences ont été effectuées en se basant sur un volume d'émulsion de 150 ml. Le bécher contenant l'émulsion est placé dans un bain de glace pour limiter l'échauffement de l'émulsion.

### 2.1. Influence du temps d'émulsification et de l'amplitude

Des prélèvements ont été effectués toutes les 5 min sur une durée de 20 min et la taille des gouttelettes a été mesurée par DDL. Nous représentons ci-dessous l'influence du temps d'émulsification couplée avec l'influence de la vitesse d'agitation pour la composition de

référence.

Les résultats montrent que  $D_v$  diminue en fonction du temps pour les deux valeurs d'amplitudes étudiées pour atteindre une limite après 15 min d'émulsification.

Cependant, on constate que cette valeur au plateau est plus faible pour 30% où  $D_v$  vaut environ 33 nm que pour 60% où  $D_v$  vaut 40 nm. Bien que les  $D_v$  au plateau pour les deux amplitudes soient différentes, l'écart entre leurs valeurs reste faible (de l'ordre de 10 nm) et peut être intégré dans les barres d'erreur.

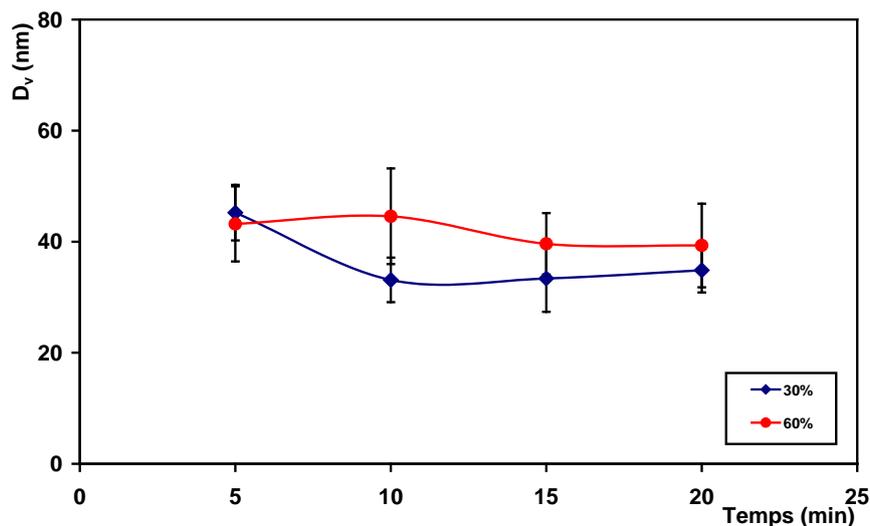


Figure III.60 : Evolution du  $D_v$  en fonction du temps d'émulsification pour deux amplitudes 30 et 60%

## 2.2. Influence de la concentration en SDS

La figure ci-dessous représente l'influence de la concentration en SDS sur la taille des gouttes pour les deux amplitudes 30 et 60%. Les valeurs de  $D_v$  sont mesurées lorsque l'état stationnaire est atteint, c'est-à-dire après 20 min.

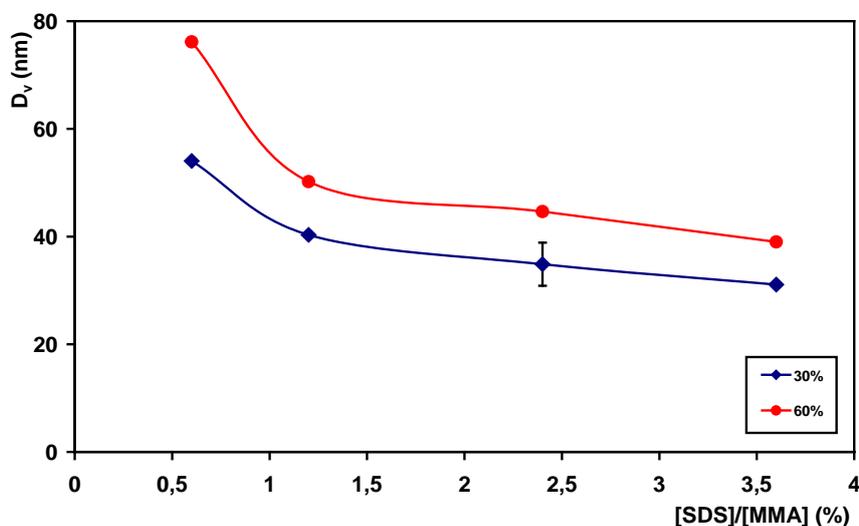


Figure III.61 : Evolution du  $D_v$  en fonction de la concentration en SDS pour 30 et 60% d'amplitude

Une diminution de  $D_v$  est observée quelle que soit l'amplitude. Bien que  $D_v$  semble diminuer légèrement pour des rapports  $\frac{[SDS]}{[MMA]} \geq 2,5\%$ , cette diminution ne dépasse pas 5 nm et peut être intégrée dans les barres d'erreur. Nous pouvons ainsi considérer la même conclusion observée avec l'ultraturax et le RMX® correspondant à l'obtention d'un plateau à partir de 2,5% [Abismail *et al.*, 1999].

Les PDI obtenus pour l'US varient entre 0,1 et 0,2 et sont plutôt caractéristiques de distributions quasi monodisperses.

### 3. Homogénéiseur haute pression

L'homogénéiseur haute pression (HHP) utilisé pour cette étude est fourni par IKA. Il permet de balayer une gamme de pression entre 500 et 2000 bars.



Figure III.62 : HHP

Il est important de noter qu'il faut tout d'abord commencer par générer une pré-émulsion avant de l'introduire dans le HHP. Cette pré-émulsion est générée par un ultrasonificateur pendant 5 min à une amplitude de 60%.

Les influences du nombre de passages à travers l'homogénéiseur et de la concentration en SDS ont été étudiées et les expériences ont été effectuées en se basant sur un volume d'émulsion de 250 ml.

#### 3.1. Influence du nombre de passages

L'influence du nombre de passages, également appelés cycles, a été étudiée pour la

composition de référence du Tableau III.20 et pour une pression de 1500 bars.

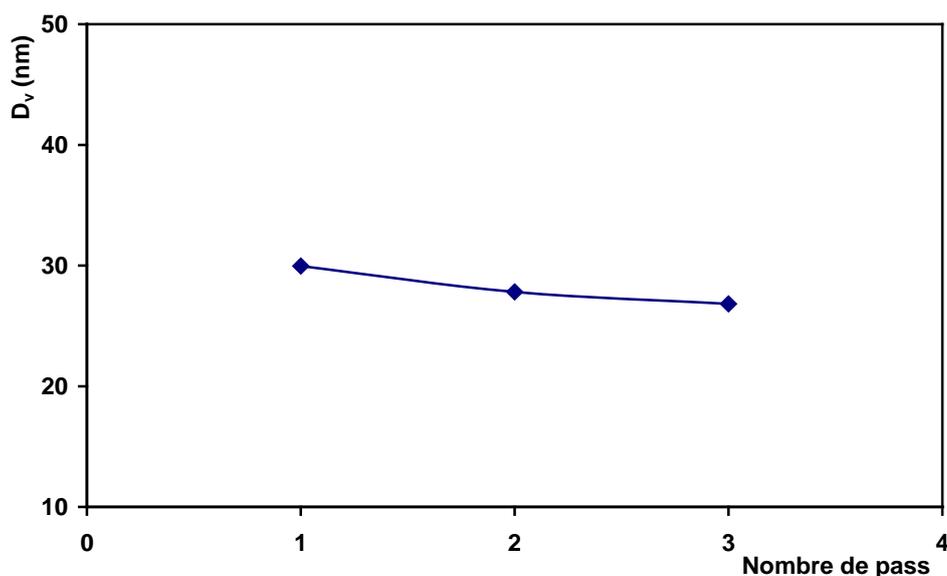


Figure III.63 : Evolution du  $D_v$  en fonction du nombre de pass

Une légère diminution en taille (environ 4 nm) est observée entre le premier et le troisième passage. Ceci signifie qu'un seul passage est suffisant pour atteindre l'état stationnaire.

Cependant, un auto échauffement de l'émulsion est observé après chaque passage. Après le premier passage, la température de l'émulsion a augmenté d'environ 20°C et d'environ 35°C après trois passages successifs. Ainsi, se limiter à un seul passage semble être correct afin de limiter cet auto échauffement.

### 3.2. Influence de la concentration en SDS

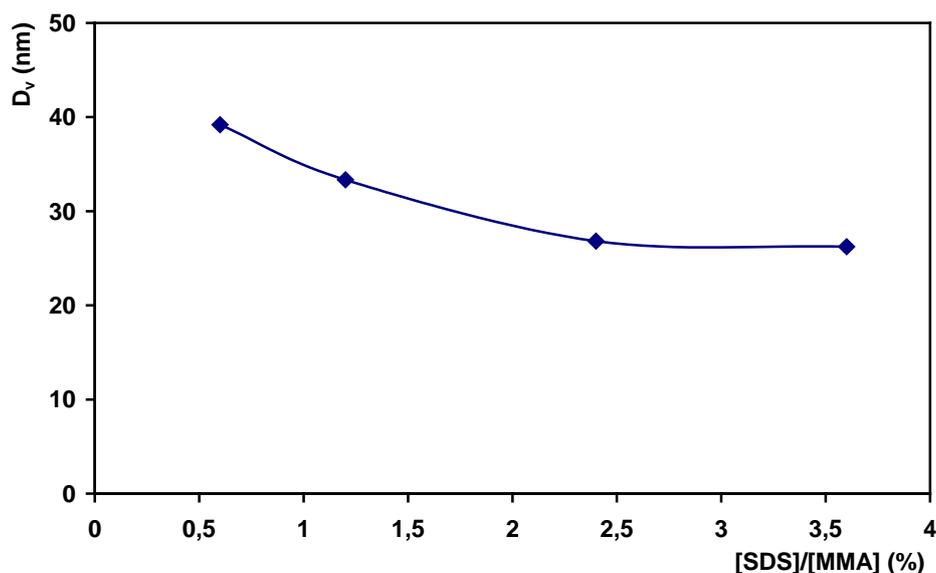


Figure III.64 : Evolution du  $D_v$  en fonction de la concentration en SDS après 3 passages

Une diminution de  $D_v$  est observée en augmentant la concentration en SDS,  $D_v$  diminue

d'environ 40 nm à 26 nm à plus forte concentration. Un état stationnaire est observé à un rapport  $\frac{[SDS]}{[MMA]} \cong 2,5\%$ , ce qui est en bon accord avec les conclusions observées pour le RMX®, l'ultraturrax et l'ultrasonificateur.

#### 4. Comparaison entre Ultraturrax, US, HHP et RMX®

Nous avons essayé de positionner le RMX® par rapport aux autres procédés conventionnels de miniémulsification : rotor-stator (ultraturrax), ultrasonificateur (US) et homogénéiseur haute pression (HHP).

Or chacun de ces procédés possède ses propres paramètres : pour l'ultraturrax, on contrôle une vitesse d'agitation, pour l'ultrasonificateur, on règle une amplitude et pour l'homogénéiseur haute pression, c'est la pression qui est le paramètre contrôlable. Ainsi une comparaison en fonction des paramètres de procédé semble délicate. Nous avons donc choisi comme critère de comparaison l'énergie de mélange  $E_{\text{mélange}}$ , énergie apportée au système.

Pour l'**Ultraturrax**, cette énergie est déterminée comme suit : connaissant la puissance maximale délivrée par le système (800 W), on suppose que cette puissance correspond à la vitesse d'agitation maximale qui vaut 30000 rpm. On peut ainsi attribuer pour chaque vitesse d'agitation une puissance correspondante en supposant que le maximum de puissance est délivré pour la vitesse la plus importante. Par la suite, la détermination de l'énergie de mélange,  $E_{\text{mélange}}$ , est comme suit :

$$E_{\text{mélange, ultraturrax}} = \frac{0,026 \times v_{\text{agitation}} \times t}{m} \quad \text{Eq. III.74}$$

Où

$v_{\text{agitation}}$	Vitesse d'agitation (rpm)
$t$	Temps d'émulsification (s)
$m$	Masse de l'émulsion (g)

Concernant l'**ultrasonificateur**, cette énergie est calculée comme suit :

$$E_{\text{mélange, US}} = \frac{A}{100} \times P_{\text{max}} \times t \quad \text{Eq. III.75}$$

Où

$A$	Amplitude (%)
$P_{\text{max}}$	Puissance maximale (= 450 W)
$t$	Temps d'émulsification (s)

m Masse de l'émulsion (g)

Et finalement, pour le **HHP**, la même équation utilisée pour le RMX® est valable (Eq. III.22). Cependant, comme indiqué précédemment, l'émulsification dans le HHP nécessite tout d'abord la préparation d'une pré-émulsion par ultrasonification. Ainsi, les  $E_{mélange}$  pour le HHP intègrent aussi l'énergie fournie par US pour générer la pré-émulsion.

Finalement, la comparaison entre ces quatre procédés a été effectuée pour la même composition de référence du Tableau III.20.

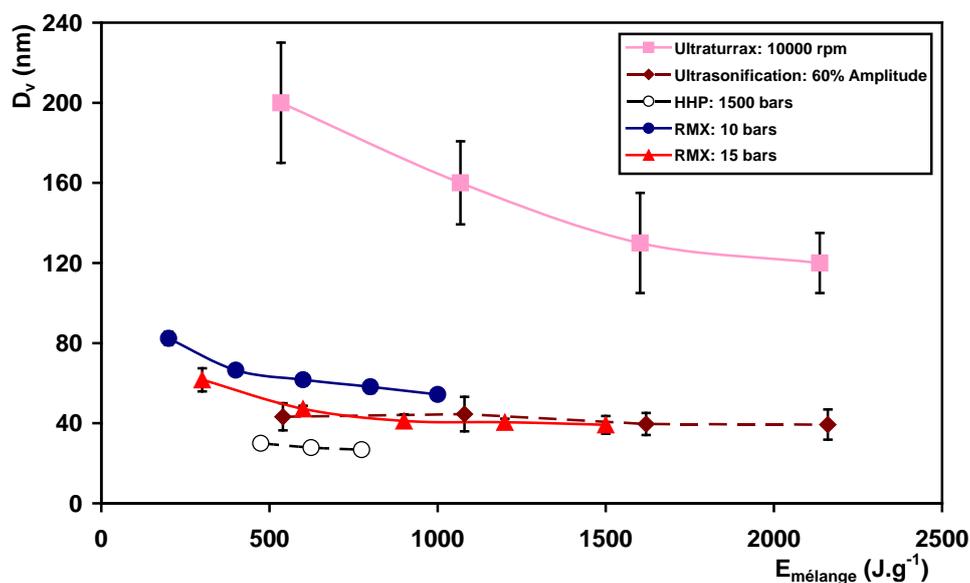


Figure III.65 : Comparaison entre les différents procédés de miniémulsification : Evolution de la taille des gouttelettes en fonction de l'énergie spécifique de mélange

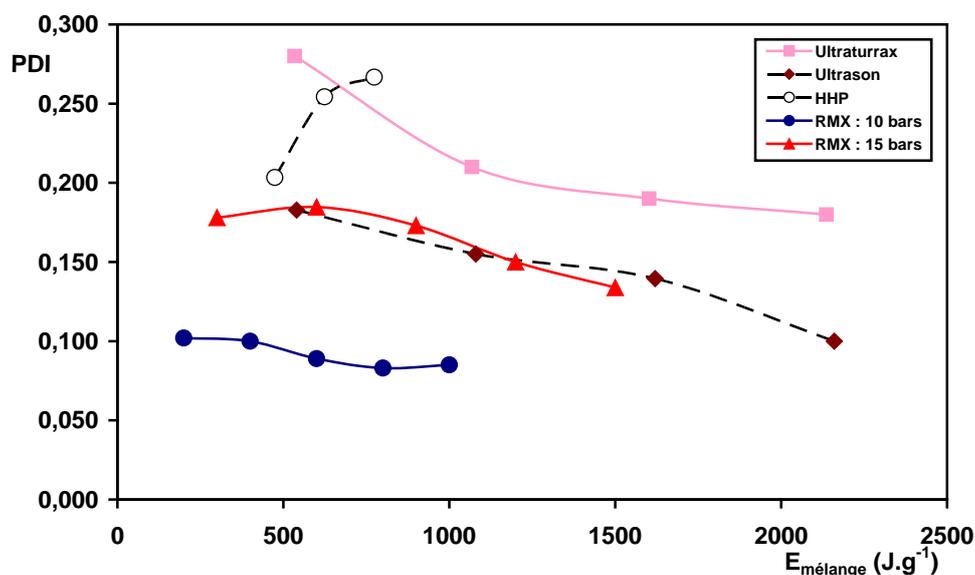


Figure III.66 : PDI en fonction de l'énergie de mélange

Les résultats montrent que, pour une même formulation, l'émulsification du MMA en utilisant l'US, le HHP et le RMX® conduit à des tailles plus petites comparées à l'Ultraturrax. La plus petite taille générée par ce dernier est de l'ordre de 130 nm avec une énergie de 1500 J.g<sup>-1</sup>. Des gouttes de taille trois fois plus faible sont obtenues avec les autres procédés à la même valeur d'énergie. D'autre part, les barres d'erreur importantes obtenues pour l'ultraturrax montrent la difficulté de reproduire les expériences avec cet outil.

Les valeurs de PDI confirment aussi ces résultats. Ce dernier est compris entre 0,2 et 0,3 en comparaison avec les autres procédés où le PDI est de l'ordre 0,1 – 0,18.

Les tailles obtenues avec le RMX® sont du même ordre de grandeur que celles générées avec l'US pour des énergies de mélange comparables.

Pour l'ultraturrax et l'US, le volume maximal à émulsifier est limité. Pour cela, l'utilisation de ces deux techniques reste limitée à l'échelle laboratoire.

D'autre part, il est intéressant de noter que pour l'US, l'emplacement de la sonde joue sur la granulométrie finale. Généralement, c'est le volume qui se trouve à proximité de la sonde qui est plus émulsifié, plus on se rapproche de la paroi du becher, moins la fragmentation de gouttes est fréquente. Dans ce cas, il vaut mieux prévoir aussi une agitation magnétique en même temps pour pouvoir assurer une homogénéisation de l'ensemble du volume.

Les plus petites tailles ont été obtenues avec le HHP. Ceci est déjà prévisible au moment où le HHP est considéré comme le procédé d'émulsification le plus efficace [Manea *et al.*, 2008]. Cependant, il faut être conscient de l'auto échauffement de l'émulsion après passage dans le HHP. Une augmentation de température de l'ordre de 35°C a été mesurée après trois passages successifs dans le HHP.

L'étape de miniémulsification dans le HHP est généralement précédée par une pré-émulsification. Comme le volume à émulsionner est plus important et que le temps nécessaire pour passer tout ce volume à travers l'homogénéiseur est de l'ordre de quelques minutes, il est nécessaire de partir d'une pré-émulsion pour ne pas avoir une séparation de phase avant passage dans l'homogénéiseur. D'autre part, il y a aussi un volume mort à éliminer entre deux passages successifs dans le HHP.

Finalement, nous arrivons à la conclusion que la température est plus facile à contrôler avec le RMX® vue qu'elle est dissipée tout au long de l'étape d'émulsification et grâce à l'efficacité du transfert de chaleur du procédé. D'autre part, une extrapolation à des volumes plus importants est plus facile à mettre en place pour le RMX® que pour les autres procédés.



# **CHAPITRE IV**

## **Analyse dimensionnelle**



« *Toute chose est nombre* »

*Pythagore*

Le but de ce chapitre est de construire une corrélation ou un modèle permettant de relier la taille des gouttelettes générées dans le RMX<sup>®</sup> aux paramètres de procédé et de composition dont l'influence a été étudiée dans le Chapitre III.

Afin de déterminer ce modèle, une analyse dimensionnelle doit être mise en place. Cette analyse fait appel à des nombres adimensionnels caractéristiques de notre procédé.

Le modèle rend ainsi la tâche moins fastidieuse dans la mesure où il permet de limiter le nombre d'expérience à effectuer et servira de point de départ pour une possible extrapolation ultérieure à plus grande échelle.

## Introduction

Il est assez évident que l'analyse mathématique seule est insuffisante pour résoudre tous les problèmes que l'on peut rencontrer, en mécanique des fluides comme en bien d'autres domaines malgré les progrès réalisés dans le domaine numérique. Dans ces conditions, l'expérimentation reste encore bien souvent la façon la plus sûre, la plus rapide et la moins onéreuse pour résoudre un problème donné [Rieutord, 1985]. Ce recours à l'expérience n'est pas inutile lorsqu'une solution théorique a été obtenue, ne serait-ce que pour en vérifier la validité.

D'autre part, dès que le problème présente quelque complexité, il est certain que le choix judicieux des paramètres et l'analyse de la façon dont ils interviennent sont essentiels.

Pour satisfaire à ces deux nécessités, étude ou vérification expérimentale, choix de la formulation la plus rationnelle, la théorie de la similitude, d'une part, et l'analyse dimensionnelle, d'autre part, sont des outils précieux.

Nous présentons ici l'analyse dimensionnelle qui, au sens large, est l'étude de la forme générale des relations existantes entre les grandeurs caractérisant un phénomène physique.

### I. Principe de l'analyse dimensionnelle

L'analyse dimensionnelle a été introduite par Reynolds en 1883 pour traiter des problèmes d'hydrodynamique. Le nombre de Reynolds est un exemple classique de paramètres physiques sans dimension. L'hydrodynamique et plus particulièrement l'étude des équations de Navier-Stokes reste d'ailleurs une des branches de la physique la plus consommatrice de

l'analyse dimensionnelle.

L'analyse dimensionnelle fournit donc certaines informations sur les relations qui interviennent entre les différentes grandeurs mesurables associées à un phénomène physique [Langhaar, 1980]. La technique utilisée consiste à regrouper les grandeurs impliquées dans le problème en expressions adimensionnelles, de telle sorte que les résultats des observations expérimentales puissent être exprimés en fonction de ces expressions [Bridgman, 1922].

Cette technique est particulièrement intéressante : elle permet d'une part de simplifier l'étude des systèmes en réduisant le nombre de variables c'est-à-dire le degré de complexité du problème, et d'autre part de généraliser à des systèmes similaires les observations effectuées sur l'un d'entre eux appelé maquette.

## 1. Généralisation : Théorèmes de l'analyse dimensionnelle

### 1.1. Théorème de Buckingham dit théorème des $\Pi$

La première règle ou théorème de Buckingham [Buckingham, 1914] a été démontré par Pawlowski à partir de la théorie des matrices [Shames, 1982] et s'énonce sous la forme :

Toute grandeur physique  $G$  [Lallemand, 2000], fonction de  $p$  paramètres indépendants  $x_i$  mesurés par  $q$  grandeurs fondamentales (masse, longueur, temps, température...) et traduisant la variation de  $p$  causes indépendantes (avec  $p > q$ ), s'exprime à partir d'une relation de la forme :

$$\frac{G}{x_1^{g_1} x_2^{g_2} \dots x_q^{g_q}} = F(\Pi_{q+1}, \Pi_{q+2}, \dots, \Pi_p) \quad \text{Eq. IV.1}$$

Cette relation s'écrit encore sous forme condensée :

$$\frac{G}{\prod_{i=1}^q x_i^{g_i}} = F(\Pi_{q+1}, \Pi_{q+2}, \dots, \Pi_p) \quad \text{Eq. IV.2}$$

dans laquelle les  $x_1, \dots, x_q$  sont choisis de telle sorte qu'ils soient dimensionnellement indépendants et les  $\Pi_{q+1}, \dots, \Pi_p$  sont des nombres sans dimension construits à partir des paramètres  $x_i$  ( $i > q$ ). En général, le choix des  $x_1, \dots, x_q$  est fait parmi les paramètres que l'on juge comme essentiels dans la description du phénomène physique étudié.

Une forme plus simplifiée pour énoncer le théorème de Buckingham :

*Toute relation physique entre  $p$  grandeurs physiques (variables et/ou constantes dimensionnelles) peut se mettre sous la forme d'une relation entre un ensemble complet de rapports  $\Pi_i$  adimensionnels de ces variables. L'ensemble est complet s'il permet d'expliciter la relation physique comme une fonction nulle des  $\Pi_i$ .*

*Si l'équation contient  $p$  variables et constantes dimensionnelles séparées, et si ces variables sont dimensionnellement dépendantes de  $q$  grandeurs fondamentales, le nombre de rapports  $\Pi_i$  constituant un ensemble complet est  $n = p - q$ .*

Ainsi, le théorème de Buckingham fixe le nombre maximal de rapports adimensionnels nécessaires pour générer la solution d'un problème ; maximal car il peut exister des contraintes physiques qui impliquent une réduction de  $n$ . Chaque contrainte diminue en fait  $n$  d'un degré. Effectivement, le raisonnement qui précède ne donne accès qu'aux contraintes apparentes, contraintes dimensionnelles et contraintes directement imposées aux variables, mais il existe généralement des contraintes imposées par des lois physiques.

Le théorème de Buckingham est très important car il précise et justifie le nombre de rapports adimensionnels à déterminer à partir des variables du problème. Ainsi, une méthode de détermination mathématique systématique des groupements  $\Pi_i$  n'est pas forcément indispensable, et il est possible de faire appel à des principes physiques élémentaires. La solution sera toujours correcte si :

- On obtient bien  $(p - q)$  nombres adimensionnels  $\Pi$
- Ces nombres font bien intervenir toutes les variables du problème
- Ils sont indépendants

### **1.2. Théorèmes de Federman – Buckingham**

Ces théorèmes viennent compléter le précédent et définissent son champ d'application. Effectivement, le théorème de Buckingham énonce l'existence des rapports adimensionnels mais ne dit pas précisément ce qui est possible d'en faire. L'essence du théorème de Federman - Buckingham [Pobedrya *et al.*, 2006] est bien rapportée par Gukhman [Gukhman, 1963]. Il est possible de l'énoncer sous la forme :

*Les résultats quantitatifs d'expérimentations sur des systèmes physiques, peuvent être représentés en fonction de rapports adimensionnels des variables qui conditionnent le système.*

Si l'on applique ce théorème à un problème modélisable, c'est-à-dire pour lequel il est

possible d'écrire les équations de bilan essentielles sous forme différentielle, il est possible de le formuler légèrement différemment :

*La solution d'une équation de bilan dimensionnellement correcte, peut être exprimée en fonction des rapports adimensionnels définis à partir de ce bilan.*

En conclusion, les rapports adimensionnels comparent des grandeurs de même nature à l'intérieur d'un même système :

- Dimensions du système (similitude géométrique)
- Vitesses (similitude cinématique)
- Forces (similitude dynamique)
- Temps (similitude temporelle)
- Débits (similitude en débit)
- Puissances (similitude en puissance)

### 1.3. Dimensions et unités

Certaines grandeurs physiques, caractéristiques d'un phénomène ou de la matière, sont vite apparues comme fondamentales : la longueur, la masse, le temps... Les physiciens ont donc été conduits à définir des grandeurs fondamentales, desquelles découlent toutes les autres grandeurs [Hyman, 1951]. On les appelle les « dimensions de base ».

On définit classiquement 7 dimensions de base :

- Masse : M
- Longueur : L
- Temps : T
- Intensité électrique : I
- Température thermodynamique :  $\Theta$
- Intensité lumineuse : J
- Quantité de matière : N

Il faut toutefois noter que seules les quatre premières sont vraiment fondamentales. Giorgi a montré que la température, l'intensité lumineuse et la quantité de matière dérivait des quatre premières grandeurs voir même des trois premières [Brown Jr, 1984].

Il est commode, pour une grandeur physique X d'introduire sa dimension, notée [X]. Cette dimension est obtenue en partant de définition physique :

La vitesse, par exemple, est le rapport d'une distance sur un temps. Sa dimension  $[v]$ , est  $[v] = \mathbf{L. T^{-1}}$

Un deuxième exemple, la force est le produit d'une masse et d'une accélération. Sachant qu'une accélération est la variation de la vitesse par unité de temps au carré  $[a] = \mathbf{L. T^{-2}}$ . Ainsi, la dimension d'une force vaut  $[F] = \mathbf{M. L. T^{-2}}$

Les physiciens ont introduit un système international, le SI. Ce système définit, à partir de phénomènes physiques, une unité pour chaque dimension de base [BIPM] :

Grandeur	Symbole de la dimension	Unité	Symbole de l'unité
Masse	M	kilogramme	kg
Longueur	L	mètre	m
Temps	T	seconde	s
Intensité électrique	I	ampère	A
Température thermodynamique	$\Theta$	kelvin	K
Intensité lumineuse	J	candela	cd
Quantité de matière	N	mole	mol

Tableau IV.1 : Unités de base du SI

Le tableau suivant regroupe les dimensions des principales variables thermomécaniques :

Grandeur	Symbole	Unité	Dimension	Nature
Masse	m	kg	M	fondamentale
Longueur	l	m	L	
Temps	t	s	T	
Température	T	K	$\Theta$	
Vitesse	v	$m.s^{-1}$	$L.T^{-1}$	cinématique
Accélération	a	$m.s^{-2}$	$L.T^{-2}$	
Débit volumique	qv	$m^3.s^{-1}$	$L^3.T^{-1}$	
Viscosité cinématique	$\nu$	$m^2.s^{-1}$	$L^2.T^{-1}$	
Masse volumique	$\rho$	$kg.m^{-3}$	$M.L^{-3}$	
Fréquence	f	hertz (Hz)	$T^{-1}$	
Force	F	newton (N)	$M.L.T^{-2}$	dynamique
Moment d'une force	M	N.m	$M.L^2.T^{-2}$	
Energie, Travail	W	joule (J)	$M.L^2.T^{-2}$	
Puissance	P	watt (W)	$M.L^2.T^{-3}$	
Pression	p	pascal (Pa)	$M.L^{-1}.T^{-2}$	
Viscosité dynamique	$\eta$	Pa.s	$M.L^{-1}.T^{-1}$	
Tension superficielle	A	$kg.s^{-2}$	$M.T^{-2}$	
Chaleur, Enthalpie	Q, H	J	$M.L^2.T^{-2}$	thermique
Entropie	S	$J.K^{-1}$	$M.L^2.T^{-2}.\Theta^{-1}$	
Conductivité thermique	$\lambda$	$W.m^{-1}.K^{-1}$	$M.L.T^{-3}.\Theta^{-1}$	
Capacité thermique	C	$J.K^{-1}$	$M.L^2.T^{-2}.\Theta^{-1}$	
Coefficient global d'échange thermique	K	$W.m^{-2}.K^{-1}$	$M.T^{-3}.\Theta^{-1}$	
Débit massique	qm	$kg.s^{-1}$	$M.T^{-1}$	matérielle

Tableau IV.2 : Principales variables dimensionnelles thermomécaniques

## 2. Exemples de modèles

- **Cas des cuves agitées**

Il existe de nombreuses corrélations dans la littérature donnant un diamètre moyen de gouttes dans des cuves agitées [Canselier *et al.*, 2004]. Pour les dispersions à faible viscosité, les corrélations rapportées dans la littérature relient le plus couramment le rapport  $\frac{d_{32}}{D}$  (diamètre de Sauter à celui de l'agitateur) au nombre de Weber élevé à la puissance - 0,6 [Middleman, 1974; Streiff *et al.*, 1997] en ajoutant un terme correctif pour tenir compte de l'effet de la concentration de la phase dispersée et de sa viscosité :

$$\frac{d_{32}}{D} = C_1 (1 + C_2 \varphi) We^{-3/5} \quad \text{Eq. IV.3}$$

Où

$d_{32}$	Diamètre de Sauter (m)
$D$	Diamètre de l'agitateur (m)
$We$	Nombre de Weber d'agitation
$\varphi$	Fraction volumique de la phase dispersée
$C_1, C_2$	Constantes

Ces corrélations ne semblent pas être correctes pour décrire les mécanismes de rupture des gouttes et ne sont pas valables pour de grandes proportions de phase dispersée ; elles sont donc à prendre avec précautions.

- **Cas des mélangeurs statiques**

Les modèles développés pour caractériser l'efficacité des mélangeurs statiques visent principalement à déterminer un diamètre moyen de gouttes. Ils sont très variés et de complexités différentes, mais presque tous dérivés de l'approche en cuve agitée. Pour de faibles fractions volumiques en phase dispersée, la coalescence est souvent négligeable devant les phénomènes de fractionnement [Das *et al.*, 2005].

On peut classer les modèles proposés en deux familles [Canselier *et al.*, 2004] :

- ceux basés uniquement sur l'hydrodynamique et sont applicables en milieu dispersé faiblement concentré
- ceux basés à la fois sur l'hydrodynamique et sur la physico-chimie du système et permettent de mieux rendre compte des phénomènes de coalescence.

Les tableaux suivants regroupent quelques corrélations donnant le diamètre moyen des

gouttes en fonction du nombre de Weber et du nombre de Reynolds :

**Modèles basés sur l'hydrodynamique :**

$$\frac{d_m}{D} = C We^a Re^b \quad \text{Eq. IV.4}$$

Où

$d_m$  Diamètre moyen des gouttes (m)

$D$  Diamètre du tube vide (m)

$C$  Constante

a	b	We	Re	Notation
-0,6	0,1	$We = \frac{D u^2 \rho_c}{\sigma}$	$Re = \frac{D u \rho_c}{\eta_c}$	<p><math>u</math> : vitesse d'écoulement (<math>m.s^{-1}</math>)  <math>\rho_c</math> : masse volumique de la phase continue (<math>kg.m^{-3}</math>)  <math>\sigma</math> : tension interfaciale (<math>N.m^{-1}</math>)  <math>\eta_c</math> : viscosité de la phase continue (Pa.s)</p> <p>[Middleman, 1974]</p>
-0,5	0,15 $C = 0,21$	$We = \frac{D_h u^2 \rho_c}{\varepsilon_v^2 \sigma}$	$Re = \frac{D_h u \rho_c}{\varepsilon_v \eta_c}$	<p><math>D_h</math> : diamètre hydraulique (m)  <math>\varepsilon_v</math> : fraction du vide</p> <p>[Streiff <i>et al.</i>, 1997]</p>

**Tableau IV.3 : Exemples de modèles basés sur l'hydrodynamique**

**Modèles basés sur l'hydrodynamique et la physico-chimie :**

$d_m$  Diamètre moyen des gouttes (m)

$D$  Diamètre du tube vide (m)

$C$  Constante

$\eta_d$  Viscosité de la phase dispersée (Pa.s)

$\eta_c$  Viscosité de la phase continue (Pa.s)

$\rho_d$  Masse volumique de la phase dispersée ( $kg.m^{-3}$ )

$\rho_c$  Masse volumique de la phase continue ( $kg.m^{-3}$ )

$u$  Vitesse d'écoulement ( $m.s^{-1}$ )

Corrélation	Notation, Coefficients
$\frac{d_m}{D} = C We^a Re^b \left( \frac{\eta_d}{\eta_c} \right)^c$ <p>[Haas, 1987; Streiff <i>et al.</i>, 1997]</p>	<p>a = -0,65                      b = -0,2                      c = 0,5                      C varie en fonction de la géométrie et est proche de 1,2</p>
$d_{32} = C D^a u^b \sigma^c \eta_c^d \eta_d^e n^f \phi^g$ <p>[Maa <i>et al.</i>, 1996]</p>	<p>C = 0,483 pour des mélangeurs Sulzer                      n : nombre d'éléments                      a = 1,102 b = -0,556 c = 0,556 d = -0,56                      e = 0,004 f = -0,825 g = 0,663</p>
$\frac{d_m}{D} = C We^{-3/5} f^{-2/5} \left[ 1 + C' f^{1/3} V_i \left( \frac{d_m}{D} \right)^{1/3} \right]^{3/5}$ <p>[Berkman <i>et al.</i>, 1988]</p>	<p>V<sub>i</sub> : nombre de viscosité</p> $V_i = \frac{We}{Re} \left( \frac{\rho_c}{\rho_d} \right)^{0,5}$ <p>f : facteur de friction</p> $f = \frac{\Delta P D}{L} \frac{1}{2 \rho_c u^2}$ <p>C, C' : constantes dépendant du type de mélangeur                      L : longueur de l'élément (m)                      ΔP : perte de charge (Pa)</p>
$d_n = C_n (1 + k\phi) \left[ \frac{(1 + BV_i) We_c}{2} \right]^{0,6} \left( \frac{\sigma}{\rho_c} \right)^{0,6} \left( \frac{\rho_c}{\rho_d} \right)^{0,1} \varepsilon^{-0,4}$ <p>[Streiff <i>et al.</i>, 1997]</p>	<p>10 ≤ n ≤ 90                      C<sub>n</sub> : varie de 0,2 pour d<sub>min</sub> à 1 pour d<sub>max</sub>                      k : dépend du mélangeur (varie de 1,7 à 3,4)                      ε : énergie dissipée dans le mélangeur                      We<sub>c</sub> : nombre de Weber critique</p> $We_c = \frac{\rho_c u^2 d_{max}}{\sigma}$ <p>V<sub>i</sub> : nombre de viscosité</p> $V_i = \frac{\eta_d (\varepsilon d_{max})^{1/3}}{\sigma} \left( \frac{\rho_c}{\rho_d} \right)^{0,5}$ <p>B : constante (varie de 1,1 à 1,5)</p>

Tableau IV.4 : Exemples de modèles basés sur l'hydrodynamique et la physico-chimie

## II. Résultats

### 1. Prévion des rapports adimensionnels

En s'appuyant sur le théorème de Buckingham, il est possible de déterminer les groupements adimensionnels caractéristiques du RMX<sup>®</sup> [Maa *et al.*, 1996].

Dans notre cas, on peut définir 11 grandeurs physiques. Ces grandeurs regroupent à la fois les paramètres de procédé et de la composition.

#### Paramètres de procédé

- $d_g$  : représente la taille d'une gouttelette. Dans notre cas,  $d_g$  correspond à  $D_v$  (m)
- $d_c$  : le diamètre de la chambre (m)
- $d_{\text{trou}}$  : le diamètre du trou (m)
- $L_{\text{trou}}$  : la longueur du trou (m)
- $n$  : le nombre de trous
- $v_{\text{trou}}$  : vitesse dans un trou ( $\text{m.s}^{-1}$ )

#### Paramètres de composition

- $\rho_c$  : masse volumique de la phase continue ( $\text{kg.m}^{-3}$ )
- $\rho_d$  : masse volumique de la phase dispersée ( $\text{kg.m}^{-3}$ )
- $\eta_c$  : viscosité dynamique de la phase continue (Pa.s)
- $\eta_d$  : viscosité dynamique de la phase dispersée (Pa.s)
- $\sigma$  : tension interfaciale entre les phases continue et dispersée ( $\text{N.m}^{-1}$ )

En effet, comme les valeurs des masses volumiques des phases continue et dispersée sont assez proches ( $\rho_c = 1000 \text{ kg.m}^{-3}$  et  $\rho_d = 940 \text{ kg.m}^{-3}$ ) et que ces deux paramètres sont fixes pour toutes nos expériences (où varie très peu dans le cas de l'ajout du PMMA à la phase dispersée), nous avons choisi de prendre une valeur de masse volumique pondérée par rapport à ces deux valeurs, qu'on note tout simplement  $\rho$ , tel que :

$$\rho = \varphi \rho_d + (1 - \varphi) \rho_c \quad \text{Eq. IV.5}$$

Où  $\varphi$  est la fraction volumique de la phase dispersée.

Ainsi, le nombre de grandeurs physiques définies précédemment diminue de 1. On se retrouve

alors avec 10 grandeurs physiques.

Ces 10 grandeurs s'expriment en fonction des trois dimensions de base : masse (M), longueur (L) et temps (T). Le tableau suivant regroupe ces différentes grandeurs avec les dimensions correspondantes :

Grandeur	Unité	Dimension
$d_g$	m	L
$d_c$	m	L
$d_{\text{trou}}$	m	L
$L_{\text{trou}}$	m	L
n	-	-
$v_{\text{trou}}$	$\text{m.s}^{-1}$	$\text{L. T}^{-1}$
$\rho$	$\text{kg.m}^{-3}$	$\text{M. L}^{-3}$
$\eta_c$	Pa.s	$\text{M. L}^{-1}. \text{T}^{-1}$
$\eta_d$	Pa.s	$\text{M. L}^{-1}. \text{T}^{-1}$
$\sigma$	$\text{N.m}^{-1}$	$\text{M. T}^{-2}$

**Tableau IV.5 : Unités et dimensions des différentes grandeurs du système**

Si on applique le théorème de Buckingham, le nombre de rapports adimensionnels décrivant le système vaut donc  $10 - 3 = 7$ .

Sept nombres adimensionnels sont ainsi requis pour représenter le RMX<sup>®</sup>. Ces nombres sont constitués à partir des 10 grandeurs évoquées précédemment et représentent le rapport de deux phénomènes distincts pour aboutir à des nombres adimensionnels ayant des significations physiques.

- Le premier rapport adimensionnel correspond au nombre de Reynolds (Re). Ce nombre compare dans l'écoulement l'intensité des forces d'inertie et de frottement moléculaire (forces dites de viscosité). Il est défini comme suit :

$$\text{Re} = \frac{\rho v_{\text{trou}} d_{\text{trou}}}{\eta} \quad \text{Eq. IV.6}$$

La viscosité présente dans le nombre de Re correspond à la viscosité de l'émulsion. Différents modèles sont proposés dans la littérature. Ces modèles prennent en compte la viscosité de chacune des deux phases ainsi que leurs fractions massiques ou volumiques.

Les équations ci-dessous ont été généralement utilisées pour un écoulement biphasique gaz-liquide puis étendues à des systèmes liquide-liquide.

Taylor [Taylor, 1932] :

$$\eta = \left[ 1 + \varphi \frac{\eta_c + 2,5 \eta_d}{\eta_c + \eta_d} \right] \eta_c = \left[ 1 + \varphi \frac{2 + 5p}{2(1+p)} \right] \eta_c \quad \text{Eq. IV.7}$$

Où  $p$  est le rapport de viscosité entre la phase dispersée et la phase continue ( $p = \frac{\eta_d}{\eta_c}$ ). Cette

relation est valable pour des émulsions diluées.

Mc Adams [McAdams, 1954] :

$$\eta = \left( \frac{x}{\eta_d} + \frac{1-x}{\eta_c} \right)^{-1} \quad \text{Eq. IV.8}$$

Où  $x$  est la fraction massique de la phase dispersée.

Cicchitti et al. [Cicchitti *et al.*, 1960] :

$$\eta = x \eta_d + (1-x) \eta_c \quad \text{Eq. IV.9}$$

Dukler et al. [Dukler *et al.*, 1964] :

$$\eta = \varphi \eta_d + (1-\varphi) \eta_c \quad \text{Eq. IV.10}$$

Beattie et Whalley [Beattie *et al.*, 1982] :

$$\eta = \varphi \eta_d + (1-\varphi)(1+2,5\varphi) \eta_c \quad \text{Eq. IV.11}$$

Lin et al. [Lin *et al.*, 1991]:

$$\eta = \frac{\eta_d \eta_c}{\eta_d + x^{1,4} (\eta_c - \eta_d)} \quad \text{Eq. IV.12}$$

Toutes ces équations conduisent à peu près au même résultat. Cependant, dans notre cas, le fait de corrélérer  $\eta_c$  et  $\eta_d$  pour considérer une viscosité de l'émulsion  $\eta$ , ne conduit pas à la réduction du nombre de grandeurs physiques comme dans le cas de la masse volumique. En effet, comme la viscosité de la phase dispersée  $\eta_d$  a été variée dans notre étude contrairement à la masse volumique, il faut tenir compte de ce paramètre dans l'analyse dimensionnelle.

- Le deuxième nombre adimensionnel est le nombre de Weber ( $We$ ). Ce nombre correspond au rapport entre les forces d'inertie et la tension interfaciale entre les deux phases. Il est

défini comme suit :

$$We = \frac{\rho v_{\text{trou}}^2 d_{\text{trou}}}{\sigma} \quad \text{Eq. IV.13}$$

Le nombre de Weber fait intervenir la tension interfaciale. Cette tension varie en fonction de la concentration en tensioactif (paramètre de formulation).

- Le rapport de viscosité entre la phase dispersée et la phase continue noté p :

$$p = \frac{\eta_d}{\eta_c} \quad \text{Eq. IV.14}$$

Dans cette étude, seulement la viscosité de la phase dispersée  $\eta_d$  à été variée.

Par la suite, des nombres adimensionnels de nature géométrique, mettant en évidence la géométrie du RMX<sup>®</sup> (chambres de mélange) et de l'élément de mélange, peuvent être définis.

On peut citer :

- Le nombre de trou : n
- Le rapport entre la longueur et la taille du trou :  $\frac{L_{\text{trou}}}{d_{\text{trou}}}$
- Le rapport entre le diamètre de la chambre et le diamètre du trou :  $\frac{d_c}{d_{\text{trou}}}$

Le nombre de trous n ne présente pas de signification physique. Nous avons choisi de le substituer par le facteur de contraction FC, défini comme étant le rapport entre la section de la chambre et la section totale des trous et qui permet de rendre compte de l'intensité de l'écoulement élongationnel.

Ce nombre n'est qu'une combinaison des nombres adimensionnels n et  $\frac{d_c}{d_{\text{trou}}}$ .

$$FC = \frac{d_c^2}{n d_{\text{trou}}^2} \quad \text{Eq. IV.15}$$

Ainsi, les deux nombres n et  $\frac{d_c}{d_{\text{trou}}}$  seront combinés en un seul nombre adimensionnel FC.

Le dernier nombre représente le rapport entre la taille des gouttelettes et celle du trou :  $\frac{d_g}{d_{\text{trou}}}$

Finalement, nous cherchons à trouver une corrélation qui relie le dernier nombre

adimensionnel aux autres nombres définis ci-dessus. Cette corrélation s'écrit sous la forme :

$$\frac{d_g}{d_{\text{trou}}} = K \text{Re}^a \text{We}^b \rho^c \text{FC}^d \left( \frac{L_{\text{trou}}}{d_{\text{trou}}} \right)^e \quad \text{Eq. IV.16}$$

Où a, b, c, d et e sont les exposants correspondant à chacun des nombres adimensionnels et K est une constante.

## 2. Construction du modèle

### 2.1. Description

La méthode la plus classique pour déterminer les coefficients a, b, c, d, et e consiste à étudier l'influence de chaque paramètre indépendamment c'est-à-dire que seul le paramètre en question varie et les autres doivent être constants.

Nous avons choisi, tout d'abord, de déterminer un modèle en partant de l'élément de mélange de référence EM 0,5 (3). Dans ce cas, le FC est fixe et vaut 1365 ainsi que le rapport  $\frac{d_c}{d_{\text{trou}}}$  qui est égal à 64. Les valeurs de références des paramètres à étudier sont données dans le Tableau IV.6.

Paramètre	Valeur
$d_{\text{trou}}$	0,5 mm
$L_{\text{trou}}$	2 mm
$d_c$	32 mm
n	3
$\eta_d$	0,66 cP
$v_{\text{trou}}$	45 m.s <sup>-1</sup>
$\sigma$	3,768 mN.m <sup>-1</sup>

Tableau IV.6 : Valeurs de référence des différents paramètres

- Pour étudier l'influence du nombre de Reynolds, on constate que le paramètre variable est la vitesse dans le trou  $v_{\text{trou}}$  pour une géométrie donnée de l'élément de mélange c'est-à-dire FC,  $d_{\text{trou}}$  et  $L_{\text{trou}}$  fixés et pour une tension interfaciale  $\sigma$  donnée correspondant à une concentration donnée en SDS. Cependant, on constate que lorsque le nombre de Reynolds varie, le nombre de Weber varie avec puisque le paramètre  $v_{\text{trou}}$  figure dans l'expression de

We (Eq. IV.13). Ces deux nombres ne varient pas indépendamment.

Nous avons donc choisi de remplacer le We par un autre nombre adimensionnel qui ne fait intervenir que la tension interfaciale  $\sigma$ . Ce nombre est donné par l'expression suivante :

$$\Pi = \frac{Re^2}{We} = \frac{\rho \sigma d_{\text{trou}}}{\eta^2} \quad \text{Eq. IV.17}$$

Ce nombre représente le rapport entre les forces interfaciales + forces d'inertie avec les forces visqueuses. Ce nombre adimensionnel n'est autre que l'inverse du carré du nombre d'Ohnesorge. Le nombre  $\Pi$  permet d'étudier l'influence de  $\sigma$  indépendamment de  $v_{\text{trou}}$  c'est-à-dire à Re constant.

On se retrouve ainsi avec deux nombres adimensionnels qui varient indépendamment l'un de l'autre.

On note donc par  $\beta$  l'exposant du nombre de Reynolds déterminé à  $\Pi$  constant et par  $\alpha$  l'exposant du nombre  $\Pi$  déterminé pour un nombre de Reynolds constant.

Ainsi, l'influence du Re est déterminée en variant  $v_{\text{trou}}$  à travers la modification de la perte de charge  $\Delta P$ . Ceci signifie que tous les autres paramètres  $d_{\text{trou}}$ ,  $L_{\text{trou}}$ ,  $d_c$ , FC,  $\rho$ ,  $\eta_c$ ,  $\eta_d$  et  $\sigma$  doivent être constants.

Ces paramètres sont fixés à leurs valeurs de référence du Tableau IV.6, sachant que la valeur de  $\rho$  et  $\eta_c$  sont constantes pour toutes nos expériences et valent respectivement  $991 \text{ kg.m}^{-3}$  et  $1 \text{ cP}$ . On peut donc considérer que :

$$\frac{d_g}{d_{\text{trou}}} = C_1 Re^\beta = C_1 \left( \frac{\rho v_{\text{trou}} d_{\text{trou}}}{\eta} \right)^\beta \quad \text{Eq. IV.18}$$

Où  $C_1$  est une constante qui englobe tous les autres paramètres évoqués précédemment.

$$\ln\left(\frac{d_g}{d_{\text{trou}}}\right) = \ln(C_1) + \beta \ln(Re) = \ln(C_1) + \beta \ln\left(\frac{\rho v_{\text{trou}} d_{\text{trou}}}{\eta}\right) \quad \text{Eq. IV.19}$$

La variation de  $\ln\left(\frac{d_g}{d_{\text{trou}}}\right)$  en fonction de  $\ln(Re)$  suit une loi linéaire. Ainsi, en traçant

$\ln\left(\frac{d_g}{d_{\text{trou}}}\right)$  en fonction de  $\ln(Re)$ , on peut facilement déterminer la valeur de  $\beta$  qui

correspond à la valeur de la pente.

Concernant l'exposant  $\alpha$  du nombre  $\Pi$ , le paramètre variable est la tension interfaciale  $\sigma$  pour une géométrie donnée de l'élément de mélange c'est-à-dire FC,  $d_{\text{trou}}$  et  $L_{\text{trou}}$  fixés et pour  $v_{\text{trou}}$  et  $\eta_d$  donnés. Nous pouvons écrire :

$$\frac{d_g}{d_{\text{trou}}} = C_2 \Pi^\alpha = C_2 \left( \frac{\rho \sigma d_{\text{trou}}}{\eta^2} \right)^\alpha \quad \text{Eq. IV.20}$$

Où  $C_2$  est une constante qui englobe tous les autres paramètres.

$$\ln \left( \frac{d_g}{d_{\text{trou}}} \right) = \ln(C_2) + \alpha \ln(\Pi) = \ln(C_2) + \alpha \ln \left( \frac{\rho \sigma d_{\text{trou}}}{\eta^2} \right) \quad \text{Eq. IV.21}$$

En traçant  $\ln \left( \frac{d_g}{d_{\text{trou}}} \right)$  en fonction de  $\ln(\Pi)$ , on peut facilement déterminer la valeur de  $\alpha$  qui correspond à la valeur de la pente.

Une fois les exposants  $\alpha$  et  $\beta$  trouvés, il est possible de reconstruire les nombres adimensionnels Re et We et déterminer les exposants finaux a et b correspondants à ces deux nombres. On trouve :

$$\begin{cases} a = \beta + 2\alpha \\ b = -\alpha \end{cases} \quad \text{Eq. IV.22}$$

- Le paramètre variable dans l'expression du rapport de viscosité p est la viscosité de la phase dispersée  $\eta_d$ . Afin de déterminer l'exposant c, il faut que FC,  $d_{\text{trou}}$  et  $L_{\text{trou}}$ ,  $\sigma$  et  $v_{\text{trou}}$  soient constants. On peut donc écrire :

$$\frac{d_g}{d_{\text{trou}}} = C_3 p^c = C_3 \left( \frac{\eta_d}{\eta_c} \right)^c \quad \text{Eq. IV.23}$$

Où  $C_3$  est une constante qui englobe tous les autres paramètres.

$$\ln \left( \frac{d_g}{d_{\text{trou}}} \right) = \ln(C_3) + c \ln(p) = \ln(C_3) + c \ln \left( \frac{\eta_d}{\eta_c} \right) \quad \text{Eq. IV.24}$$

- Le dernier exposant, e, relatif au nombre adimensionnel  $\frac{L_{\text{trou}}}{d_{\text{trou}}}$  est déterminé en variant la longueur du trou  $L_{\text{trou}}$  en gardant  $d_{\text{trou}}$ ,  $L_{\text{trou}}$ ,  $d_c$ , FC,  $\rho$ ,  $\eta_d$ ,  $\sigma$  et  $v_{\text{trou}}$  constants. Nous avons à disposition quatre éléments de mélange de longueur variable entre 1 et 4 mm.

Nous avons montré dans le Chapitre III qu'il n'y a pas d'influence de la longueur du trou sur la taille des gouttelettes obtenues dans la gamme de longueur [1 - 4] mm. On s'attend donc à ce que l'exposant  $e$  soit égal à 0.

En écrivant :

$$\frac{d_g}{d_{\text{trou}}} = C_4 \left( \frac{L_{\text{trou}}}{d_{\text{trou}}} \right)^e \quad \text{Eq. IV.25}$$

Nous pouvons déterminer  $e$  par régression linéaire.

Une fois les exposants  $a$ ,  $b$ ,  $c$  et  $e$  trouvés, nous pouvons regrouper tous les points expérimentaux avec toutes les conditions et comparer les valeurs de  $d_g$  expérimentales avec celles calculées à partir du modèle proposé.

Suite à cette comparaison, une optimisation des exposants ainsi que de la constante  $K$  aura lieu afin d'affiner ces valeurs et de limiter au maximum l'écart entre l'expérience et le modèle. Cette optimisation sera décrite en détails par la suite.

## 2.2. Détermination des exposants

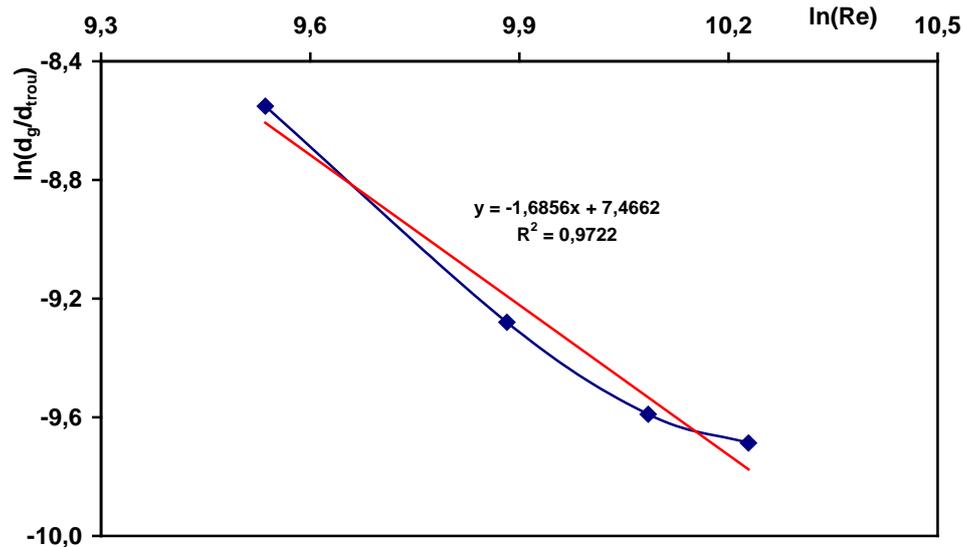
### 2.2.1. Détermination de $a$ : exposant du nombre de Reynolds ( $Re$ )

On suppose que  $\frac{d_g}{d_{\text{trou}}}$  varie en fonction de  $Re$  selon les équations IV.18 et IV.19. Comme  $\sigma$ ,  $\eta_d$ ,  $FC$ ,  $d_c$  et  $L_{\text{trou}}$  ainsi que  $d_{\text{trou}}$  sont fixés à leurs valeurs de référence données dans le Tableau IV.6, seul  $v_{\text{trou}}$  varie en variant la perte de charge  $\Delta P$ .

Et donc tracer  $\ln\left(\frac{d_g}{d_{\text{trou}}}\right)$  en fonction de  $\ln(Re)$  permet de trouver  $\beta$  qui correspond à la pente. Au final, ceci revient à appliquer une régression linéaire.

$\Delta P$ (bar)	$v_{\text{trou}}$ (m.s <sup>-1</sup> )	$Re$	$d_g$ (nm)	$\ln(Re)$	$\ln\left(\frac{d_g}{d_{\text{trou}}}\right)$
5	26	13800	97	9,54	-8,55
10	37	19600	47	9,88	-9,28
15	45	24000	34	10,08	-9,59
20	52	27700	31	10,23	-9,69

Tableau IV.7 : Valeurs expérimentales pour l'étude de l'influence de  $Re$  pour l'EM 0,5 (3)

Figure IV.1 : Détermination de l'exposant  $\alpha$  du nombre de Reynolds

Ce qui donne  $\beta = -1,68$ .

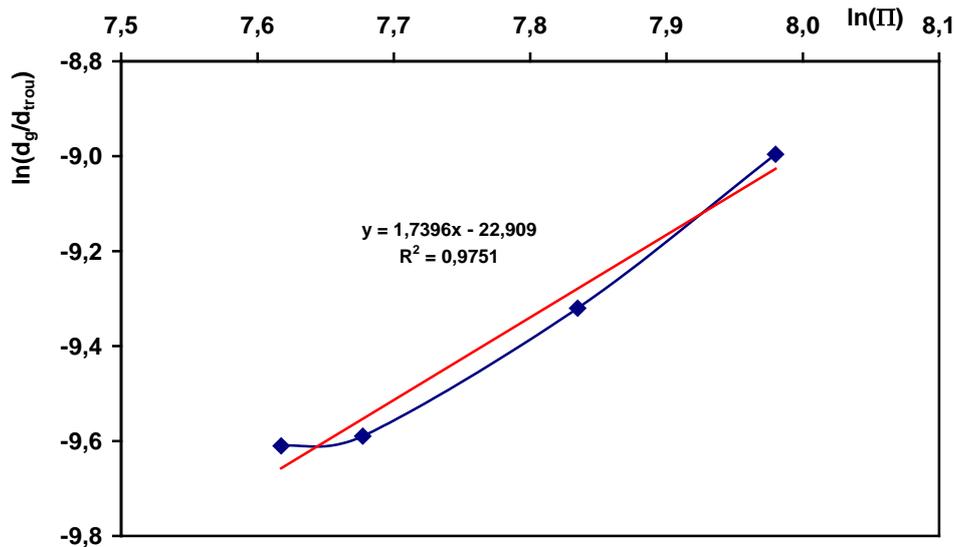
### 2.2.2. Détermination de $\alpha$ : exposant du nombre $\Pi$

En appliquant les équations IV.17, IV.20 et IV.21, nous pouvons tracer l'évolution de

$\ln\left(\frac{d_g}{d_{trou}}\right)$  en fonction de  $\ln(\Pi)$ .

$\sigma$ ( $mN.m^{-1}$ )	$\Pi$	$d_g$ (nm)	$\ln(\Pi)$	$\ln\left(\frac{d_g}{d_{trou}}\right)$
5,1	2922	62	7,98	-9,00
4,411	2527	45	7,83	-9,32
3,768	2159	34	7,68	-9,59
3,549	2033	34	7,62	-9,61

Tableau IV.8 : Valeurs expérimentales pour l'étude de l'influence de  $\Pi$  pour l'EM 0,5 (3)

Figure IV.2 : Détermination de l'exposant a du nombre de  $\Pi$ 

On trouve finalement que  $\alpha = 1,74$ .

Les exposants de Reynolds et de We sont donc :

$$\begin{cases} a = 1,79 \\ b = -1,74 \end{cases}$$

On constate que les exposants  $\beta$  et  $b$  sont quasiment opposés. Ceci signifie que l'on peut regrouper les deux nombres adimensionnels  $Re$  et  $We$  en un seul nombre qui est le rapport des deux, ce qui donne :

$$\frac{Re}{We} = \frac{\eta v_{trou}}{\sigma} \quad \text{Eq. IV.26}$$

Ce nombre est un nombre capillaire relatif au trou, noté  $Ca$ .

La valeur négative de l'exposant du nombre capillaire reflète l'influence de  $v_{trou}$  et de  $\sigma$  et est en accord avec l'expérience puisque d'une part  $d_g$  diminue lorsque  $v_{trou}$  (ou aussi  $\Delta P$ ) augmente et d'autre part  $d_g$  augmente lorsque  $\sigma$  augmente (concentration en SDS augmente).

### 2.2.3. Détermination de $c$ : exposant du rapport de viscosité ( $p$ )

On continue à construire le modèle en appliquant les équations IV.23 et IV.24. La pente de la

droite  $\ln\left(\frac{d_g}{d_{trou}}\right) = f(\ln(p))$  correspond à la valeur de  $c$ .

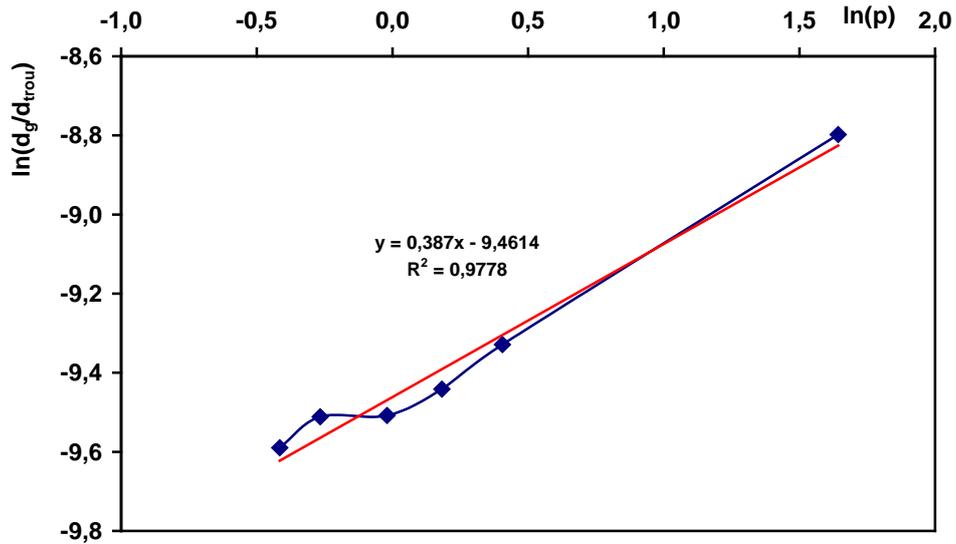


Figure IV.3 : Détermination de l'exposant c du rapport de viscosité p

On trouve  $c = 0,39$ .

2.2.4. Détermination de e : exposant du rapport  $\frac{L_{trou}}{d_{trou}}$

En partant de l'Eq. IV.25 et en traçant  $\ln\left(\frac{d_g}{d_{trou}}\right)$  en fonction de  $\ln\left(\frac{L_{trou}}{d_{trou}}\right)$ , on trouve la valeur de e.

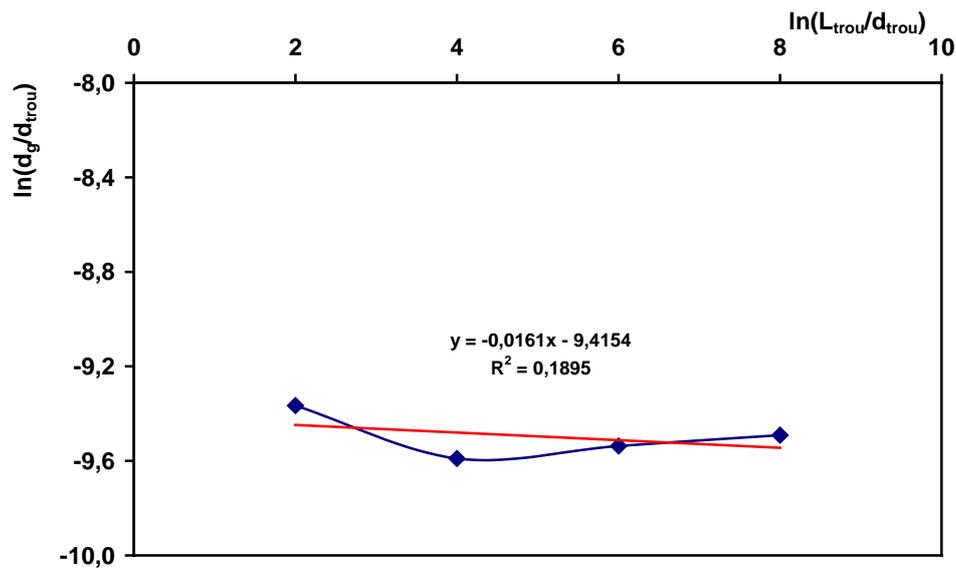


Figure IV.4 : Détermination de l'exposant e du rapport  $\frac{L_{trou}}{d_{trou}}$

On obtient  $e = -0,016$ . Cette valeur est quasi nulle comme prévu. La longueur du trou n'a pas d'influence sur la taille des gouttelettes dans la gamme [1 - 4] mm. Nous avons donc choisi d'attribuer un coefficient  $e = 0$  et ne pas considérer le rapport  $\frac{L_{\text{trou}}}{d_{\text{trou}}}$  dans l'analyse dimensionnelle.

Le modèle s'écrit donc :

$$\frac{d_g}{d_{\text{trou}}} = K \text{Re}^{1,79} \text{We}^{-1,74} p^{0,38} \quad \text{Eq. IV.27}$$

La constante K est déterminée en regroupant toutes les expériences effectuées avec l'EM 0,5 (3) et en calculant pour chaque point une valeur de K à partir de l'Eq. IV.27 pour aboutir finalement à une valeur moyenne de  $2,05 \times 10^{-9}$ .

Pour l'élément de mélange de référence, le modèle s'écrit :

$$\frac{d_g}{d_{\text{trou}}} = 2,05 \times 10^{-9} \text{Re}^{1,79} \text{We}^{-1,74} p^{0,38} \quad \text{Eq. IV.28}$$

### 3. Modèle final

Une fois les exposants correspondants aux nombres de Reynolds, de Weber et au rapport de viscosité ainsi que la constante K déterminés, nous procédons à leur optimisation avant de poursuivre la démarche et déterminer l'exposant correspondant au facteur de contraction qui fait intervenir les autres éléments de mélange. Cette optimisation est effectuée selon la méthode des moindres carrés comme suit :

- Calculer les tailles  $d_g$  selon le modèle pour toutes les conditions expérimentales
- Calculer la différence  $\left(d_{g_{\text{expérimental}}} - d_{g_{\text{modèle}}}\right)^2$
- Faire la somme de toutes les différences  $S = \sum \left(d_{g_{\text{expérimental}}} - d_{g_{\text{modèle}}}\right)^2$  correspondant à toutes les conditions expérimentales
- Minimiser cette somme avec la fonction solveur sur Excel. Cette minimisation consiste à avoir une valeur de S la plus faible possible. On peut ainsi sélectionner les exposants a, b et c ainsi que la constante K afin d'affiner leurs valeurs. Finalement les valeurs ainsi obtenues de ces exposants aboutissent à une valeur minimale de S.

Après toute optimisation, on aboutit aux coefficients suivants :

Coefficient	Valeur
a	1,39
b	-1,39
c	0,45
K	$2,61 \times 10^{-3}$

Tableau IV.9 : Valeurs des coefficients du modèle après optimisation

La représentation des points expérimentaux en fonction du modèle donne la figure suivante :

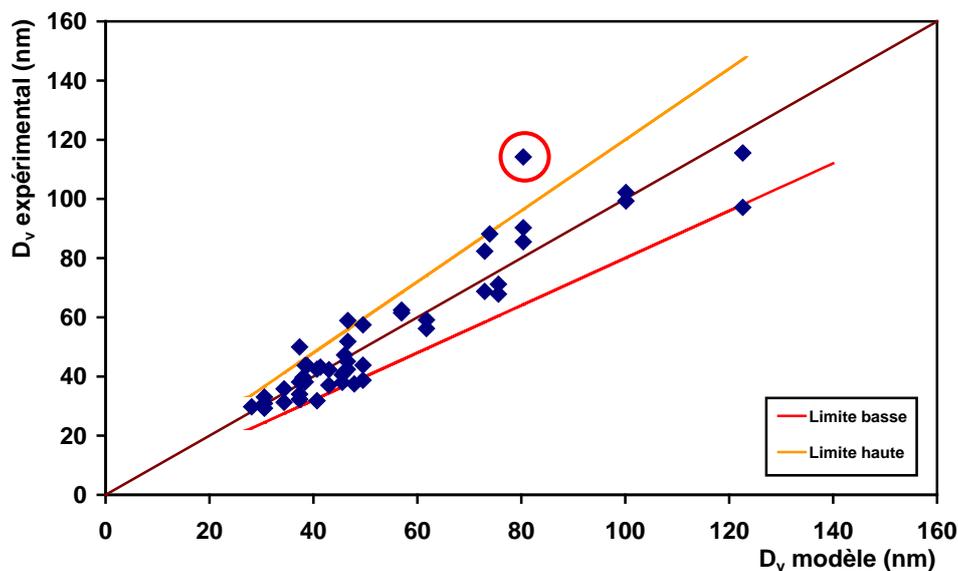


Figure IV.5 : Comparaison entre l'expérience et le modèle pour l'EM 0,5 (3)

La Figure IV.5 montre que la corrélation obtenue semble décrire raisonnablement les valeurs expérimentales. Les points expérimentaux se regroupent autour de la première bissectrice. Les limites basse et haute correspondent à une erreur de 20% par rapport au modèle. Cependant, on constate que le point (en cercle rouge) diverge du modèle. L'expérience correspondante a été effectuée à faible perte de charge  $\Delta P$  donc à la vitesse  $v_{\text{trou}}$  la plus faible. Les deux autres points situés sur la même verticale correspondent aux mêmes conditions expérimentales. L'écart entre les trois points est d'environ 30 nm alors que l'écart entre les points dupliqués des autres conditions expérimentales n'excède pas 15 nm. Nous avons donc considéré ce point comme aberrant et nous l'avons éliminé de l'analyse dimensionnelle.

Par la suite, nous avons appliqué la même démarche de régression linéaire pour les autres éléments de mélange afin de déterminer les exposants a et b correspondants. Les exposants ainsi trouvés sont à peu près les mêmes que ceux correspondants à l'élément de mélange de référence EM 0,5 (3).

Nous avons donc gardé les exposants a, b et c optimisés du Tableau IV.9 pour tous les éléments de mélange et nous avons cherché à déterminer la constante K correspondant à chacun de ces éléments. Les valeurs de K sont regroupées dans le Tableau IV.10.

Élément de mélange	K
EM 0,2 (10)	$8,02 \times 10^{-3}$
EM 0,5 (3)	$2,61 \times 10^{-3}$
EM 0,5 (6)	$4,13 \times 10^{-3}$
EM 0,8 (3)	$1,50 \times 10^{-3}$
EM 1 (1)	$1,61 \times 10^{-3}$
EM 1 (5)	$3,12 \times 10^{-3}$

Tableau IV.10 : Valeurs de la constante K pour chaque élément de mélange

Finalement, nous pouvons supposer que cette constante est une fonction du facteur de contraction FC. Nous pouvons donc écrire :

$$K = K' FC^d \quad \text{Eq. IV.29}$$

Où K' est une constante universelle valable pour tous les éléments de mélange.

Cette démarche permet d'avoir une corrélation universelle valable pour tous les éléments de mélange. L'Eq. IV.28 s'écrit aussi :

$$\ln(K) = \ln(K') + d \ln(FC) \quad \text{Eq. IV.30}$$

La variation de  $\ln(K)$  en fonction de  $\ln(FC)$  devrait suivre une loi linéaire dont d correspond à la pente. La Figure IV.6 représente cette variation.

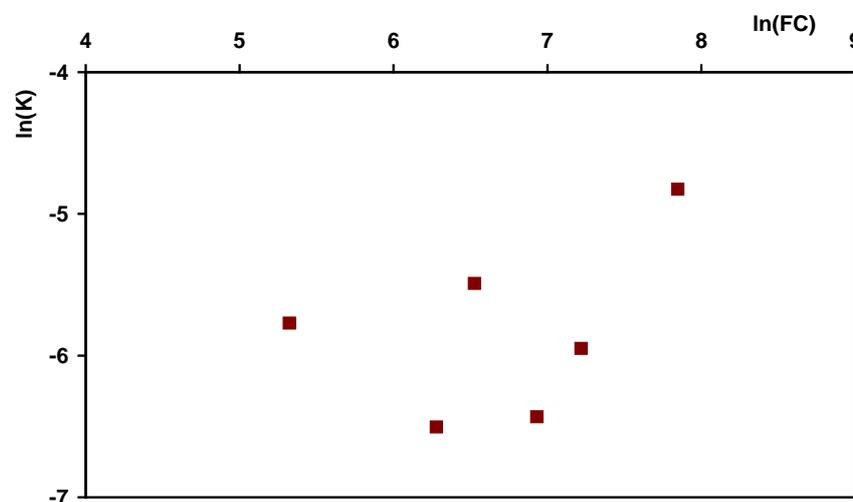


Figure IV.6 : Variation de  $\ln(K)$  en fonction de  $\ln(FC)$

La Figure IV.6 ne montre pas une variation linéaire de  $\ln(K)$  en fonction de  $\ln(FC)$ . Ceci semble indiquer qu'il existe deux corrélations différentes ou plus et non pas une seule et que l'on ne peut pas les différencier à partir de la Figure IV.6.

Afin de valider cette hypothèse, nous avons choisi de procéder en partant du modèle général valable pour tous les éléments de mélange et qui s'écrit comme suit :

$$\frac{d_g}{d_{\text{trou}}} = K' \text{Re}^{1,39} \text{We}^{-1,39} p^{0,45} \text{FC}^d \quad \text{Eq. IV.31}$$

Nous avons regroupé tous les points expérimentaux obtenus dans les différentes conditions expérimentales et pour les différents éléments de mélange. Par la suite, nous avons calculé les tailles des gouttelettes selon l'Eq. IV.30 en imposant des valeurs arbitraires pour  $K'$  et  $d$ . Puis, nous avons procédé à une optimisation de  $K'$  et  $d$  selon la procédure décrite auparavant.

L'optimisation nous a permis d'obtenir  $K' = 8 \times 10^{-9}$  et  $d = 1,75$ . L'Eq. IV.31 devient :

$$\frac{d_g}{d_{\text{trou}}} = 8 \times 10^{-9} \text{Re}^{1,39} \text{We}^{-1,39} p^{0,45} \text{FC}^{1,75} \quad \text{Eq. IV.32}$$

En traçant les valeurs expérimentales en fonction des valeurs calculées selon l'Eq. IV.31, on obtient la Figure IV.7.

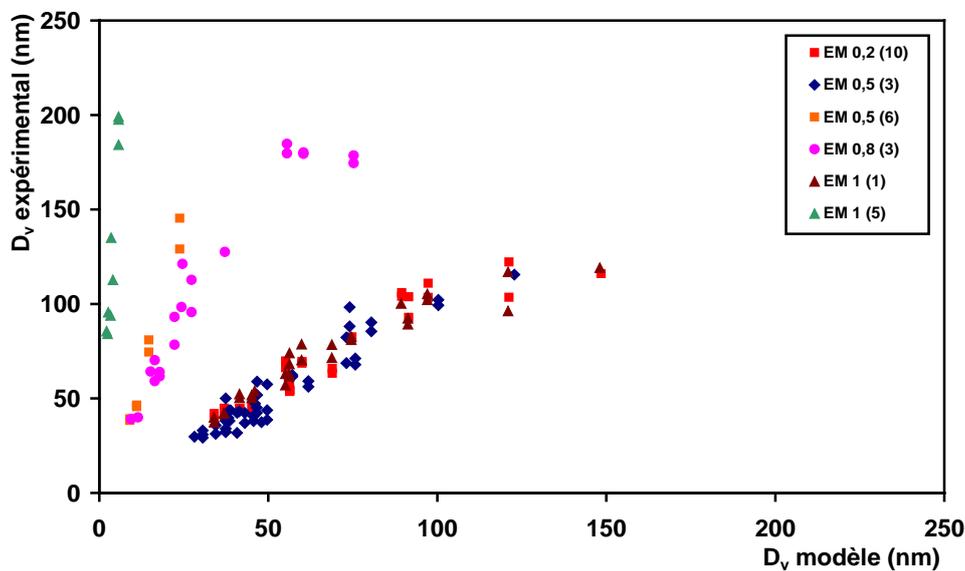


Figure IV.7 : Comparaison entre l'expérience et le modèle

La Figure IV.7 montre que la corrélation obtenue semble être valable. Les points expérimentaux pour les différents éléments de mélanges et dans les différentes conditions expérimentales se regroupent. On confirme aussi l'hypothèse de l'existence de plus d'une corrélation puisqu'on distingue trois séries différentes : les éléments de mélanges dont les

caractéristiques sont comme suit :

	<b>n</b>	<b>d<sub>trou</sub> (mm)</b>	<b>L<sub>trou</sub> (mm)</b>
<b>Série 1</b>	10	0,2	1
	3	0,5	2
	1	1	5

ainsi que les éléments de mélanges :

	<b>n</b>	<b>d<sub>trou</sub> (mm)</b>	<b>L<sub>trou</sub> (mm)</b>
<b>Série 2</b>	6	0,5	2
	3	0,8	2

et l'élément de mélange :

	<b>n</b>	<b>d<sub>trou</sub> (mm)</b>	<b>L<sub>trou</sub> (mm)</b>
<b>Série 3</b>	5	1	5

**Tableau IV.11 : Caractéristiques des éléments de mélange des séries 1, 2 et 3**

se regroupent en trois séries différentes. La corrélation donnée par l'Eq. IV.31 est valable pour la Série 1 puisque les points se regroupent autour de la première bissectrice. Si on part de cette hypothèse, on peut supposer qu'il existe un nombre adimensionnel parmi les nombres considérés qui varie dans deux domaines différents entre les séries 1, 2 et 3.

Le Tableau IV.12 regroupe tous les nombres adimensionnels ainsi que leurs valeurs minimales et maximales pour les séries d'éléments de mélange définies précédemment :

Nombre adimensionnel	Série 1		Série 2		Série 3	
	Valeur minimale	Valeur maximale	Valeur minimale	Valeur maximale	Valeur minimale	Valeur maximale
<b>Re</b>	5500	55000	12000	44200	27600	48000
<b>We</b>	262000	$3 \times 10^5$	33600	$3 \times 10^5$	$2 \times 10^5$	$7 \times 10^5$
<b>p</b>	0,66	5,17	0,66		0,66	
<b>n</b>	1	10	3	6	5	
$\frac{d_c}{d_{\text{trou}}}$	32	160	40	64	32	
$\frac{L_{\text{trou}}}{d_{\text{trou}}}$	4	5	3	4	5	
<b>FC</b>	<b>1024</b>	<b>2560</b>	<b>533</b>	<b>683</b>	<b>205</b>	

Tableau IV.12 : Valeurs minimales et maximales des différents nombres adimensionnels

On constate que pour tous les nombres adimensionnels : Re, We, p, n,  $\frac{d_c}{d_{\text{trou}}}$  et  $\frac{L_{\text{trou}}}{d_{\text{trou}}}$ , les valeurs minimales et maximales des séries 1, 2 et 3 se recouvrent, c'est-à-dire qu'on ne peut pas différencier ces séries en fonction des variations de ces nombres.

La dernière ligne représente les valeurs du facteur de contraction FC. On constate que chaque série possède un domaine de variation de FC indépendamment des deux autres. Dans ce cas, on peut différencier les séries en fonction de ce nombre adimensionnel.

Nous avons choisi d'éliminer la dernière série de l'analyse dimensionnelle puisque cette série est décrite par un seul élément de mélange et que les quelques points expérimentaux ne sont pas suffisants pour décrire une corrélation. Il serait intéressant de construire un élément de mélange avec un facteur de contraction inférieur à 200 afin d'avoir plus d'informations sur cette série.

Finalement, le modèle défini précédemment est valable pour la série 1. Il sera appelé modèle 1 après une dernière optimisation. Il faut maintenant définir un deuxième modèle valable pour la série 2. Comme évoqué ci-dessus, la différence entre les deux séries est due au FC qui est un nombre adimensionnel de nature géométrique. Nous n'allons pas refaire toute une étude pour le modèle 2 mais nous allons plutôt partir du modèle 1 sachant que les nombres de Re,

We et p gardent les mêmes valeurs d'exposants et re-optimiser l'exposant d et la constante K' afin de définir un deuxième modèle.

Toute optimisation faite, on aboutit aux expressions suivantes :

- Modèle 1 :  $FC > 1000$

$$\frac{d_g}{d_{\text{trou}}} = 8,06 \times 10^{-9} \text{Re}^{1,39} \text{We}^{-1,39} p^{0,45} \text{FC}^{1,76} \quad \text{Eq. IV.33}$$

- Modèle 2 :  $FC < 1000$

$$\frac{d_g}{d_{\text{trou}}} = 1,45 \times 10^{-14} \text{Re}^{1,39} \text{We}^{-1,39} p^{0,45} \text{FC}^{4,05} \quad \text{Eq. IV.34}$$

La limite à 1000 est fixée arbitrairement. Il serait intéressant d'étudier des éléments de mélange où le FC varie entre 683 et 1024 pour vérifier lequel des modèles est valable dans cet intervalle et affiner la limite de chacun des deux domaines. Les résultats sont regroupés dans les figures suivantes :

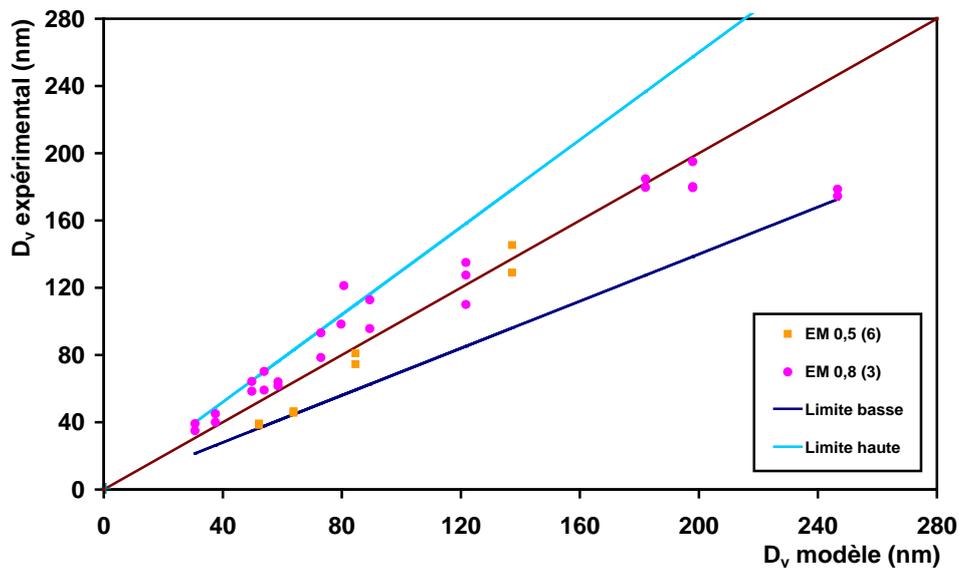


Figure IV.8 : Validation du modèle pour  $FC < 1000$

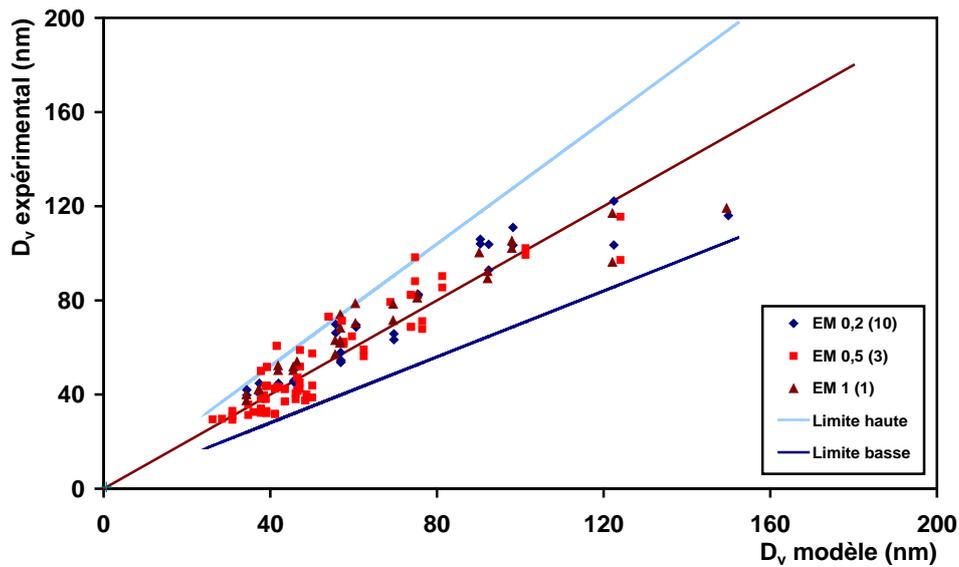
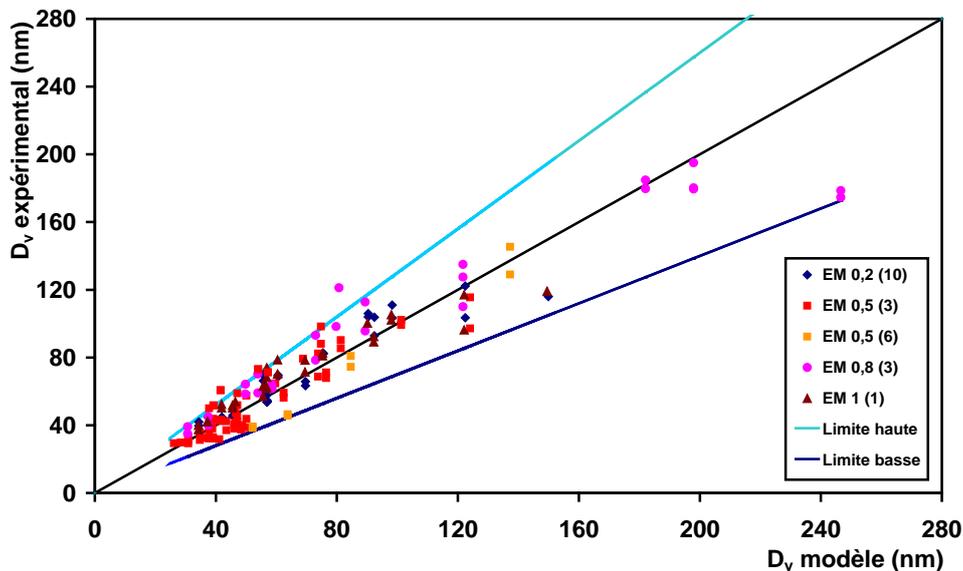
Figure IV.9 : Validation du modèle pour  $FC > 1000$ 

Figure IV.10 : Superposition des modèles 1 et 2

Les limites haute et basse correspondent à une erreur de 30% par rapport au modèle. Les figures ci-dessus montrent que les deux modèles permettent de bien corréliser les valeurs expérimentales aux différents paramètres de procédé et de composition pour des tailles inférieures à 200 nm et plus précisément inférieures à 140 nm où le nuage de points est plus dense et les points sont bien regroupés autour de la première bissectrice. Les tailles supérieures à 140 nm sont généralement obtenus soit à faible perte de charge correspondant à de faibles valeurs de  $v_{\text{trou}}$ , soit à faible concentration en SDS correspondant à des valeurs de  $\sigma$  relativement élevées. Ceci conduit à un mauvais contrôle de taille, ce qui a été déjà expliqué dans le Chapitre III : une mauvaise reproductibilité des expériences est observée dans ces conditions. Ceci se traduit sur le graphe par des points placés un peu loin de la

première bissectrice ce qui est le cas des points correspondant à l'élément de mélange EM 1 (1) pour une taille de gouttes de l'ordre de 150 nm et les deux derniers points correspondant à l'élément de mélange EM 0,8 (3) pour une taille (expérimentale) de 180 nm.

Le domaine de tailles comprises entre 140 et 200 nm est moins dense. En effet, les conditions expérimentales étudiées dans notre cas sont plutôt favorables à générer des tailles inférieures à 140 nm voire même inférieures à 100 nm ce qui répond bien à l'objectif de ce travail. Ceci n'empêche pas la possibilité de générer des tailles au-delà de 140 nm. Et bien que le domaine de taille  $> 140$  nm est moins dense, il serait intéressant de choisir les conditions expérimentales permettant de générer de telles tailles afin d'obtenir plus de points expérimentaux. Une des possibilités consiste à diminuer le facteur de contraction pour favoriser la génération de tailles plus grosses soit en augmentant  $n$  à  $d_{\text{trou}}$  constant soit en augmentant  $d_{\text{trou}}$  à  $n$  fixe soit les deux en même temps.

On constate aussi que les exposants déterminés pour les différents paramètres sont bien en accord avec l'expérience : par exemple l'exposant de la vitesse dans le trou  $v_{\text{trou}}$  vaut  $a + 2b$  et est égal  $-1,39$ . Ceci montre que la taille des gouttes diminue lorsque  $v_{\text{trou}}$  augmente ce qui est tout à fait logique puisque la taille diminue en augmentant  $\Delta P$ . En même temps, si on s'intéresse à l'influence de  $\sigma$ , ce paramètre est élevé à une puissance  $-b = 1,39$ , ce qui signifie que plus  $\sigma$  augmente plus la taille des gouttes augmente. Ceci a été prouvé en étudiant l'effet de la concentration en SDS. En effet, plus cette concentration diminue, plus la valeur de  $\sigma$  augmente et plus les gouttes sont grosses.

En plus, les expériences correspondantes au système Styène/Eau ont été réalisées avec l'EM 0,5 (3). Les points correspondants sont intégrés dans cette analyse et répondent au modèle 1. Ceci montre que notre modèle n'est pas limité à un système bien précis. Il peut s'étendre à des monomères autres que le MMA. Toutefois, ceci ne représente que quatre points dont les expériences correspondantes ont été effectuées avec l'élément de mélange de référence à  $v_{\text{trou}}$  constant et en faisant varier uniquement la concentration en SDS c'est-à-dire  $\sigma$ . Il serait intéressant de balayer plus de conditions et notamment étudier l'effet de la perte de charge ( $v_{\text{trou}}$ ) pour avoir une meilleure validation du modèle. Il serait également intéressant d'étudier d'autres monomères de différentes solubilités.

Le rapport de viscosité  $p$  a été varié dans un seul sens, c'est-à-dire vers des valeurs de  $p$  plus importantes que celle du système de départ (0,66) en augmentant la viscosité de la phase

dispersée  $\eta_d$  par l'ajout d'un polymère de forte masse molaire. Il serait aussi intéressant d'étudier l'influence de la viscosité de la phase continue  $\eta_c$  pour obtenir des valeurs de  $p$  inférieures à 0,66. Différents composés peuvent être utilisés afin d'augmenter  $\eta_c$  tel que l'agar agar, la gomme de caroube... Ce dernier semble être le plus approprié dans la mesure où son ajout n'affecte pas les valeurs de la tension interfaciale du système {MMA + 4% HD} et {Eau + SDS + Gomme de caroube} c'est-à-dire que la valeur de tension interfaciale est la même que celle du système sans gomme.

Une première série d'expériences a été effectuée en ajoutant différentes quantités de gomme de caroube et en fixant les autres paramètres à leurs valeurs de référence. Les résultats montrent que pour une énergie de mélange donnée, la taille des gouttelettes augmente avec la concentration de la gomme de caroube. Ceci peut s'expliquer par le fait que l'augmentation de  $\eta_c$  s'oppose à la fragmentation des gouttelettes. Toutefois, ces résultats n'ont pas été intégrés dans l'analyse dimensionnelle dans la mesure où l'étude de cette partie n'est pas achevée.

D'autre part, les résultats montrent qu'une même taille peut être obtenue de différentes manières c'est-à-dire avec des éléments de mélanges différents et dans différentes conditions expérimentales. Par exemple, une taille de l'ordre de 80 nm a été obtenue dans trois conditions différentes et correspond aux deux modèles 1 et 2 tel que le montre le tableau suivant sachant que  $d_c$  vaut 32 mm et  $p$  à 0,66 :

Modèle	Méthode	Conditions				
		Elément de mélange			$v_{\text{trou}}$ ( $\text{m.s}^{-1}$ )	$\sigma$ ( $\text{mN.m}^{-1}$ )
		n	$d_{\text{trou}}$ (mm)	$L_{\text{trou}}$ (mm)		
1	1	10	0,2	1	37	4,411
	2	3	0,5	2	26	3,768
	3	1	1	5	45	5,100
2	4	6	0,5	2	37	3,768

**Tableau IV.13 : Différentes méthodes pour générer une taille de gouttelettes de 80 nm**

Cette analyse dimensionnelle permet donc de limiter le nombre d'expériences à mettre en place. En effet, elle permet d'effectuer un chemin à l'envers c'est-à-dire au lieu de balayer toutes les conditions expérimentales (paramètres de procédé et de composition) et étudier les

influences de toutes les combinaisons sur les tailles obtenues, il est maintenant possible, pour un système donné et un élément de mélange donné, de viser une taille bien précise et de faire un inventaire de toutes les combinaisons  $v_{\text{trou}}$ ,  $\sigma$ , ... permettant d'aboutir à cette taille.

Et bien sur, il faut tout d'abord connaître la valeur du facteur de contraction FC pour savoir quel modèle prendre en compte.

## Conclusion

La démarche de l'analyse dimensionnelle nous a permis d'élaborer un modèle permettant de relier la taille des gouttelettes aux différents paramètres de procédé et de composition. Ce modèle est basé sur l'hydrodynamique et la physico-chimie. Il prend en considération tous les paramètres du système et reste comparable aux autres modèles présentés dans la littérature pour les mélangeurs statiques.

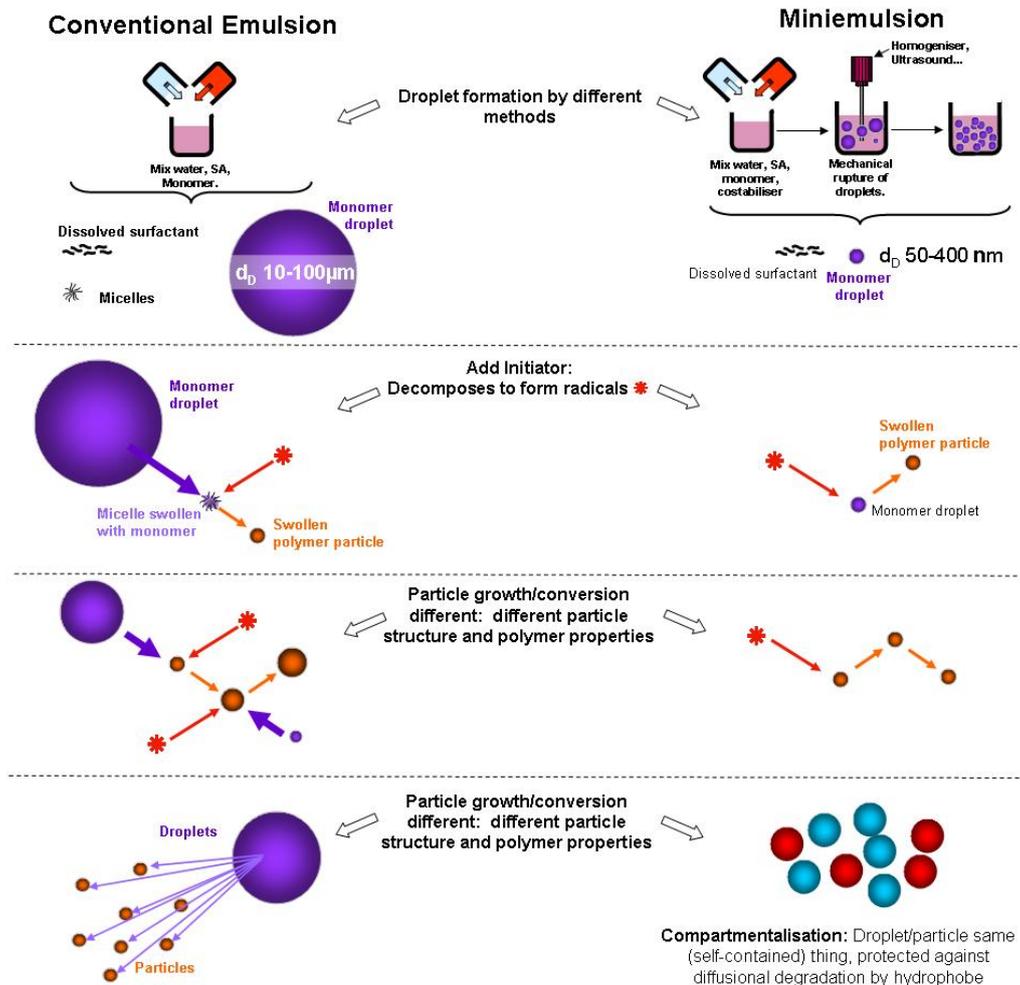
Cependant, notre modèle ne peut pas être universel. Il n'est applicable que sur le procédé en question et présente l'avantage d'être quasiment complet c'est-à-dire qu'il englobe tous les paramètres de procédé et de composition et peut être étendu à des systèmes autres que MMA/Eau tel que le styrène et l'acrylate de butyle qui sont des monomères moins solubles que le MMA.

Le modèle permet de réduire le nombre d'expériences et donne une stratégie pour atteindre une taille de gouttelettes donnée. Cette taille peut être obtenue dans différentes conditions expérimentales et avec différents éléments de mélange.

La prochaine étape de ce travail consiste à étudier l'influence du diamètre de la chambre sur la taille des gouttelettes afin de développer le modèle pour pouvoir extrapoler le RMX<sup>®</sup> à des volumes plus importants.

# Chapitre V

## Polymérisation en miniémulsion





*« Quelle est la différence entre la théorie et la pratique ?  
La théorie, c'est quand on sait tout et que rien ne  
fonctionne. La pratique, c'est que tout fonctionne et que  
personne ne sait pourquoi.*

*Mais ici nous avons réuni théorie et pratique : rien ne  
fonctionne et personne ne sait pourquoi. »*

*Albert Einstein*

## Introduction

La polymérisation en miniémulsion a pris un grand intérêt ces dernières décennies en raison des avantages spécifiques apportés par ce procédé de polymérisation en milieu hétérogène. Plusieurs articles reportent les principales caractéristiques et avantages de ce procédé [El-Aasser *et al.*, 1997; Asua, 2002; Landfester, 2006] où le monomère est dispersé sous forme de gouttelettes suffisamment petites pour devenir les sites de nucléation des particules [Okubo, 2005]. La polymérisation en miniémulsion est particulièrement bien adaptée à la synthèse de particules organiques-inorganiques hybrides [Faucheu *et al.*, 2010], à l'encapsulation de différents matériaux [Landfester *et al.*, 2010] et à la fonctionnalisation de surface des particules [Takasu *et al.*, 2005].

L'émulsification d'un monomère sous forme de gouttelettes est l'étape clé de la polymérisation en miniémulsion [Abismail *et al.*, 1999]. Cependant, cette étape présente des limitations au niveau du contrôle de la taille et de la distribution en taille des gouttelettes. Ceci peut avoir des conséquences sur le contrôle de l'étape de polymérisation notamment pour les systèmes composites complexes (polymère-polymère ou polymère-phase minérale). Lors de l'étape de polymérisation, plusieurs auteurs se sont heurtés à une augmentation de la taille des particules comparée à la taille de l'émulsion de départ [Alduncin *et al.*, 1994; El-Jaby, 2010]. Cette augmentation en taille a été généralement attribuée aux phénomènes déstabilisants notamment à la coalescence et au mûrissement d'Ostwald qui s'accélèrent à plus forte température [Alduncin *et al.*, 1994].

Ce chapitre présente quelques tentatives préliminaires de contrôle de la polymérisation thermique in situ dans le RMX<sup>®</sup> et de la photopolymérisation en sortie du mélangeur.

Dans un premier temps, les paramètres de la polymérisation en miniémulsion ont été ajustés après le transfert de l'émulsion générée dans le RMX<sup>®</sup> vers un réacteur en verre classique agité et chauffé à la température de polymérisation. L'influence du procédé de polymérisation (quantité en amorceur, en tensioactif,...) sur les caractéristiques finales de la suspension

colloïdale (taille des particules, taux de conversion,...) a été étudiée dans le but de déterminer les conditions les plus favorables pour conserver l'identité de la gouttelette/particule. Après les polymérisations conduites dans un réacteur en verre, des essais ont été effectués in situ en utilisant le RMX<sup>®</sup> comme réacteur. Ceci rentre dans le cadre d'une intensification du procédé. La dernière partie se focalise essentiellement sur l'influence de la technique de polymérisation au travers de la photopolymérisation. Cette voie a été adoptée dans le but de limiter la coalescence et le mûrissement d'Ostwald, au moment où la polymérisation est conduite à température ambiante.

## I. Influence des caractéristiques du milieu réactionnel

Les émulsions élaborées dans le RMX<sup>®</sup> sont polymérisées dans les conditions expérimentales d'une polymérisation en miniémulsion : polymérisation radicalaire en milieu hétérogène (en phase aqueuse).

Nous nous intéressons dans cette partie à l'influence des paramètres de formulation sur la taille des particules et le taux de conversion. La **nature de l'amorceur** est l'un de ces paramètres. Il est connu qu'une polymérisation en miniémulsion peut être conduite avec un amorceur hydro- ou organosoluble [Asua, 2002] comme décrit dans le Chapitre I. Dans le cas d'un amorceur hydrosoluble, la polymérisation est amorcée dans la phase aqueuse avec le monomère présent en faible concentration. L'oligoradical devenu tensioactif s'adsorbe spontanément à la surface des gouttelettes de monomère afin d'y poursuivre la polymérisation. Dans le cas d'un amorceur organosoluble, sa localisation au sein même des gouttelettes induit la nucléation dans ces mini-réacteurs et la polymérisation débute donc sans étape supplémentaire.

D'autre part, l'influence de la **concentration en SDS** sur la taille des gouttelettes a été déjà présentée dans le Chapitre III. Nous présentons ici sa répercussion sur la taille finale des particules de polymère.

Nous avons aussi étudié l'effet du **taux de solide** en faisant varier la concentration en MMA. Cette dernière a été variée de 15, 30 et 50% en volume correspondant à des taux de solide de 14, 28 et 47% respectivement.

Les résultats de cette partie correspondent à des polymérisations conduites dans un réacteur en verre. Une fois l'émulsion générée, elle est transférée dans un ballon en verre agité à 200 rpm sous atmosphère inerte et chauffé à la température de polymérisation.

L'émulsion de départ correspond à l'émulsion générée dans les conditions de référence du

Tableau V.1.

<b>Formulation</b>	85% vol Eau
	15% vol MMA
	[SDS] = 4 g.L <sup>-1</sup> *
	[HD] = 4% wt/MMA
<b>Paramètres Procédé</b>	Nc = 500
	$\Delta P = 15$ bars
	Elément de Mélange (EM) :
	<ul style="list-style-type: none"> <li>• <math>d_{\text{trou}} = 0,5</math> mm</li> <li>• <math>L_{\text{trou}} = 2</math> mm</li> <li>• <math>n = 3</math></li> </ul>

**Tableau V.1 : Conditions de référence**

\* 4 g de SDS par Litre d'eau

## 1. Nature de l'amorceur

Les réactions de polymérisation ont été conduites à 80°C avec le peroxyde de lauroyle (LPO), amorceur organosoluble. Le Tableau V.2 indique que le LPO possède le meilleur temps de demi-vie : 1 heure à 80°C ce qui revient à imposer un temps total de réaction de 5 temps de demi-vie c'est-à-dire 5 heures.

Formule	Temps de demi-vie (en heures)					
	50°	60°	70°	80°	90°	100°
Peroxyde de benzoyle	-	45	13	3,7	1,2	0,4
Peroxyde de succinyle	-	19	7	2,5	1	0,4
Peroxyde d'acétyle	-	30	8	2,2	0,6	0,2
Peroxyde de propionyle	80	17	4,5	1,2	0,4	0,1
<b>Peroxyde de lauroyle</b>	<b>70</b>	<b>15</b>	<b>3,7</b>	<b>1</b>	<b>0,3</b>	<b>-</b>
Peroxyde de décanoyle	67	13	3,5	1	0,3	-
Peroxyde d'octanoyle	63	13	3,3	0,9	0,3	-

**Tableau V.2 : Temps de demi-vie de peroxydes organiques**

La concentration en LPO a été fixée à 1% en poids par rapport au monomère. Comme le LPO est soluble dans le MMA, son ajout a été effectué avant l'étape d'émulsification.

Le taux de conversion est déterminé par gravimétrie. Une masse donnée de la suspension colloïdale est prélevée et séchée à l'étuve sous vide à 60°C afin d'éliminer l'eau et le monomère résiduel. A la fin, l'extrait sec est pesé et le taux de conversion est donné comme suit :

$$\text{Taux de conversion (\%)} = \frac{m_{\text{extrait sec}}}{m_{\text{MMA}}} \times 100 \quad \text{Eq. V.1}$$

Où

$m_{\text{extrait sec}}$  Masse de l'extrait sec (g)

$m_{\text{MMA}}$  Masse de MMA dans l'échantillon prélevé avant séchage (g)

Du  $m_{\text{MMA}}$ , on soustrait aussi les masses du SDS et du co-stabilisant résiduels ainsi que la fraction du MMA soluble dans l'eau.

La Figure V.1 présente l'évolution de la taille du polymère et du taux de conversion en fonction du temps de polymérisation dans les conditions du Tableau V.1 en présence de 1% LPO.

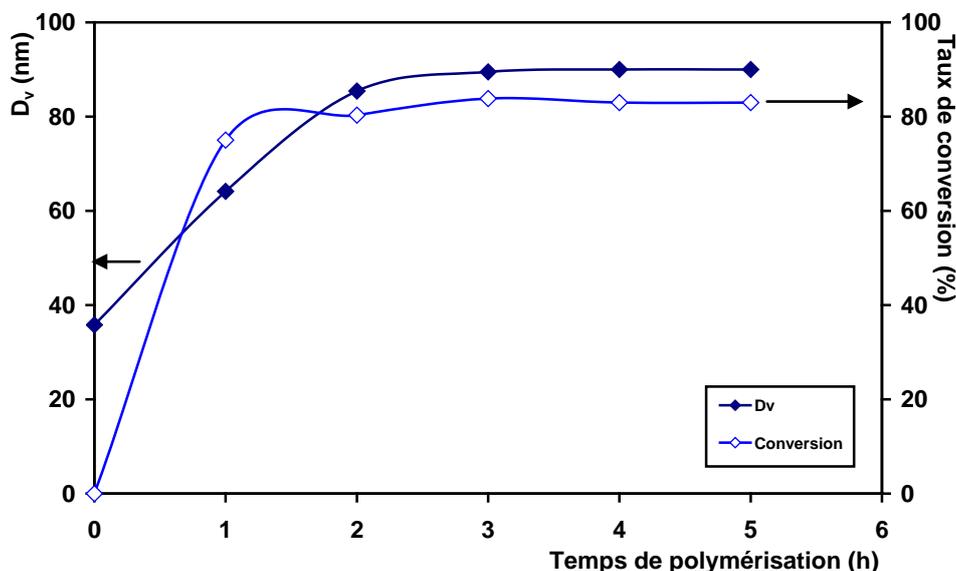


Figure V.1 : Evolution de la taille du polymère et du taux de conversion en fonction du temps de polymérisation

Les résultats montrent que  $D_v$  augmente au cours de la polymérisation et atteint un palier au bout de deux heures. La taille finale obtenue dans ces conditions est de 90 nm, 2,5 fois plus importante que la taille de l'émulsion de départ qui vaut 35 nm.

Le taux de conversion suit aussi la même évolution. Un taux de conversion maximal de 84% est atteint après 3 heures de réaction.

L'augmentation de la taille du polymère au cours de la polymérisation en miniémulsion a été déjà décrite dans la littérature. El Jaby a effectué la polymérisation en miniémulsion du MMA/BA en présence de dodécylbenzène sulfonate de sodium (SDBS), du Disponil A 3065 comme tensioactifs et de l'hexadécane, l'acrylate d'octadécyle (ODA) comme co-stabilisants avec le LPO comme amorceur [El-Jaby, 2010]. Les émulsions de départ ont été générées par un système rotor-stator à différentes vitesses d'agitation pour donner des gouttes de taille moyenne 300 et 400 nm. La taille du polymère correspondant à l'émulsion à 300 nm est de 385 nm, celle de l'émulsion à 400 nm est de 750 nm. Cette augmentation en taille a été attribuée à une coalescence ou un mûrissement d'Ostwald. Cette interprétation a été déjà proposée en 1994 par Alduncin et al. lors de la polymérisation en miniémulsion du styrène [Alduncin *et al.*, 1994].

Suite à ces constatations et en se référant aux résultats du Chapitre III, nous pouvons conclure que dans notre cas, cette augmentation de taille est une conséquence du mûrissement d'Ostwald. La Figure V.2 illustre la déstabilisation de l'émulsion générée dans les conditions de référence du Tableau V.1 à 80°C sans ajout de LPO. Les résultats sont compatibles avec une déstabilisation par mûrissement où la vitesse  $\omega_m$  est d'environ  $18 \text{ nm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ .

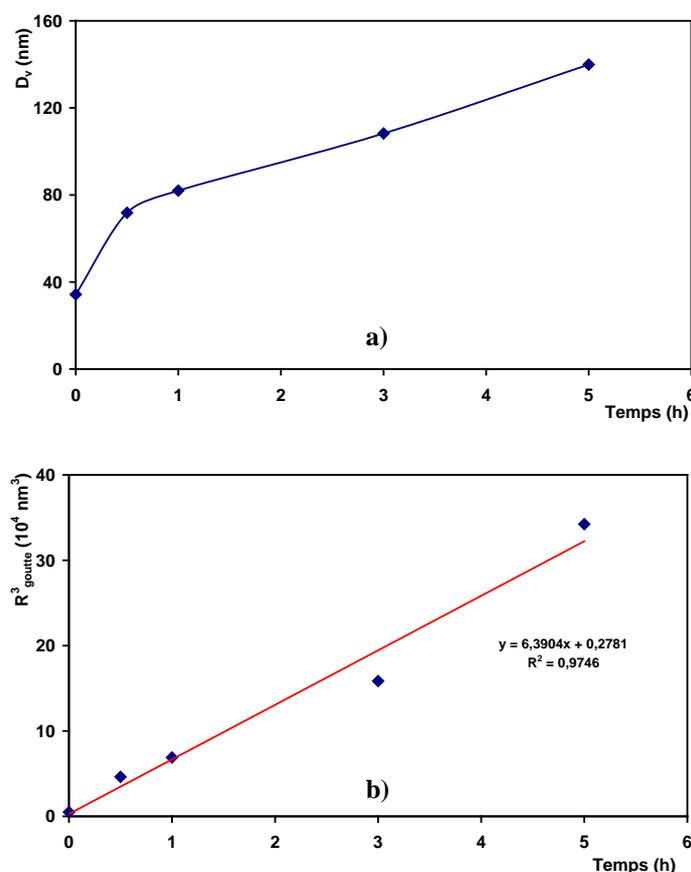


Figure V.2 : Déstabilisation de l'émulsion de référence à 80°C a) Evolution de  $D_v$  dans le temps, b) Mise en évidence du mûrissement d'Ostwald

Concernant le taux de conversion, et comme évoqué précédemment, le taux de conversion maximal obtenu dans ces conditions expérimentales est de 84%. Ceci reste faible en comparaison avec la littérature. Hecht et al. ont montré que la polymérisation en miniémulsion du styrène conduit à des taux de conversion de 99% [Hecht *et al.*, 2011]. Cependant, El Jaby a été confronté au même problème : des taux de conversion de 64 et 83% ont été obtenus dans les conditions de polymérisations décrites précédemment [El-Jaby, 2010]. Une des explications possibles correspond à une décomposition rapide de l'amorceur générant un grand nombre de radicaux au sein de la gouttelette et favorisant ainsi les réactions de terminaison au détriment de la propagation. Après la décomposition de l'amorceur, ce dernier forme des oligoradicaux dont la probabilité de rencontre n'est pas négligeable. Plus la concentration en amorceur augmente, plus le taux de conversion diminue. Une polymérisation effectuée dans les conditions de référence mais avec 2% en LPO donne un taux de conversion maximal d'environ 60% ce qui confirme l'hypothèse évoquée ci-dessus. Une estimation du nombre de radicaux par particule est aussi un moyen de confirmer cette hypothèse.

Le nombre de molécules de LPO par particule,  $n_{LPO}$  est tel que :

$$n_{LPO} = \frac{n_{mol,LPO} \times N_A}{N_p} \quad \text{Eq. V.2}$$

Où

$n_{mol,LPO}$  Nombre de moles de LPO (mol)

$N_A$  Nombre d'Avogadro =  $6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$

$N_p$  Nombre de particules

Le nombre de particules est défini comme suit [Kermabon-Avon *et al.*, 2009] :

$$N_p = \frac{6 \tau}{\pi \rho_p D^3} \quad \text{Eq. V.3}$$

Où

$\tau$  Taux de solide de la suspension

$\rho_p$  Masse volumique du polymère ( $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$ )

$D$  Taille du polymère (m)

$$\tau(\%) = \frac{m_{\text{extrait sec}}}{m_{\text{latex}}} \quad \text{Eq. V.4}$$

Avec  $m_{\text{latex}}$  est la masse de l'échantillon prélevé pour séchage [Kermabon-Avon *et al.*, 2009].

Le nombre de molécules de LPO varie dans nos conditions expérimentales de 200 à 500

molécules par particules. Sachant que le facteur d'efficacité du LPO est de 0,6 [Alduncin *et al.*, 1994], le nombre de radicaux par particule varie entre 240 et 600.

Finalement, au vue des résultats de la Figure V.1, nous avons choisi de limiter le temps de la réaction de polymérisation à 3h au lieu de 5h puisque le maximum de conversion est atteint au bout d'environ 3h.

Nous avons par la suite essayé de comparer ces expériences à celles réalisées avec d'autres concentrations en SDS : 1, 2 et 6 g.L<sup>-1</sup> en gardant la même concentration en LPO (1% en poids par rapport au MMA).

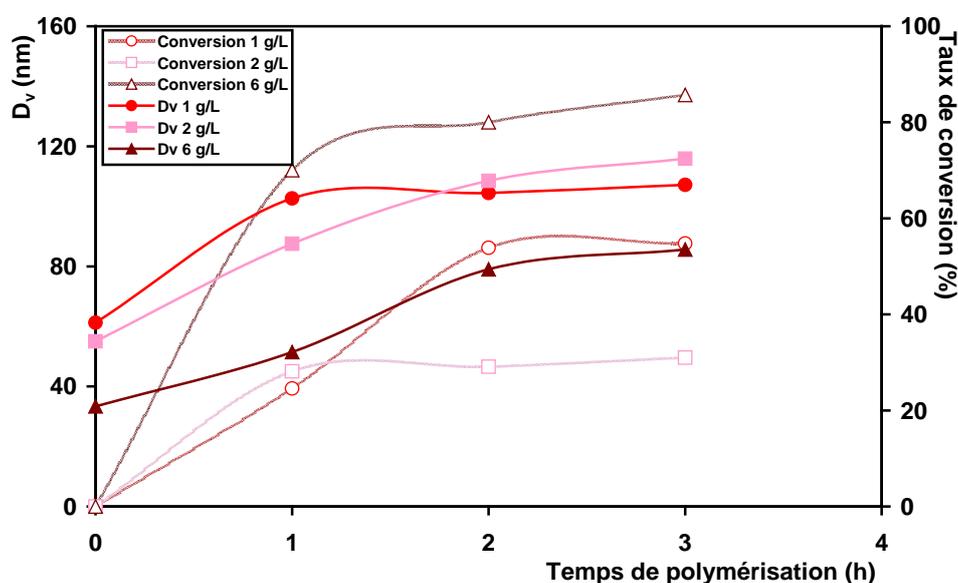


Figure V.3 : Evolution du  $D_v$  et du taux de conversion en fonction du temps de polymérisation pour différentes concentrations en SDS

On retrouve les conclusions de la Figure V.1 : quelle que soit la concentration en SDS,  $D_v$  augmente au cours du temps et atteint un palier au bout d'environ deux heures. De même pour le taux de conversion ce qui justifie le choix de se limiter à 3 heures de réaction. Cependant, les taux de conversion obtenus avec 1 et 2 g.L<sup>-1</sup> et qui valent 55 et 31% respectivement sont très faibles en comparaison de ceux obtenus à 4 et 6 g.L<sup>-1</sup> (84 et 86%). Nous pouvons supposer dans ce cas l'existence de phénomènes de sortie de radicaux avec terminaison dans la phase aqueuse ou de couplages entre radicaux adsorbés en surface lors de la coalescence de gouttes. Bien que la solubilité du LPO dans l'eau soit très faible ( $\approx 2 \times 10^{-9}$  g/100g H<sub>2</sub>O), il est possible qu'une fraction diffuse dans la phase aqueuse après décomposition [Alduncin *et al.*, 1994]. Ces hypothèses sont d'autant plus probables lorsque les gouttelettes ne sont pas assez stabilisées, ce qui est le cas des émulsions à 1 et 2 g.L<sup>-1</sup>.

Au vu de ces résultats, il serait intéressant d'utiliser un amorceur dont le temps de demi-vie à 80°C est plus important afin de favoriser la propagation et non pas la terminaison. On peut proposer le peroxyde de benzoyle qui a un temps de demi-vie de 3,7h à 80°C (selon le Tableau V.1). On peut également proposer de garder le LPO mais de conduire les réactions à une température plus faible que 80°C afin d'augmenter le temps de demi-vie de l'amorceur : une température de 70°C, par exemple, correspond à un temps de demi-vie de 3,7h.

Par la suite, nous avons substitué le LPO par d'autres amorceurs : l'AIBN qui est aussi un amorceur organosoluble et le persulfate de potassium KPS, amorceur hydrosoluble. La concentration de chacun de ces amorceurs a été fixée à 1% en poids par rapport au MMA. Cependant, les expériences avec l'AIBN ont été conduites dans les mêmes conditions que le LPO c'est-à-dire à 80°C et pendant 3 heures de réaction. Son ajout a été effectué avant l'étape d'émulsification. Par contre, le KPS a été ajouté après l'étape d'émulsification et les réactions ont été effectuées à 60°C pendant 3 heures.

Nous rappelons les caractéristiques de ces amorceurs dans le Tableau V.3.

Paramètre/Amorceur	LPO	AIBN	KPS
Solubilité (g/100g H <sub>2</sub> O) à 20°C	2×10 <sup>-9</sup> [Alduncin <i>et al.</i> , 1994]	0,04 [Alduncin <i>et al.</i> , 1994]	5,29
Constante de dissociation k <sub>d</sub> (s <sup>-1</sup> )	3,11×10 <sup>-5</sup> (à 80°C) [Guillet <i>et al.</i> , 1969]	9,25×10 <sup>-5</sup> (à 75°C) [Alduncin <i>et al.</i> , 1994]	-

Tableau V.3 : Solubilité dans l'eau et constante de dissociation du LPO, AIBN et KPS

En partant toujours des conditions du Tableau V.1, on trouve les résultats de la Figure V.4.

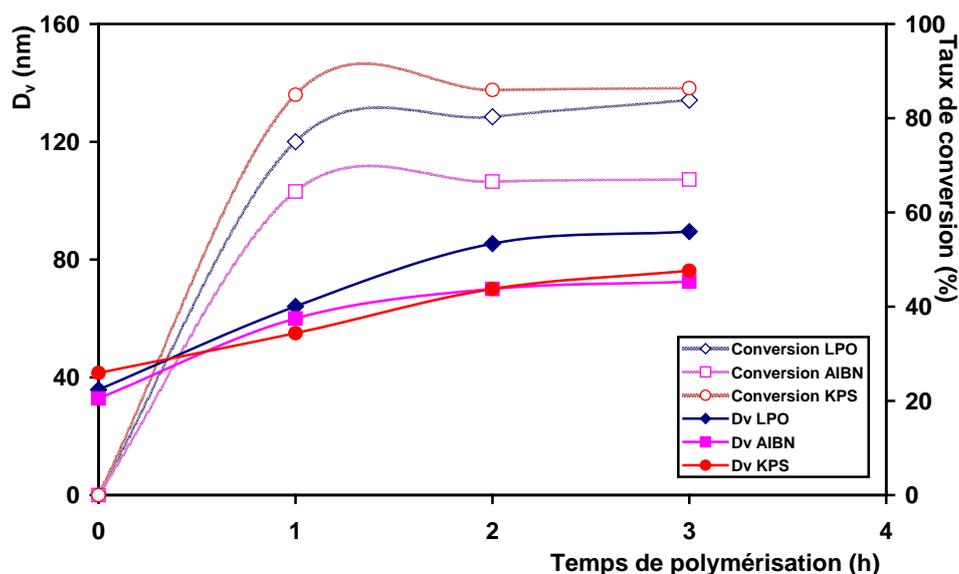


Figure V.4 : Evolution du  $D_v$  et du taux de conversion pour différents amorceurs

Cette figure montre qu'en partant de la même taille d'émulsion, les tailles de polymère obtenues pour les trois amorceurs suivent la même évolution et aboutissent à peu près à la même taille finale : une différence de 10 nm entre  $D_v$  obtenue avec le LPO et celles obtenues avec l'AIBN et le KPS n'est pas significative et peut être intégrée dans la variabilité de l'appareil de mesure. Nous pouvons conclure que, pour une quantité donnée en amorceur, la nature de ce dernier n'affecte pas la taille du polymère.

En ce qui concerne le taux de conversion, Le LPO et le KPS (85%) conduisent au même résultat alors que le taux de conversion avec l'AIBN ne dépasse pas 70%. En effet, le Tableau V.3 montre d'une part que la solubilité de l'AIBN dans l'eau n'est pas négligeable. D'autre part, sa constante de dissociation est environ trois fois plus importante que celle du LPO. Ceci montre que d'une part, la décomposition peut avoir lieu dans la phase continue et d'autre part, la probabilité de désorption d'un radical n'est pas négligeable au cas où sa décomposition a lieu au sein de la gouttelette. Ceci pourrait expliquer le faible taux de conversion obtenu avec cet amorceur.

Par ailleurs, on s'attendait à ce que le taux de conversion obtenu avec le KPS soit plus important que celui obtenu avec le LPO. La décomposition du KPS a lieu dans la phase aqueuse, par la suite, la polymérisation commence au moment où un radical diffuse dans une gouttelette. Ceci dit que la concentration en radicaux au sein d'une gouttelette est plus faible que celle dans le cas du LPO. Ainsi les réactions de propagation sont bien favorisées au détriment de la terminaison.

Enfin, les masses molaires obtenues pour les différentes polymérisations réalisées varient entre  $10^4$  et  $10^6$  g.mol<sup>-1</sup> selon les conditions opératoires. Ces valeurs sont en accord avec la littérature [Tiarks *et al.*, 2001].

L'obtention de masses molaires élevées est en contradiction avec les faibles taux de conversion dus à une concentration trop élevée en radicaux. On peut ici invoquer l'effet Trommsdorff, appelé aussi effet de gel [Tulig *et al.*, 1982]. Cet effet a été beaucoup étudié, particulièrement dans le cas de la polymérisation du méthacrylate de méthyle. Selon Trommsdorff, cela est dû à une diminution de la vitesse de terminaison. Au fur et à mesure que le monomère est converti en chaînes polymère, le milieu devient de plus en plus visqueux. Ainsi, les radicaux de grande taille diffusent moins que les radicaux de petite taille, ce qui défavorise la terminaison par rapport à la propagation. La première faisant intervenir la concentration en radicaux plus que la deuxième comme le confirme les vitesses correspondant à ces deux réactions (Eqs. V.5 et V.6).

$$\text{Vitesse de propagation : } v_p = k_p [\text{RM}_n^\cdot] [\text{M}] \quad \text{Eq. V.5}$$

$$\text{Vitesse de terminaison : } v_t = 2 k_t [\text{RM}_n^\cdot]^2 \quad \text{Eq. V.6}$$

Où

$k_p, k_t$      Constante de propagation et de terminaison (s<sup>-1</sup>)

$[\text{RM}_n^\cdot]$     Concentration en oligoradical (mol.L<sup>-1</sup>)

$[\text{M}]$         Concentration du monomère dans une particule (mol.L<sup>-1</sup>)

La rencontre entre deux radicaux polymères est donc plus difficile. La propagation étant accélérée, la réaction globale s'accélère. La consommation en monomère est plus grande et les masses molaires augmentent également. Après ce pic de vitesse de polymérisation, le milieu devenu encore plus visqueux contraire la diffusion du monomère qui demeure alors non polymérisé dans la particule.

## 2. Polymérisation à des taux de solide importants

L'élaboration de latex avec des taux de solides importants (> 40% en masse) est intéressante d'un point de vue industriel. Cependant l'utilisation des taux de solide importants affecte la stabilité des latex. Cette stabilité devient plus difficile à contrôler car la probabilité d'interaction particule-particule est renforcée. Ces interactions peuvent engendrer une agglomération des particules si ces dernières ne sont pas bien stabilisées [El-Jaby, 2010].

Afin d'évaluer l'influence du taux de solide, nous avons synthétisé des latex avec des taux de solides de 14, 28 et 47% (correspondant à des fractions volumiques de phase dispersée de 15, 30 et 50% respectivement). Les expériences correspondant à 15% en MMA ont été présentées précédemment. Nous nous en servons ici pour comparaison.

Les résultats sont illustrés dans la Figure V.5 pour un rapport massique  $\frac{[SDS]}{[MMA]} = 2,4\%$  afin de pouvoir comparer les résultats des différents taux de solide entre eux.

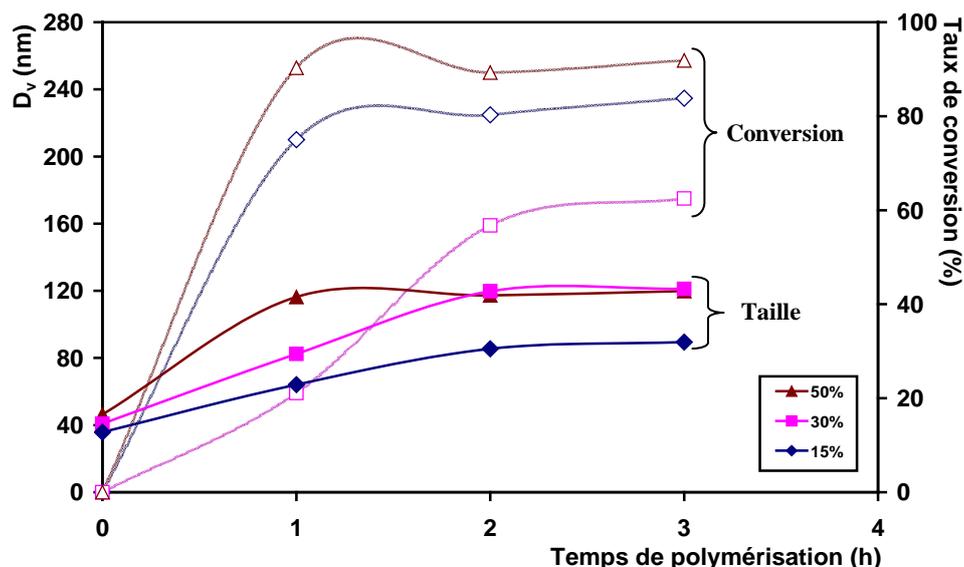


Figure V.5 : Comparaison de l'évolution de  $D_v$  et du taux de conversion pour différentes fractions en

$$\text{MMA pour } \frac{[SDS]}{[MMA]} = 2,4\%$$

Les résultats montrent que les fractions 30 et 50% donnent les mêmes tendances que celles obtenues pour 15% MMA. La taille des particules de polymère augmente en fonction du temps de polymérisation et atteint une limite après une à deux heures de polymérisation.

La taille finale pour 15% est plus faible que celles correspondant à 30 et 50% MMA. Par contre les tailles générées avec ces deux dernières fractions sont identiques. Ceci montre qu'il n'y a pas une influence significative du taux de solide sur la taille finale des particules au-delà de 30% en MMA. Toutefois, on conclut à la possibilité de générer des particules de polymère en miniémulsion entre 50 – 500 nm même à des taux de solides importants. Ces observations peuvent s'expliquer par une bonne stabilisation du polymère par le tensioactif. Les taux de recouvrement des particules par le tensioactif sont de 80% pour 15% MMA et d'environ 90% pour les deux autres fractions.

Concernant le taux de conversion, les mêmes tendances sont aussi observées. Le taux de conversion augmente et atteint un palier au bout d'une à deux heures. On constate que des

taux de conversion de 90% sont atteints avec 50% MMA, valeur supérieure à celle obtenue pour 15 et 30% en MMA.

Ceci peut conduire à l'explication suivante : comme la concentration en SDS augmente avec la fraction en MMA afin de maintenir un rapport  $\frac{[SDS]}{[MMA]}$  constant, nous pouvons supposer que la concentration en tensioactif dans la phase continue, à l'issue de l'étape d'émulsification, est supérieure à la CMC. Ainsi, à la nucléation dans les gouttelettes s'ajoute une nucléation micellaire, ce qui tend à augmenter le nombre de particules et par la suite le taux de conversion.

Afin de vérifier cette hypothèse, nous avons comparé le nombre de particules  $N_p$  à celui des gouttelettes  $N_g$ . Cette comparaison permet de distinguer les mécanismes de nucléation :

- Si le mécanisme de nucléation correspond à une nucléation dans les gouttelettes, alors le rapport  $\frac{N_p}{N_g}$  est proche de 1 signifiant la transformation de chaque gouttelette en particule.
- Une valeur inférieure à 1 peut s'expliquer par une nucléation incomplète dans les gouttelettes ou par une coalescence.
- Une valeur supérieure à 1 indique la présence d'une nucléation secondaire micellaire au moment où les gouttelettes alimentent les micelles en monomère. Dans le cas d'une nucléation micellaire prédominante, ce rapport peut s'élever jusqu'à des valeurs de l'ordre de 1000 [Reimers *et al.*, 1997].

Le nombre de particules  $N_p$  est donné par l'Eq. V.3. Le nombre de gouttelettes,  $N_g$ , est calculé comme suit :

$$N_g = \frac{V_{MMA}}{V_{goutte}} \quad \text{Eq. V.7}$$

Où

$V_{MMA}$  Volume de la phase dispersée

$V_{goutte}$  Volume d'une gouttelette

$$\text{Avec} \quad V_{goutte} = \frac{4}{3} \pi R_{goutte}^3 \quad \text{Eq. V.8}$$

Les Tableaux V.4, V.5 et V.6 représentent les valeurs de  $N_g$ ,  $N_p$  ainsi que  $\frac{N_p}{N_g}$  pour les différents rapports  $\frac{[SDS]}{[MMA]}$  (de 0,6 à 3,6%) et après 3h de polymérisation.

[SDS]/[MMA] (%)	15% MMA				
	$D_{v,goutte}$	$D_{v,particule}$	$N_g$ ( $\times 10^{16}$ )	$N_p$ ( $\times 10^{16}$ )	$\frac{N_p}{N_g}$
<b>0,6</b>	61	107	4,5	9,2	<b>2,0</b>
<b>1,2</b>	55	116	6,2	4,1	<b>0,7</b>
<b>2,4</b>	36	89	22	24	<b>1,1</b>
<b>3,6</b>	33	86	28	28	<b>1,0</b>

Tableau V.4 : Nombre de gouttelettes ( $N_g$ ) et de particules ( $N_p$ ) pour 15% MMA

[SDS]/[MMA] (%)	30% MMA				
	$D_{v,goutte}$	$D_{v,particule}$	$N_g$ ( $\times 10^{16}$ )	$N_p$ ( $\times 10^{16}$ )	$\frac{N_p}{N_g}$
<b>0,6</b>	88	182	3,1	6,4	<b>2,1</b>
<b>1,2</b>	58	156	11	8,8	<b>0,8</b>
<b>2,4</b>	41	121	30	15	<b>0,5</b>
<b>3,6</b>	36	86	44	63	<b>1,4</b>

Tableau V.5 : Nombre de gouttelettes ( $N_g$ ) et de particules ( $N_p$ ) pour 30% MMA

[SDS]/[MMA] (%)	50% MMA				
	$D_{v,goutte}$	$D_{v,particule}$	$N_g$ ( $\times 10^{16}$ )	$N_p$ ( $\times 10^{16}$ )	$\frac{N_p}{N_g}$
<b>0,6</b>	144	263	1,2	3,7	<b>3,2</b>
<b>1,2</b>	66	165	12	15	<b>1,2</b>
<b>2,4</b>	46	120	35	40	<b>1,1</b>
<b>3,6</b>	41	102	51	64	<b>1,3</b>

Tableau V.6 : Nombre de gouttelettes ( $N_g$ ) et de particules ( $N_p$ ) pour 50% MMA

Les valeurs du Tableau V.6 montrent que  $\frac{N_p}{N_g}$  est supérieur à 1 et ceci quelque soit le rapport

$\frac{[SDS]}{[MMA]}$ . Ces résultats confirment l'hypothèse d'une nucléation micellaire et expliquent les

taux de conversion élevés obtenus pour une fraction en monomère de 50%.

Des valeurs proches de 1 sont obtenues dans le Tableau V.4 pour des rapports

$\frac{[\text{SDS}]}{[\text{MMA}]} \geq 2,4\%$ , ceci signifie que ces conditions expérimentales sont les conditions optimales d'une polymérisation en miniémulsion.

La valeur de 2 présentée dans le même tableau et correspondant à un rapport  $\frac{[\text{SDS}]}{[\text{MMA}]} = 0,6\%$  ne reflète pas une nucléation micellaire puisque la concentration en SDS est inférieure à la CMC. Ceci peut s'expliquer par une nucléation homogène.

Hecht et al. ont étudié l'influence de la concentration en SDS pour la polymérisation en miniémulsion du MMA dans le but de définir les concentrations optimales permettant d'éviter la coalescence ainsi que la nucléation micellaire [Hecht *et al.*, 2011]. Ils se sont basés sur la détermination de l'aire occupée par une molécule de tensioactif à la surface d'une particule. Cette aire, notée  $A_{\text{surf}}$ , est définie comme suit :

$$A_{\text{surf}} = \frac{6 \varphi M_{\text{SDS}}}{D \rho_{\text{PMMA}} C_{\text{SDS}} N_A k} \quad \text{Eq. V.9}$$

Où

$\varphi$  Fraction volumique de la phase dispersée

$M_{\text{SDS}}$  Masse molaire du SDS ( $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ )

$\rho_{\text{PMMA}}$  Masse volumique du PMMA ( $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$ )

$C_{\text{SDS}}$  Concentration en SDS donnée en % masse par rapport à la masse totale

$D$  Diamètre de la particule (m)

$N_A$  Nombre d'Avogadro ( $= 6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ )

$k$  Facteur correctif ( $= 0,8$ ) [Bechthold, 2000]

La limite maximale  $A_{\text{surf,max}}$  correspond à une concentration en tensioactif insuffisante pour empêcher la coalescence des gouttes. L'aire occupée par une molécule de SDS dans le cas d'un recouvrement total d'une particule,  $A_{\text{surf,min}}$  a été estimée dans le cas d'une particule de polystyrène de taille 60 nm à environ  $0,5 \text{ nm}^2$  [Piirma *et al.*, 1980; Nodehi *et al.*, 2007; Hecht *et al.*, 2011]. Cette valeur correspond à la CMC et doit être atteinte avant que la nucléation micellaire commence à avoir lieu. Ainsi, la concentration en SDS doit être adaptée pour avoir un  $A_{\text{surf,min}} \leq A_{\text{surf}} \leq A_{\text{surf,max}}$  correspondant au domaine d'une polymérisation en miniémulsion (Figure V.6).

Les limites des différents domaines ont été déterminées expérimentalement par les mêmes

auteurs [Hecht *et al.*, 2011]. Les trois domaines de la Figure V.6 correspondent à :

- Concentration en SDS faible, donc coalescence (1).
- Domaine de polymérisation en miniémulsion (2).
- Concentration en SDS élevée conduisant à une nucléation micellaire et donc une polymérisation en émulsion (3).

En se basant sur l'Eq. V.9, nous avons déterminé les  $A_{\text{surf}}$  correspondant à nos conditions expérimentales. Par la suite, nous avons placé les points expérimentaux afin de déterminer le ou les domaines correspondants à nos expériences. Les résultats sont illustrés sur la Figure V.6.

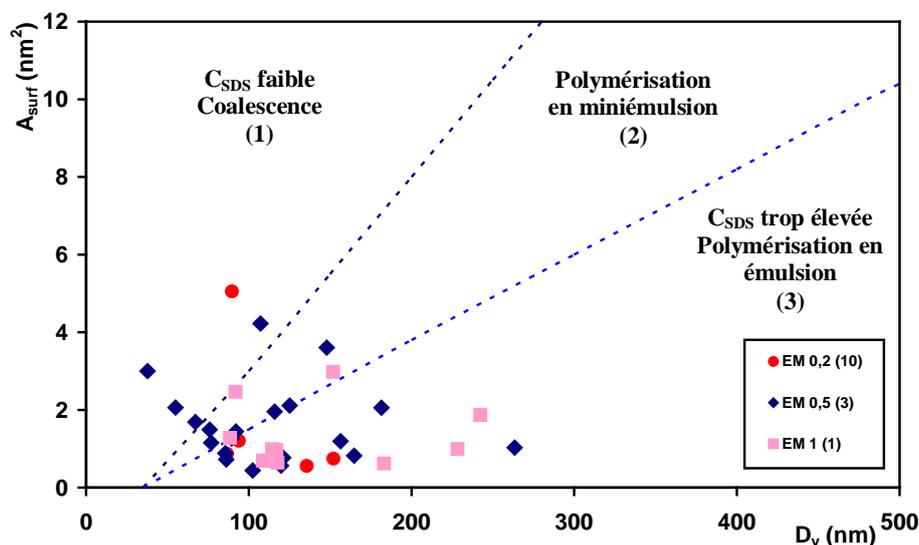


Figure V.6 : Aire occupée par une molécule de tensioactif à la surface d'une particule

Rappel : EM 0,5 (3) : Élément de mélange avec  $n = 3$  et  $d_{\text{trou}} = 0,5$  mm

Ces résultats montrent que nos points expérimentaux se répartissent sur les trois domaines, selon les conditions expérimentales. Les points de la zone (1) correspondent à des expériences effectuées à faible concentration en SDS (de 1 à 2  $\text{g.L}^{-1}$ ). Les points de la zone (3) correspondent aux expériences réalisées à forte concentration en SDS et aussi aux essais effectués à 50% en MMA. Ceci confirme les conclusions trouvées précédemment.

Les points de la zone (2) du domaine de la polymérisation en miniémulsion correspondent aux conditions optimales permettant d'assurer une nucléation dans les gouttelettes. Ces points sont ceux donnés dans le Tableau V.4 pour des  $[\text{SDS}] = 2, 4$  et  $6 \text{ g.L}^{-1}$ . Ces résultats sont en accord avec les conclusions précédentes.

## II. RMX<sup>®</sup> comme réacteur de polymérisation

A ce stade de l'étude, le RMX<sup>®</sup> a été utilisé pour disperser un monomère dans l'eau. L'émulsion a été ensuite transférée dans un réacteur en verre où la polymérisation a eu lieu. Dans cette partie, nous présentons une étude préliminaire sur la possibilité d'utiliser le RMX<sup>®</sup> en tant que réacteur de polymérisation. En effet, ce dernier est muni de colliers chauffants permettant de réguler la température dans les chambres de mélange.

La procédure de polymérisation est la suivante :

- Maintien de l'émulsion dans l'une des deux chambres à l'issue de l'étape d'émulsification.
- Réglage de la température à la température de polymérisation.
- Polymérisation sous agitation modérée (séries de 10 cycles toutes les 30 minutes jusqu'à la fin de la polymérisation).

L'expérience a montré que le fait de faire des cycles tout au long de la polymérisation conduit facilement à un bouchage au niveau des trous de l'élément de mélange. Ceci peut s'expliquer par l'existence de points chauds dans les trous où la température mesurée (85 à 90°C) est supérieure à la température de consigne (de 80°C dans ce cas). Ainsi des passages successifs à travers les trous tendent à conférer aux particules en cours de polymérisation un état collant propice au bouchage de l'élément de mélange après quelques passages.

Ainsi, nous avons choisi d'effectuer des séries limitées de cycles durant la polymérisation afin de réduire cet auto échauffement du polymère d'une part et d'autre part de redisperser les gouttelettes ayant subi une déstabilisation par coalescence ou par mûrissement avant d'être polymérisées.

Les expériences réalisées dans le RMX<sup>®</sup> ont été effectuées en partant des conditions de référence du Tableau V.1 et en faisant varier uniquement la concentration en SDS de 2 à 6 g.L<sup>-1</sup>. L'amorceur utilisé est le LPO, sa concentration a été fixée à 1% en masse par rapport au monomère.

La Figure V.7 montre l'évolution de la taille du polymère et du taux de conversion en fonction du temps pour différentes concentrations en SDS.

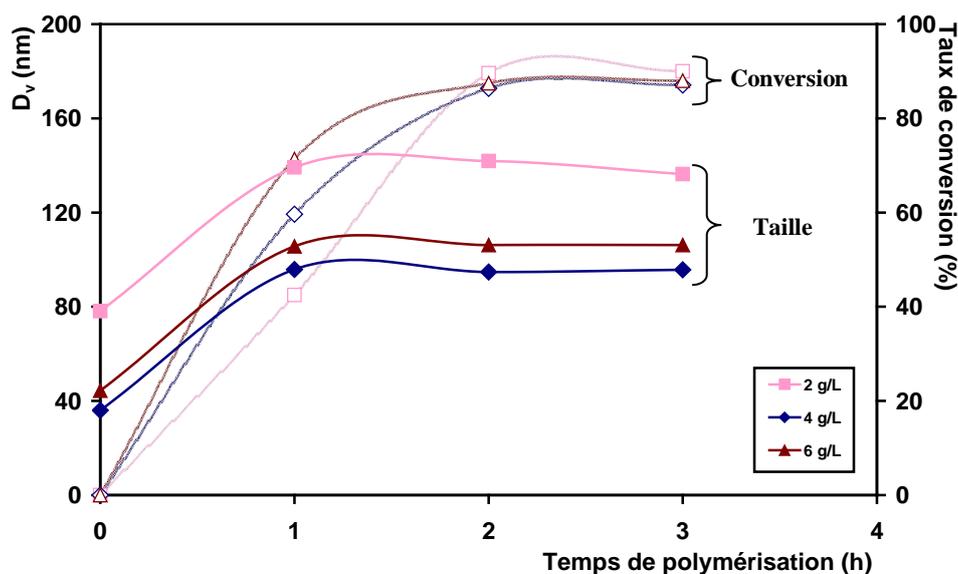


Figure V.7 : Evolution de la taille des particules et du taux de conversion au cours de la polymérisation dans le RMX<sup>®</sup> pour différentes concentration en SDS

Les résultats de la Figure V.7 montrent que quelle que soit la concentration en SDS, la taille augmente au cours du temps et atteint un palier au bout de 2h. Le taux de conversion suit aussi la même évolution : un taux de conversion maximal de 90% est obtenu après 3h de réaction. Ces tendances ont été déjà observées dans le paragraphe I.

Les résultats obtenus in situ sont par la suite comparés à ceux obtenus pour une polymérisation hors RMX<sup>®</sup> décrite dans le paragraphe I et dans les conditions de référence du Tableau V.1 (Figure V.8).

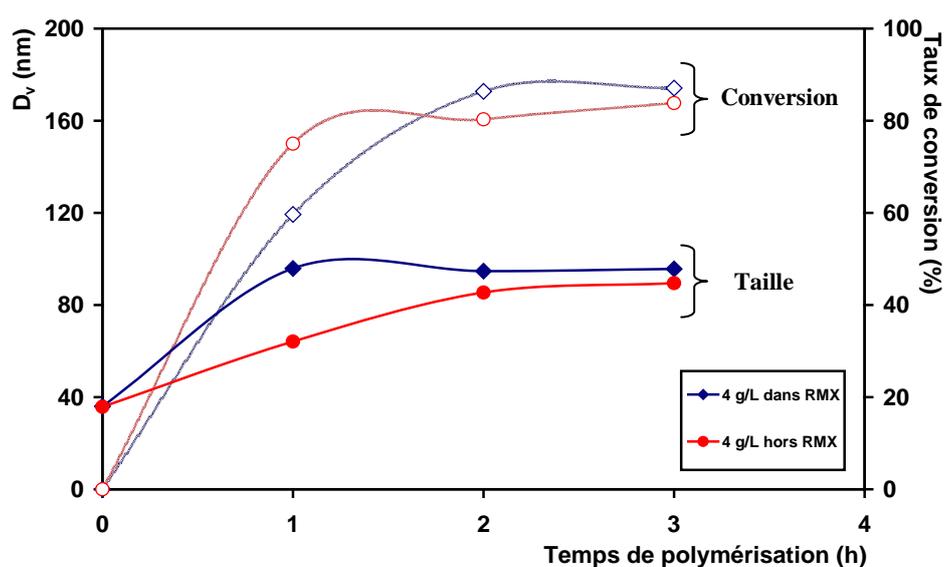


Figure V.8 : Evolution de la taille des particules et du taux de conversion en fonction du temps de polymérisation : Comparaison entre polymérisation in situ et hors RMX<sup>®</sup>

La Figure V.8 met en évidence que les résultats de la polymérisation sont indépendants du réacteur. Pour une composition donnée, on retrouve quasiment la même évolution de taille et du taux de conversion au cours du temps.

Cependant, l'augmentation en taille (dans les premiers stades de polymérisation) dans le RMX<sup>®</sup> est un peu plus marquée. Ceci peut s'expliquer par le fait que les polymérisations réalisées hors RMX<sup>®</sup> ont été effectuées sous une agitation qui limite les phénomènes de déstabilisation alors que l'agitation dans le RMX<sup>®</sup> par série de cycles n'est pas tout à fait suffisante pour limiter cette augmentation.

A ce stade de l'étude, cette partie ne représente qu'une introduction à une amélioration du procédé. Les quelques expériences réalisées ont permis de prouver la possibilité de polymériser in situ. Les premiers résultats obtenus sont prometteurs, par contre, une étude plus approfondie est nécessaire afin d'optimiser le fonctionnement du réacteur surtout en terme de procédure de polymérisation.

D'autre part, le temps d'une expérience conduite dans le RMX<sup>®</sup> (temps d'émulsification + polymérisation) est d'environ 4 heures. Ceci signifie que le nombre des expériences pouvant être réalisées est assez réduit.

Nous pouvons proposer de réduire le temps d'une manipulation en changeant d'amorceur c'est-à-dire utiliser des amorceurs ayant des temps de demi-vie plus faible que le LPO et qui se décomposent à plus faible température afin de limiter d'une part l'augmentation en taille du polymère au cours de la polymérisation dû à l'accélération du mûrissement d'Ostwald et éventuellement de la coalescence, et d'autre part, de mieux contrôler la polymérisation in situ en terme d'auto échauffement du au passage du polymère à travers les trous.

Bien que cette conclusion semble être contradictoire avec celle évoquée dans le paragraphe I et qui propose d'augmenter le temps de demi-vie de l'amorceur afin de favoriser la propagation, rien n'empêche de proposer l'utilisation d'un amorceur qui se décompose plus rapidement à plus faible température. Cependant, dans ce cas, il serait plus intéressant d'utiliser des quantités inférieures à 1% afin de générer moins de radicaux et de limiter les réactions de terminaison.

### III. Photopolymérisation

Nous avons déterminé dans le paragraphe I les conditions de formulation optimales permettant de conserver le nombre de particules,  $\frac{N_p}{N_g} = 1$  (Tableau V.4, V.5 et V.6).

Cependant, nous sommes encore confrontés au problème d'augmentation de la taille au cours de la polymérisation.

Nous avons cherché donc une voie alternative permettant de conduire les réactions de polymérisation à température ambiante afin de limiter les phénomènes déstabilisants qui s'accroissent en augmentant la température du milieu réactionnel. D'où l'idée de procéder par photopolymérisation.

L'amorceur utilisé est le 1-hydroxycyclohexyl phenyl cétone (HCPK) se décomposant sous une longueur d'onde de 300 nm. Sa concentration a été fixée à 2,5% en masse par rapport au monomère.

Nous avons étudié l'influence de la concentration en SDS et de la perte de charge  $\Delta P$  sur le polymère obtenu en partant des conditions de référence du Tableau V.1.

La polymérisation se déroule comme suit :

- Une fois l'émulsification dans le RMX<sup>®</sup> achevée, l'émulsion est poussée dans un tube transparent de faible diamètre (2 mm) connecté en sortie du réacteur (Figure V.9).
- Le tube est ensuite exposé à la lumière UV pendant 20 min et des prélèvements sont effectués toutes les 5 min afin de caractériser le polymère (taille et taux de conversion).



**Figure V.9 : Montage de photopolymérisation**

La Figure V.10 illustre les résultats obtenus pour différentes concentrations en tensioactifs en partant des conditions du Tableau V.1 et en faisant varier cette concentration de 2 à 6 g.L<sup>-1</sup>.

La Figure V.11 présente l'influence de  $\Delta P$  à  $[\text{SDS}] = 4 \text{ g.L}^{-1}$ .

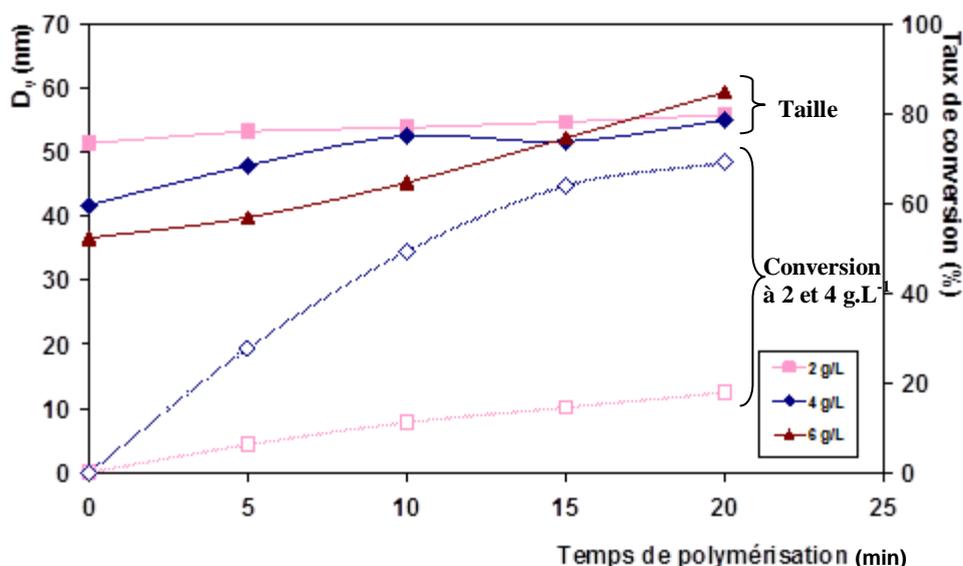


Figure V.10 : Evolution de la taille des particules et du taux de conversion en fonction du temps de polymérisation pour différentes concentrations en SDS

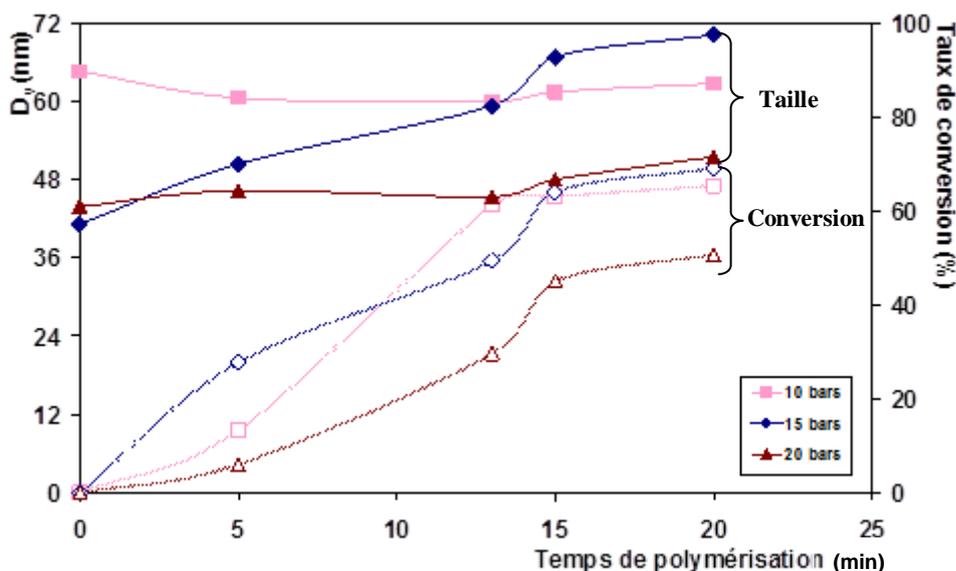


Figure V.11 : Evolution de la taille des particules et du taux de conversion en fonction du temps de polymérisation pour différentes pertes de charge

Ces deux figures montrent que quelles que soient les conditions expérimentales, la taille du polymère à la fin de polymérisation est assez proche de la taille de l'émulsion. Même pour la concentration de  $4 \text{ g.L}^{-1}$ , l'augmentation en taille n'est pas significative comparée aux résultats présentés précédemment. Les particules sont bien stabilisées contre la coalescence et le mûrissement d'Ostwald vu que le temps de polymérisation est assez court par rapport au temps nécessaire au développement du mûrissement.

Les taux de conversion obtenus sont comparables, dans certaines conditions, à ceux atteints

avec le LPO. Des taux de conversion ne dépassant pas 80% sont obtenus. Ceci dit, il est possible que la concentration en amorceur soit élevée et favorise les réactions de terminaison.

Les résultats présentés ci-dessus sont prometteurs au niveau du contrôle de la taille. Il serait intéressant d'améliorer la procédure de polymérisation et de conduire une polymérisation en continu c'est-à-dire à l'issue de l'étape d'émulsification, l'émulsion est éjectée progressivement et à faible débit dans un tube qui sera exposé à la lumière UV.

Les expériences précédentes ont été effectuées en semi-continu avec un tube sous forme d'escargot (Figure V.9). On peut ainsi imaginer de garder la même forme du tube mais avec une longueur plus importante permettant de loger toute l'émulsion et d'assurer une polymérisation en continu.

Ainsi, connaissant le débit  $Q$  ( $\text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ ) en sortie du RMX<sup>®</sup>, on peut facilement déterminer la longueur du tube nécessaire pour réaliser une polymérisation en continu :

$$Q = v \times S \quad \text{Eq. V.10}$$

Où

$v$  Vitesse de passage de l'émulsion à polymériser à travers le tube ( $\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$ )

$S$  Section du tube ( $\text{m}^2$ )

$$\text{Avec} \quad S = \pi r^2 \quad \text{et} \quad v = \frac{L}{t} \quad \text{Eq. V.11}$$

Où

$r$  Rayon du tube (m)

$L$  Longueur du tube (m)

$t$  Temps de polymérisation (s)

$$\text{Finalement} \quad L = \frac{Q t}{\pi r^2} \quad \text{Eq. V.12}$$

## Conclusion

Ce chapitre présente une étude préliminaire pour intensifier les procédés impliquant l'utilisation du RMX<sup>®</sup> et étendre son emploi d'un mélangeur vers un réacteur de polymérisation.

La première partie s'est intéressée aux polymérisations conduites dans un ballon en verre. Ceci a permis de déterminer les conditions expérimentales les plus favorables permettant de se placer dans le domaine de la miniémulsion et de conserver l'identité de la gouttelette/particule. Nous avons aussi prouvé la possibilité de synthétiser des suspensions colloïdales à des taux de solide importants. Cependant, nous nous sommes heurtés à des faibles taux de conversion. Ceci a été attribué à des réactions de terminaison favorisées au détriment de la propagation. Toutefois, l'obtention de masses molaires importantes contredit cette hypothèse et peut s'expliquer par l'apparition d'un effet Trommsdorff en fin de réaction.

Par la suite, les tentatives d'effectuer la polymérisation dans le RMX<sup>®</sup> ont montré des résultats prometteurs. Les tailles et les taux de conversion obtenus sont comparables à ceux obtenus dans un réacteur classique en verre. Cependant, une étude plus approfondie est nécessaire afin d'optimiser la procédure de polymérisation in situ notamment au niveau du contrôle de l'agitation. On peut envisager des cycles tout au long de la réaction en mettant en place un refroidissement au niveau de l'élément de mélange avec une régulation en température afin d'éviter le gradient de température et l'existence des points chauds.

La photopolymérisation représente une voie alternative et montre d'une part la possibilité de coupler des instruments en sortie du mélangeur et d'autre part une possibilité de remédier à l'augmentation de la taille des particules au cours de la polymérisation. Les résultats montrent qu'une polymérisation à température ambiante permet de limiter les phénomènes de déstabilisation (coalescence et mûrissement d'Ostwald). Par contre, il serait intéressant d'approfondir cette étude et d'optimiser le temps de réaction et/ou la concentration en amorceur afin d'améliorer le taux de conversion.

**Conclusion Générale**

**&**

**Perspectives**



*« La science est une chose merveilleuse...  
tant qu'il ne faut pas en vivre »*

*Albert Einstein*

Ce mémoire résume l'ensemble des travaux réalisés au cours de ma thèse sur l'élaboration de nanoémulsions dans un mélangeur à écoulement élongationnel, le RMX<sup>®</sup>. L'enjeu principal était d'étudier l'influence de l'ensemble des paramètres liés au procédé et à la composition du système sur la taille des gouttelettes dans le but de déterminer un modèle basé sur une analyse dimensionnelle.

Notre démarche a consisté tout d'abord à étudier l'influence de l'ensemble des paramètres de formulation et du procédé sur la taille des gouttelettes. Les résultats ont montré qu'il est possible de contrôler celles-ci sur une large gamme de taille (de quelques dizaines à quelques centaines de nanomètres) en ajustant indépendamment tous ces paramètres. Ensuite, la stabilité temporelle de ces émulsions a été évaluée à travers deux mécanismes de dégradation : le mûrissement d'Ostwald et la coalescence. Il a été montré que la nanoémulsion reste stable au moins pendant 4h ouvrant la possibilité d'effectuer la polymérisation dans les heures qui suivent son élaboration. Cependant, un suivi de la taille dans le temps a montré que la miniémulsion évolue et que cette augmentation est fonction de la composition du système. Il apparaît que le mûrissement d'Ostwald est principalement à l'origine de l'augmentation progressive du diamètre moyen des gouttelettes. Ce mécanisme perdure jusqu'à ce que l'équilibre entre la pression de Laplace dans la goutte et la pression osmotique soit atteint.

L'étude comparative entre le RMX<sup>®</sup> et les autres procédés de miniémulsification a permis de positionner notre mélangeur par rapport aux autres. Cette comparaison a été effectuée en comparant les tailles des gouttelettes en fonction de l'énergie spécifique de mélange apportée au système pour chacun des dispositifs. Elle a montré que le RMX<sup>®</sup> permettait d'accéder à des tailles de gouttelettes identiques voire plus petites que celles générées par d'autres techniques classiquement utilisées pour des énergies de mélange comparables. Par ailleurs, la géométrie du RMX<sup>®</sup> permet d'évacuer facilement les calories liées à l'autoéchauffement de l'émulsion, ce qui n'est pas facile avec l'homogénéiseur haute pression par exemple.

Après avoir balayé l'ensemble des paramètres, un modèle reliant les tailles obtenues expérimentalement aux paramètres de composition et de procédé a été élaboré. Cette étude a été basée sur une analyse dimensionnelle qui a fait intervenir des nombres sans dimension regroupant l'ensemble des paramètres du système. Le théorème de Buckingham a été utilisé

afin de déterminer ces nombres et l'analyse dimensionnelle a montré l'existence de deux corrélations. Ces deux corrélations diffèrent uniquement par les nombres adimensionnels de nature géométrique et notamment par le facteur de contraction faisant intervenir les dimensions des chambres et de l'élément de mélange. Elles englobent tous les paramètres et permettent ainsi de prévoir les dimensions des miniémulsions pour des systèmes autres que MMA/eau. Les corrélations ainsi trouvées ont été basées sur l'hydrodynamique du procédé et la physico-chimie de la solution et sont comparables aux modèles présentés dans la littérature qui décrivent les mélangeurs statiques.

Finalement, cette analyse doit permettre de limiter le nombre d'expériences à mettre en place pour élaborer une émulsion de taille visée. Cette première étape doit permettre de dimensionner une version du RMX<sup>®</sup> capable de traiter des volumes plus importants (extrapolation à plus grande échelle).

La dernière partie de ce travail a été consacrée à la polymérisation des nanoémulsions élaborées dans le mélangeur en respectant les conditions expérimentales décrites pour les polymérisations en miniémulsion. Les gouttelettes ainsi générées sont considérées comme des mini-réacteurs dans lesquels la polymérisation a lieu. Nous avons tout d'abord envisagé d'effectuer la polymérisation dans un ballon chauffé à 80°C, en utilisant un amorceur organosoluble. Toutefois, nous nous sommes heurtés à une augmentation de la taille des particules au cours de la polymérisation. Cette augmentation a été attribuée à une déstabilisation du système par mûrissement d'Ostwald qui s'accélère à forte température. En outre, des taux de conversion ne dépassant pas 85% ont été obtenus, ce qui reste faible par rapport à la littérature. L'utilisation d'un amorceur hydrosoluble n'a pas amélioré la conversion. Par la suite, nous avons étudié la possibilité d'utiliser le RMX<sup>®</sup> comme un réacteur de polymérisation et les premiers résultats sont prometteurs. L'utilisation du RMX<sup>®</sup> à la fois comme mélangeur pour disperser un monomère dans l'eau et/ou comme réacteur de polymérisation est un point de départ vers une intensification du procédé. Finalement, nous avons testé une photopolymérisation dans le but de limiter la déstabilisation de la miniémulsion puisque cette réaction a lieu à température ambiante et pendant un temps assez court par rapport à la précédente. Nous avons pu montrer que l'augmentation de la taille des particules observée précédemment est atténuée ce qui prouve que la cinétique de polymérisation est plus rapide que la cinétique de dégradation de la miniémulsion. Cependant, cette étude n'est que préliminaire et la partie polymérisation reste mal contrôlée et mérite d'être étudiée plus profondément.

*« L'heure de la fin des découvertes  
ne sonne jamais »*

*Colette*

Ce travail ouvre des perspectives très intéressantes pour améliorer le procédé. A ce stade de l'étude, les mécanismes de fragmentation des gouttelettes dans le RMX<sup>®</sup> ne sont pas bien compris. Certes, c'est l'écoulement turbulent établi en sortie du trou qui permet d'obtenir des gouttelettes de taille nanométrique mais l'écoulement élongationnel est aussi présent et contribue à la fragmentation de ces dernières. De plus, on ne peut pas négliger l'écoulement en cisaillement dans le trou de l'élément de mélange ainsi que la présence même minoritaire d'autres mécanismes tel que les instabilités de Rayleigh. La compréhension de ces mécanismes nécessite de mener un travail supplémentaire et bien structuré. La part de chacun de ces mécanismes n'est pas facile à quantifier. Il serait intéressant de pouvoir découpler la contribution de l'écoulement élongationnel, de l'écoulement en cisaillement et de la turbulence. Une façon de le faire consiste à avoir recours à la simulation numérique. Une première simulation a été déjà effectuée dans le cadre de la thèse de Cyril Loux et dont quelques résultats ont été présentés dans le Chapitre III. Cette simulation a été effectuée pour des systèmes à très bas Reynolds ( $Re < 1$ ) ce qui n'est pas le cas de notre étude et les résultats obtenus ne peuvent pas être extrapolés dans les conditions de ce travail [Loux, 2011]. Il serait donc intéressant d'adapter d'une part cette simulation pour des systèmes de haut Reynolds notamment pour un régime turbulent et d'autre part de pouvoir visualiser les écoulements en utilisant un système transparent : des chambres de mélange et un élément de mélange en plexiglas couplés à une caméra permettant de visualiser les flux à travers le mélangeur.

D'autre part, le procédé utilisé dans le cadre de ce travail fonctionne en mode batch. On peut imaginer une alimentation en continu du RMX<sup>®</sup> en utilisant un système de pompes : une pour l'introduction de la phase continue et la deuxième pour introduire la phase dispersée. Dans ce cas, il serait possible de coupler deux RMX<sup>®</sup> en série, dont la sortie du premier correspond à l'entrée du second. Ceci revient à commencer l'émulsification dans le premier et la finir dans le second afin de réduire la durée d'une manipulation et de multiplier le nombre d'expériences.

Un autre avantage de ce couplage consiste à utiliser le premier comme mélangeur et le second comme réacteur de polymérisation. Ainsi, le temps que la première émulsion soit polymérisée, une deuxième émulsion peut être générée dans le mélangeur. On peut aussi

connecter au réacteur un système permettant des introductions en continu (amorceur hydrosoluble, tensioactifs, co-monomères) pour un meilleur contrôle du procédé de polymérisation.

## Références

- Abismail, B., Canselier J., Wilhelm A., Delmas H. and Gourdon C. (1999). "Emulsification by ultrasound: drop size distribution and stability." *Ultrasonics Sonochemistry* **6**(1): 75-83.
- Ahp, S. (1995). "Monomer droplet stability in emulsion-polymerized latexes." *Polymer reaction engineering* **3**(3): 235-260.
- Airaud, C., "Couplage ROMP et ATRP en milieu dispersé aqueux : préparation et étude morphologique de particules polymères composites." 2008, PhD, Université Bordeaux 1.
- Alduncin, J. A., Forcada J. and Asua J. M. (1994). "Miniemulsion polymerization using oil-soluble initiators." *Macromolecules* **27**(8): 2256-2261.
- Allouche, J., "Développement de nouvelles méthodes pour l'élaboration d'émulsions multiples Eau/Huile/Eau." 2003, PhD, Institut Nationale Polytechnique de Lorraine (INPL), Nancy.
- Alvarez Solano, O. A., "Emulsions inverses très concentrées: influence du procédé et de la formulation sur leurs propriétés rhéologiques." 2006, PhD, INPL, Nancy.
- Anderson, C. D., "Nanosize Latex Particles via Miniemulsion Polymerization." 2002, PhD, Lehigh University.
- Antonietti, M. and Landfester K. (2002). "Polyreactions in miniemulsions." *Progress in Polymer Science* **27**(4): 689-757.
- Arshady, R. (1992). "Suspension, emulsion, and dispersion polymerization: A methodological survey." *Colloid & Polymer Science* **270**(8): 717-732.
- Asua, J. M. (2002). "Miniemulsion polymerization." *Progress in polymer science* **27**(7): 1283-1346.
- Bancroft, W. D. (1913). "The theory of emulsification, V." *The Journal of Physical Chemistry* **17**(6): 501-519.
- Beattie, D. and Whalley P. (1982). "A simple two-phase frictional pressure drop calculation method." *International Journal of Multiphase Flow* **8**(1): 83-87.
- Bechthold, N., "Polymerisation in Miniemulsion." 2000, PhD, University of Potsdam.
- Berkman, P. D. and Calabrese R. V. (1988). "Dispersion of viscous liquids by turbulent flow in a static mixer." *Aiche Journal* **34**(4): 602-608.

- Berthéléme, S. (2008). "Méthacrylate de méthyle stabilisé".
- Bibette, J., Calderon F. L. and Poulin P. (1999). "Emulsions: basic principles." *Reports on Progress in Physics* **62**: 969.
- BIPM. "Bureau International des Poids et Mesures."
- Bordes, R., "Synthèse, physico-chimie et polymérisation de tensioactifs paires d'ions dérivés du norbornene." 2007, PhD, Université Toulouse III, Toulouse.
- Bouquey, M., Loux C., Muller R. and Bouchet G. (2011). "Morphological study of two phase polymer blends during compounding in a novel compounder on the basis of elongational flows." *Journal of Applied Polymer Science* **119**(1): 482-490.
- Bourry, D., Khayat R., Utracki L., Godbille F., Picot J. and Luciani A. (1999). "Extensional flow of polymeric dispersions." *Polymer Engineering & Science* **39**(6): 1072-1086.
- Brady, J. F. (1983). "The Einstein viscosity correction in n dimensions." *International journal of multiphase flow* **10**(1): 113-114.
- Breuer, M. (1985). "Encyclopedia of Emulsion Technology, P. Becher, Ed", *Marcel Dekker, New York*.
- Bridgman, P. W. (1922). "Dimensional analysis", *Yale University Press*.
- Brochette, P. (1999). "Emulsification: Elaboration et étude des émulsions." *Techniques de l'ingénieur, NJ2150*.
- Brodkey, R. S. (1975). "Turbulence in mixing operations: theory and application to mixing and reaction", *Academic Press*.
- Brown Jr, W. (1984). "Tutorial paper on dimensions and units." *Magnetics, IEEE Transactions on* **20**(1): 112-117.
- Buckingham, E. (1914). "On physically similar systems: illustrations of the use of dimensional equations." *Physical Review* **4**(4): 345-376.
- Buzier, M. and Ravey J. C. (1983). "Solubilization properties of nonionic surfactants: I. Evolution of the ternary phase diagrams with temperature, salinity, HLB, and ACN." *Journal of Colloid and Interface Science* **91**(1): 20-33.
- Cabane, B., Duplessix R. and Zemb T. (1985). "High resolution neutron scattering on ionic surfactant micelles: sds in water." *Journal De Physique* **46**(12): 2161-2178.

- Canselier, J. P. and Martine P. (2004). "Procédés d'émulsification - Techniques et appareillage", *Techniques de l'ingénieur*.
- Canselier, J. P. and Poux M. (2004). "Procédés d'émulsification. Mécanismes de formation des émulsions." *Techniques de l'ingénieur. Génie des procédés*.
- Canselier, J. P. and Poux M. (2004). "Procédés d'émulsification. Techniques et appareillage." *Techniques de l'ingénieur. Génie des procédés* **2**(J2153): 14.
- Capek, I. (2001). "Microemulsion polymerization of styrene in the presence of a cationic emulsifier." *Advances in Colloid and Interface Science* **92**(1-3): 195-233.
- Chandrasekhar, S. (1961). Clarendon, Oxford, *Hydrodynamic and Hydromagnetic Stability*.
- Chern, C. (2006). "Emulsion polymerization mechanisms and kinetics." *Progress in polymer science* **31**(5): 443-486.
- Chern, C. S. and Chen T. J. (1998). "Effect of Ostwald ripening on styrene miniemulsion stabilized by reactive cosurfactants." *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **138**(1): 65-74.
- Chern, C. S. and Chen T. J. (1997). "Miniemulsion polymerization of styrene stabilized by nonionic surfactant and reactive cosurfactant." *Colloid & Polymer Science* **275**(11): 1060-1067.
- Chern, C. S. and Chen T. J. (1997). "Miniemulsion polymerization of styrene using alkyl methacrylates as the reactive cosurfactant." *Colloid & Polymer Science* **275**(6): 546-554.
- Chern, C. S. and Tang H. J. (2005). "Microemulsion polymerization kinetics and mechanisms." *Journal of Applied Polymer Science* **97**(5).
- Choi, Y. T., El-Aasser M. S., Sudol E. D. and Vanderhoff J. W. (1985). "Polymerization of styrene miniemulsions." *Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition* **23**(12): 2973-2987.
- Cicchitti, A., Lombardi C., Silvestri M., Soldaini G. and Zavattarelli R. (1960). "Two-phase cooling experiments- pressure drop, heat transfer, and burnout measurements." *Energia Nucleare* **7**(6): 407-425.
- Clauzel, M., "Désorption forcée de tensioactifs à l'interface polymère-eau." 2006, PhD, University of Strasbourg, Strasbourg.
- Cogswell, F. N. (1972). "Converging flow of polymer melts in extrusion dies." *Polymer Engineering & Science* **12**(1): 64-73.

- Colebrook, C. F. (1939). "Turbulent flow in pipes with particular reference to the transition region between the smooth and rough pipe laws." *J. Inst. Civ. Eng* **11**(4): 133-156.
- Cox, R. (1969). "The deformation of a drop in a general time-dependent fluid flow." *Journal of Fluid Mechanics* **37**(03): 601-623.
- Dalmazzone, C. (2000). "Génération mécanique des émulsions Mechanical Formation of Emulsions." *Oil and Gas Science and Technology* **55**.
- Daniel, J. and Pichot C. (2006). "Les latex synthétiques." *Tec & Doc Lavoisier, Paris*.
- Daniel, J. C. and Pichot C. (2006). "Les latex synthétiques: Élaboration-Propriétés-Applications." *Recherche* **67**: 02.
- Darby, R. (2001). "Chemical engineering fluid mechanics", *CRC Press*.
- Das, P. K., Legrand J., Morancais P. and Carnelle G. (2005). "Drop breakage model in static mixers at low and intermediate Reynolds number." *Chemical Engineering Science* **60**(1): 231-238.
- Dauvergne, J., "Synthèse et étude physico-chimique de nouveaux tensioactifs utilisables pour la cristallisation 2D sur film lipidique et l'étude des protéines membranaires." 2010, PhD, Université d'Avignon et des Pays de Vaucluse.
- Davies, J. T. (1972). New York, Londres, *Turbulence phenomena*.
- De Vries, A. (1958). "Foam stability: Part IV. Kinetics and activation energy of film rupture." *Recueil des Travaux Chimiques des Pays-bas* **77**(4): 383-399.
- Delgado, J., El-Aasser M. S., Silebi C. A. and Vanderhoff J. W. (1990). "Miniemulsion copolymerization of vinyl acetate and butyl acrylate. IV. Kinetics of the copolymerization." *Journal of polymer science Part A: polymer chemistry* **28**(4): 777-794.
- Delgado, J., El-Aasser M. S. and Vanderhoff J. W. (1986). "Miniemulsion copolymerization of vinyl acetate and butyl acrylate. I. Differences between the miniemulsion copolymerization and the emulsion copolymerization processes." *Journal of polymer science Part A: polymer chemistry* **24**(5): 861-874.
- Deminiere, B., Colin A., Leal-Calderon F., Muzy J. and Bibette J. (1999). "Cell growth in a 3d cellular system undergoing coalescence." *Physical review letters* **82**(1): 229-232.
- Dimotakis, P. E. (2005). "Turbulent mixing." *Annu. Rev. Fluid Mech.* **37**: 329-356.
- Doumeix, O. (2011). "Opérations unitaires en génie biologique: Tome 1, Les émulsions", *CRDP d'Aquitaine*.

- Dukler, A. E., Wicks M. and Cleveland R. G. (1964). "Frictional pressure drop in two-phase flow- Parts A and B." *American Institute of Chemical Eng. Journal* **10**(1): 38-51.
- Duplâtre, G., Marques M. F. F. and da Graca Miguel M. (1996). "Size of sodium dodecyl sulfate micelles in aqueous solutions as studied by positron annihilation lifetime spectroscopy." *Journal of Physical Chemistry* **100**(41): 16608-16612.
- Einstein, A. (1906). "Eine neue bestimmung der moleküldimensionen." *Annalen der Physik* **324**(2): 289-306.
- El-Aasser, M. S., Sudol E. D., Lovell A. and El-Aasser M. (1997). "Features of emulsion polymerization." *Emulsion polymerization and emulsion polymers, Jonh Wiley & Sons, Chichester* **38**.
- El-Jaby, U., "Advanced applications of miniemulsion technology: Development of a viable emulsification process." 2010, PhD, Queen's University, Canada.
- El-Jaby, U., Farzi G., Bourgeat-Lami E., Cunningham M. and McKenna T. F. L. (2009). "Emulsification for Latex Production Using Static Mixers." *Macromolecular Symposia* **281**: 77-84.
- Farzi, G., Bourgeat-Lami E. and McKenna T. F. L. (2009). "Miniemulsions Using Static Mixers: A Feasibility Study Using Simple In-Line Static Mixers." *Journal of Applied Polymer Science* **114**(6): 3875-3881.
- Faucheu, J., Gauthier C., Chazeau L., Cavallé J. Y., Mellon V. and Lami E. B. (2010). "Miniemulsion polymerization for synthesis of structured clay/polymer nanocomposites: Short review and recent advances." *Polymer* **51**(1): 6-17.
- Fontanille, M. and Guyot A. (2009). "Polymérisation", *Ed. Techniques Ingénieur*.
- Fontenot, K. and Schork F. J. (1993). "Sensitivities of droplet size and stability in monomeric emulsions." *Industrial & engineering chemistry research* **32**(2): 373-385.
- Galinat, S., "Etude expérimentale de la rupture des gouttes dans un écoulement turbulent." 2005, PhD, Institut Nationale Polytechnique de Toulouse.
- Galinat, S., Masbernat O., Guiraud P. and Dalmazzone C. (2005). "Drop break-up in turbulent pipe flow downstream of a restriction." *Chemical engineering science* **60**(23): 6511-6528.
- Ghazaly, H. M., Daniels E. S., Dimonie V. L., Klein A. and El Aasser M. S. (2001). "Miniemulsion copolymerization of n-butyl methacrylate with crosslinking monomers." *Journal of Applied Polymer Science* **81**(7): 1721-1730.
- Gogate, P. R. and Pandit A. B. (2001). "Hydrodynamic cavitation reactors: a state of the art review." *Reviews in Chemical Engineering* **17**(1): 1-85.

- Gooch, J. W., Dong H. and Schork F. J. (2000). "Waterborne oil-modified polyurethane coatings via hybrid miniemulsion polymerization." *Journal of applied polymer science* **76**(1): 105-114.
- Gopal, E. (1968). "Principles of emulsion formation", *Academic Press: London*. 1-75.
- Grace, H. P. (1982). "Dispersion phenomena in high-viscosity immiscible fluid systems and application of static mixers as dispersion devices in such systems " *Chemical Engineering Communications* **14**(3-6): 225-277.
- Griffin, W. C. (1954). "Calculation of HLB values of non-ionic surfactants." *Journal of The Society of Cosmetic Chemists* **5**: 311-326.
- Guillet, J. E. and Gilmer J. C. (1969). "Decomposition of lauroyl, decanoyl, and octanoyl peroxides in solution." *Canadian Journal of Chemistry* **47**(23): 4405-4411.
- Gukhman, A. A. (1963). "Introduction to similarity theory." *Vysshaya Shkola, Moscow*: 254.
- Haaland, S. E. (1983). "Simple and explicit formulas for the friction factor in turbulent pipe flow." *J. Fluids Eng.:(United States)* **105**(1).
- Haas, P. A. (1987). "Turbulent dispersion of aqueous drops in organic liquids." *Aiche Journal* **33**(6): 987-995.
- Hakansson, A., Trägårdh C. and Bergenstahl B. (2009). "Dynamic simulation of emulsion formation in a high pressure homogenizer." *Chemical engineering science* **64**(12): 2915-2925.
- Hall, D. G. (1999). "Polydispersity of sodium dodecyl sulfate (SDS) micelles." *Langmuir* **15**(10): 3483-3485.
- Hansen, F. and Ugelstad J. (1979). *J. Polym. Sci. Polym. Chem.* **17**: 3069–3082.
- Hecht, L. L., Wagner C., Landfester K. and Schuchmann H. P. (2011). "Surfactant Concentration Regime in Miniemulsion Polymerization for the Formation of MMA Nanodroplets by High-Pressure Homogenization." *Langmuir* **27**(6): 2279-2285.
- Hines, J. D. (1996). "The Preparation of Surface Chemically Pure Sodium-Dodecyl Sulfate by Foam Fractionation." *Journal of colloid and interface science* **180**(2): 488-492.
- Hinze, J. (1955). "Fundamentals of the hydrodynamic mechanism of splitting in dispersion processes." *Aiche Journal* **1**(3): 289-295.
- Huang, H., Zhang H., Li J., Cheng S., Hu F. and Tan B. (1998). "Miniemulsion copolymerization of styrene and butyl acrylate initiated by redox system at lower temperature-preparation and polymerization of miniemulsion." *Journal of applied polymer science* **68**(12): 2029-2039.

- Hyman, H. (1951). "Dimensions and units." *School Science and Mathematics* **51**(9): 689-691.
- Israelachvili, J. N. (1991). "Intermolecular and surface forces", *Academic press*.
- Israelachvili, J. N., Mitchell D. J. and Ninham B. W. (1977). "Theory of self-assembly of lipid bilayers and vesicles." *Biochimica et biophysica acta* **470**(2): 185.
- Ivanov, I. B., Danov K. D. and Kralchevsky P. A. (1999). "Flocculation and coalescence of micron-size emulsion droplets." *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **152**(1): 161-182.
- Janssen, J. J. M., Boon A. and Agterof W. G. M. (1994). "Influence of dynamic interfacial properties on droplet breakup in simple shear flow." *Aiche Journal* **40**(12): 1929-1939.
- Janssen, J. M. H. and Meijer H. E. H. (1995). "Dynamics of liquid-liquid mixing: A 2-zone model." *Polymer Engineering & Science* **35**(22): 1766-1780.
- Kabalnov, A. and Wennerström H. (1996). "Macroemulsion stability: the oriented wedge theory revisited." *Langmuir* **12**(2): 276-292.
- Kabalnov, A. S. and Shchukin E. D. (1992). "Ostwald ripening theory: applications to fluorocarbon emulsion stability." *Advances in colloid and interface science* **38**: 69-97.
- Kandori, K., Kishi K. and Ishikawa T. (1991). "Preparation of monodispersed W/O emulsions by Shirasu-porous-glass filter emulsification technique." *Colloids and surfaces* **55**: 73-78.
- Kermabon-Avon, G., Bressy C. and Margailan A. (2009). "Statistical design strategies to optimize properties in miniemulsion polymerization of methyl methacrylate." *European Polymer Journal* **45**(4): 1208-1216.
- Khayat, R. E., Luciani A., Utracki L., Godbille F. and Picot J. (2000). "Influence of shear and elongation on drop deformation in convergent–divergent flows." *International Journal of Multiphase Flow* **26**(1): 17-44.
- Kiefer, P., 1977, PhD, University of Karlsruhe.
- Klein, G. (2007). "Etude de l'adsorption de tensioactif à l'interface particule de latex/eau ".Instritu Charles Sadron. Strasbourg.
- Koenig, A., Hébraud P. and Perrin P. (2002). "Preparation and rheological properties of emulsion gels." *Langmuir* **18**(16): 6458-6461.
- Kolb, G., Viardot K., Wagner G. and Ulrich J. (2001). "Evaluation of a New High-Pressure Dispersion Unit (HPN) for Emulsification." *Chemical Engineering & Technology* **24**(3): 293-296.

- Lallemand, A. (2000). "Ecoulement des fluides - Analyse dimensionnelle. Similitude", *Techniques de l'ingénieur*.
- Landfester, K. (2001). "Polyreactions in miniemulsions." *Macromolecular rapid communications* **22**(12): 896-936.
- Landfester, K. (2000). "Recent developments in miniemulsions - Formation and stability mechanisms." *Macromolecular Symposia* **150**: 171-178.
- Landfester, K. (2006). "Synthesis of colloidal particles in miniemulsions." *Annu. Rev. Mater. Res.* **36**: 231-279.
- Landfester, K., Bechthold N., Tiarks F. and Antonietti M. (1999). "Formulation and stability mechanisms of polymerizable miniemulsions." *Macromolecules* **32**(16): 5222-5228.
- Landfester, K., Bechthold N., Tiarks F. and Antonietti M. (1999). "Miniemulsion polymerization with cationic and nonionic surfactants: A very efficient use of surfactants for heterophase polymerization." *Macromolecules* **32**(8): 2679-2683.
- Landfester, K., Eisenblätter J. and Rothe R. (2004). "Preparation of polymerizable miniemulsions by ultrasonication." *Journal of Coatings Technology and Research* **1**(1): 65-68.
- Landfester, K., Schork F. J. and Kusuma V. A. (2003). "Particle size distribution in miniemulsion polymerization." *Comptes Rendus Chimie* **6**(11-12): 1337-1342.
- Landfester, K. and Weiss C. K. (2010). "Encapsulation by Miniemulsion Polymerization." *Advances in Polymer Science* **229**: 1-49.
- Langhaar, H. L. (1980). "Dimensional analysis and theory of models", *RE Krieger Publishing Company*.
- Larpent, C. (1995). "Tensioactifs", *Ed. Techniques Ingénieur*.
- Lifshitz, I. M. and Slyozov V. V. (1961). "The kinetics of precipitation from supersaturated solid solutions." *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **19**(1): 35-50.
- Lin, S., Kwok C. C. K., Li R. Y., Chen Z. H. and Chen Z. Y. (1991). "Local frictional pressure drop during vaporization of R-12 through capillary tubes." *International journal of multiphase flow* **17**(1): 95-102.
- Lin, S. Y., Lin Y. Y., Chen E. M., Ching-Ten Hsu a. and Kwan C. C. (1999). "A study of the equilibrium surface tension and the critical micelle concentration of mixed surfactant solutions." *Langmuir* **15**(13): 4370-4376.

- Loux, C., "Modélisation du fonctionnement d'un nouveau type de mélangeur : simulation des écoulements, validation sur des systèmes modèles et optimisation du procédé." 2011, PhD, Université de Strasbourg, Strasbourg.
- Loux, C., Bouchet G. and Muller R. (2011). "Etude multi-échelle du mélange dans une géométrie originale". 20ème Congrès Français de Mécanique. Besançon, France (FR)
- Loux, C., Muller R., Bouchet G. and Bouquey M. (2009). "Modélisation d'un nouveau type de mélangeur de polymères". 19ème Congrès Français de Mécanique. Marseille, France (FR).
- Lucassen-Reynders, E. H. and Lucassen J. (1969). "Properties of capillary waves." *Advances in Colloid and Interface Science* **2**(4): 347-395.
- Lucassen, J. (1979). "Physical chemistry of surfactant action". New York, *Marcel Dekker*.
- Lunkenheimer, K. and Czichocki G. (1993). "On the stability of aqueous sodium dodecyl sulfate solutions." *Journal of Colloid and Interface Science* **160**(2): 509-510.
- Maa, Y. and Hsu C. (1996). "Liquid-liquid emulsification by static mixers for use in microencapsulation." *Journal of Microencapsulation* **13**(4): 419-433.
- Mackley, M. R., Marshall R. T. J. and Smeulders J. (1995). "The multipass rheometer." *Journal of rheology* **39**: 1293.
- Madani, S. S., "Contributions expérimentales sur la dynamique instationnaire de bulles de Taylor." 2010, PhD, INPL, Nancy.
- Manas-Zloczower, I. (2009). "Mixing and compounding of polymers: theory and practice", *Hanser Verlag*.
- Manea, M., Chemtob A., Paulis M., de la Cal J. C., Barandiaran M. J. and Asua J. M. (2008). "Miniemulsification in high pressure emulsions." *Applied Polymer Symposium* **112**: 289-297.
- Maron, S. H., Elder M. E. and Ulevitch I. N. (1954). "Determination of surface area and particle size of synthetic latex by adsorption I. Latices containing fatty acid soaps." *Journal of Colloid Science* **9**(2): 89-103.
- Mason, T., Krall A., Gang H., Bibette J. and Weitz D. (1996). "Encyclopedia of Emulsion Technology." by *Becher P. New York: Marcel Decker*: 299.
- Mason, T. G. and Bibette J. (1996). "Emulsification in viscoelastic media." *Physical review letters* **77**(16): 3481-3484.
- McAdams, W. H. (1954). "Heat transmission", *McGraw-Hill New York*.

- Meller, M., "Dispersive mixing of high viscosity ratio polymer blends." 2000, PhD, Helsinki University of Technology.
- Middleman, S. (1974). "Drop size distribution produced by turbulent pipe flow of immiscible fluids through a static mixer." *Industrial and Engineering Chemistry Process Design and Development* **13**(1): 78-83.
- Miles, G. D. and Shedlovsky L. (1944). "Minima in Surface Tension Concentration Curves of Solutions of Sodium Alcohol Sulfates." *The Journal of Physical Chemistry* **48**(1): 57-62.
- Mittal, K. L. and Kumar P. (1999). "Handbook of microemulsion science and technology", *CRC*.
- Möbius, D. and Miller R. (1998). "Drops and bubbles in interfacial research", *Elsevier Science*.
- Moody, L. F. (1944). "Friction factors for pipe flow." *Trans. Asme* **66**(8): 671-684.
- Mouran, D., Reimers J. and Schork F. J. (1996). "Miniemulsion polymerization of methyl methacrylate with dodecyl mercaptan as cosurfactant." *Journal of polymer science Part A: polymer chemistry* **34**(6): 1073-1081.
- Muller, R., Bouquey M., Abbas L. and Triki B. (2007). "Un nouveau type de mélangeur: réalisation d'un prototype et premiers résultats." *Rhéologie* **12**: 27-36.
- Neugebauer, J. M. (1990). "Detergents: An overview." *Methods in enzymology* **182**: 239-253.
- Nguyen, X. Q. and Utracki L. A. (1995). "Extensional flow mixer", *Google Patents*.
- Nguyen, X. Q. and Utracki L. A. (1995). "Extensional flow mixer", *United States Patent*. **5 451 106**.
- Nodehi, A., Moosavian M. A., Haghghi M. N. and Sadr A. (2007). "A new method for determination of the adsorption isotherm of SDS on polystyrene latex particles using conductometric titrations." *Chemical Engineering & Technology* **30**(12): 1732-1738.
- Okubo, M. (2005). "Polymer particles", *Springer Verlag*.
- Os, N. M. V., Haak J. R. and Rupert L. A. M. (1993). "Physico-chemical properties of selected anionic, cationic and nonionic surfactants". Elsevier: 41.
- Ouzineb, K., Lord C., Lesauze N., Graillat C., Tanguy P. A. and McKenna T. (2006). "Homogenisation devices for the production of miniemulsions." *Chemical Engineering Science* **61**(9): 2994-3000.

- Pal, R. and Rhodes E. (1985). "A novel viscosity correlation for non-Newtonian concentrated emulsions." *Journal of Colloid and Interface Science* **107**(2): 301-307.
- Paruta Tuarez, E. A., "Emulsions inverses très concentrées : formulation, comportement rhéologique et modélisation." 2010, PhD, INPL, Nancy.
- Piirma, I. and Chen S. R. (1980). "Adsorption of ionic surfactants on latex particles." *Journal of colloid and interface science* **74**(1): 90-102.
- Pobedrya, B. E. and Georgievskii D. V. (2006). "On the proof of the  $\Pi$ -Theorem in dimension theory." *Russian Journal of Mathematical Physics* **13**(4): 431-437.
- Quémener, D., "Polymérisation par métathèse en miniémulsion: une nouvelle voie de synthèse de nano-matériaux." 2005, PhD, Université de Bordeaux.
- Reimers, J. and Schork F. J. (1996). "Robust nucleation in polymer-stabilized miniemulsion polymerization." *Journal of applied polymer science* **59**(12): 1833-1841.
- Reimers, J. L. and Schork F. J. (1997). "Lauroyl peroxide as a cosurfactant in miniemulsion polymerization." *Industrial & engineering chemistry research* **36**(4): 1085-1087.
- Reimers, J. L. and Schork F. J. (1996). "Predominant droplet nucleation in emulsion polymerization." *Journal of applied polymer science* **60**(2): 251-262.
- Renouf, S., "Etude d'un procédé d'émulsification: Suivi rhéologique in situ dans un rhéo-émulseur et formation de gouttes primaires dans un champ d'écoulement." 2000, PhD, INPL, Nancy.
- Richardson, J. F. and Zaki W. N. (1954). "Sedimentation and fluidisation: Part I." *Trans. Inst. Chem. Eng.* **32**: 35-53.
- Rieutord, E. (1985). "Analyse Dimensionnelle—Similitudes et Essais sur Modèle." *Mécanique des Fluides*.
- Rodriguez, V. S. (1989). "Interparticle monomer transport in miniemulsion copolymerization." *Diss. Abstr. Int.* **50**(1): 271.
- Rodriguez, V. S., Delgado J., Silebi C. A. and El-Aasser M. S. (1989). "Interparticle monomer transport in miniemulsions." *Industrial & engineering chemistry research* **28**(1): 65-74.
- Rosen, M. J. (1988). "Surfactants and Interfacial Phenomena 1978." *Willey-Interscience, New York*: 5-6.
- Rumscheidt, F. D. and Mason S. G. (1962). "Break-up of stationary liquid threads." *Journal of Colloid Science* **17**(3): 260-269.

- Salager, J. L., Antón R., Anderez J. M. and Aubry J. M. (2001). "Formulation des microémulsions par la méthode du HLD." *Techniques de l'ingénieur, Génie des procédés, NJ2155*: 1-20.
- Schramm, L. L. (1992). "Emulsions: Fundamentals and Applications in the Petroleum Industry", *American Chemical Society, Washington, DC*.
- Shames, I. H. (1982). "Mechanics of fluids", *McGraw-Hill*.
- Sherman, P. (1983). "Rheological properties of emulsions." *Encyclopedia of emulsion technology* **1**: 405-437.
- Shinoda, K. and Saito H. (1969). "The stability of O/W type emulsions as functions of temperature and the HLB of emulsifiers: the emulsification by PIT-method." *Journal of Colloid and Interface Science* **30**(2): 258-263.
- Sjöblom, J. (2001). "Encyclopedic handbook of emulsion technology", *CRC Press*.
- Smith, W. and Ewart R. (1948). *J. Chem. Physics.* **16**: 592.
- Solans, C., Izquierdo P., Nolla J., Azemar N. and Garcia-Celma M. (2005). "Nano-emulsions." *Current Opinion in Colloid & Interface Science* **10**(3): 102-110.
- Soma, J. and Papadopoulos K. D. (1996). "Ostwald ripening in sodium dodecyl sulfate-stabilized decane-in-water emulsions." *Journal of Colloid and Interface Science* **181**(1): 225-231.
- Son, Y. (2009). "Development of a novel microcompounder for polymer blends and nanocomposite." *Journal of applied polymer science* **112**(2): 609-619.
- Souilem, I., Muller R., Holl Y., Bouquey M., Serra C., Vandamme T. and Anton N. (2012). "A Novel Low Pressure Device for Production of Nanoemulsions." *Chemical Engineering & Technology* **35**(9): 1692-1698.
- Streiff, F., Mathys P. and Fischer T. (1997). "New fundamentals for liquid-liquid dispersion using static mixers." *Récents Progrès en Génie des Procédés* **11**(51): 307-314.
- Suzaka, Y. (1982). "Mixing device", *United States Patent* **4 334 783**
- Tadros, T. F. (1994). "Fundamental principles of emulsion rheology and their applications." *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **91**: 39-55.
- Taisne, L., "Echanges d'huile entre gouttes d'émulsion." 1997, PhD.
- Taisne, L., Walstra P. and Cabane B. (1996). "Transfer of oil between emulsion droplets." *Journal of colloid and interface science* **184**(2): 378-390.

- Takasu, M. and Kawaguchi H. (2005). "Preparation of colored latex with polyurea shell by miniemulsion polymerization." *Colloid & Polymer Science* **283**(7): 805-811.
- Tanford, C. (1980). "The Hydrophobic Effect: Formation of Micelles and Biological Membranes 2d Ed", *J. Wiley*.
- Tang, P. L., Sudol E. D., Silebi C. A. and El-Aasser M. S. (1991). "Miniemulsion polymerization: a comparative study of preparative variables." *Journal of applied polymer science* **43**(6): 1059-1066.
- Taylor, G. (1934). "The formation of emulsions in definable fields of flow." *Proceedings of the Royal Society of London. Series A* **146**(858): 501-523.
- Taylor, G. I. (1932). "The viscosity of a fluid containing small drops of another fluid." *Proceedings of the Royal Society of London. Series A* **138**(834): 41-48.
- Tiarks, F., Landfester K. and Antonietti M. (2001). "Preparation of polymeric nanocapsules by miniemulsion polymerization." *Langmuir* **17**(3): 908-918.
- Tokihisa, M., Yakemoto K., Sakai T., Utracki L. A., Sepehr M., Li J. and Simard Y. (2006). "Extensional flow mixer for polymer nanocomposites." *Polymer Engineering & Science* **46**(8): 1040-1050.
- Tulig, T. J. and Tirrell M. (1982). "On the onset of the Trommsdorff effect." *Macromolecules* **15**(2): 459-463.
- Turner, S. F., Clarke S. M., Rennie A. R., Thirtle P. N., Cooke D. J., Li Z. X. and Thomas R. (1999). "Adsorption of sodium dodecyl sulfate to a polystyrene/water interface studied by neutron reflection and attenuated total reflection infrared spectroscopy." *Langmuir* **15**(4): 1017-1023.
- Ugelstad, J., El Aasser M. S. and Vanderhoff J. W. (1973). "Emulsion polymerization: Initiation of polymerization in monomer droplets." *Journal of Polymer Science: Polymer Letters Edition* **11**(8): 503-513.
- Ugelstad, J., Hansen F. K. and Lange S. (1974). "Emulsion polymerization of styrene with sodium hexadecyl sulphate/hexadecanol mixtures as emulsifiers. Initiation in monomer droplets." *Die Makromolekulare Chemie* **175**(2): 507-521.
- Utracki, L. A., Luciani A. and Bourry D. J. J. (2003). "Extensional flow mixer", *Google Patents*.
- Van Aken, G. A. and Zoet F. D. (2000). "Coalescence in highly concentrated coarse emulsions." *Langmuir* **16**(18): 7131-7138.

- Vankova, N., Tcholakova S., Denkov N. D., Ivanov I. B., Vulchev V. D. and Danner T. (2007). "Emulsification in turbulent flow: 1. Mean and maximum drop diameters in inertial and viscous regimes." *Journal of Colloid and Interface Science* **312**(2): 363-380.
  
- Vautier-Giongo, C. and Bales B. L. (2003). "Estimate of the ionization degree of ionic micelles based on Krafft temperature measurements." *The Journal of Physical Chemistry* **107**(23): 5398-5403.
  
- Walstra, P. (1993). "Principles of emulsion formation." *Chemical engineering science* **48**(2): 333-349.
  
- Walstra, P. and Smulders P. E. A. (1998). "Emulsion formation." *Modern aspects of emulsion science*: 56-99.
  
- Wang, S. and Schork F. J. (1994). "Miniemulsion polymerization of vinyl acetate with nonionic surfactant." *Journal of applied polymer science* **54**(13): 2157-2164.
  
- Warson, H., Finch C., Holmberg K., Jönsson B., Kronberg B. and Lindman B. (1998). "Surfactants and polymers in aqueous solution."
  
- Weiss, J., Canceliere C. and McClements D. J. (2000). "Mass transport phenomena in oil-in-water emulsions containing surfactant micelles: Ostwald ripening." *Langmuir* **16**(17): 6833-6838.
  
- Wilke, C. and Chang P. (1955). "Correlation of diffusion coefficients in dilute solutions." *AIChE Journal* **1**(2): 264-270.
  
- Winsor, P. A. (1954). "Solvent properties of amphiphilic compounds", *Butterworths Scientific Publications*.
  
- Yamazaki, N., Yuyama H., Nagai M., Ma G. H. and Omi S. (2002). "A comparison of membrane emulsification obtained using SPG (Shirasu Porous Glass) and PTFE [poly (tetrafluoroethylene)] membranes." *Journal of dispersion science and technology* **23**(1-3): 279-292.
  
- Yuan, H., Kalfas G. and Ray W. (1991). "Suspension polymerization." *Journal of Macromolecular Science, Part C: Polymer Reviews* **31**(2-3): 215-299.

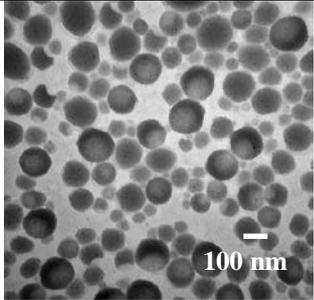
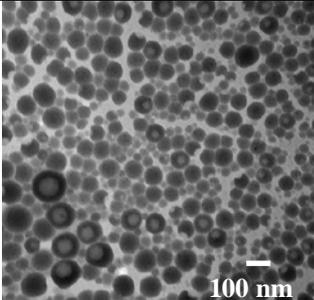
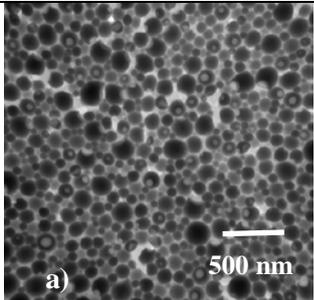
# **Annexes**

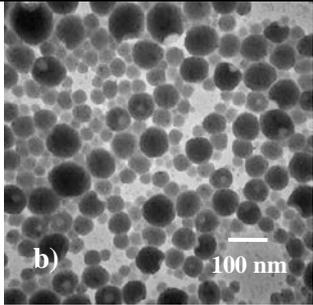
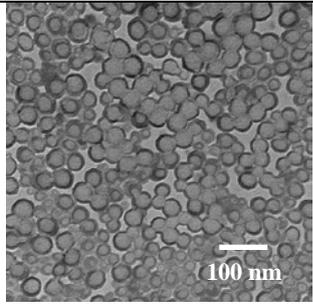
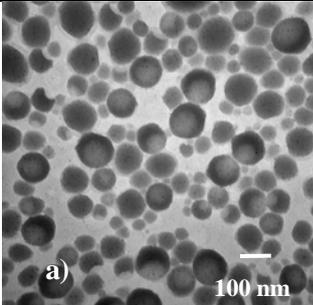
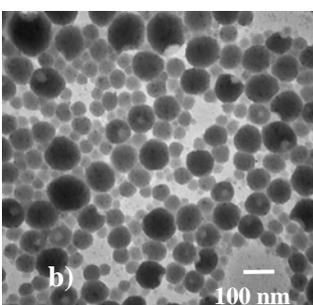
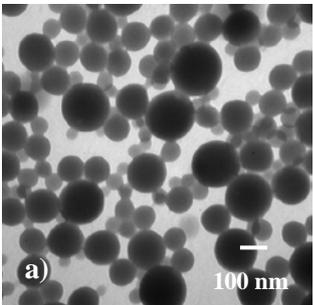


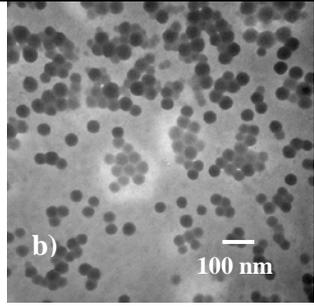
## Annexe 1 : Microscopie

Les polymères obtenus ont été aussi caractérisés par microscopie (MET et MEB). Quelques images sont données ci-dessous. Ces images confirment les résultats obtenus par DDL : des nanoparticules sphériques sont générées.

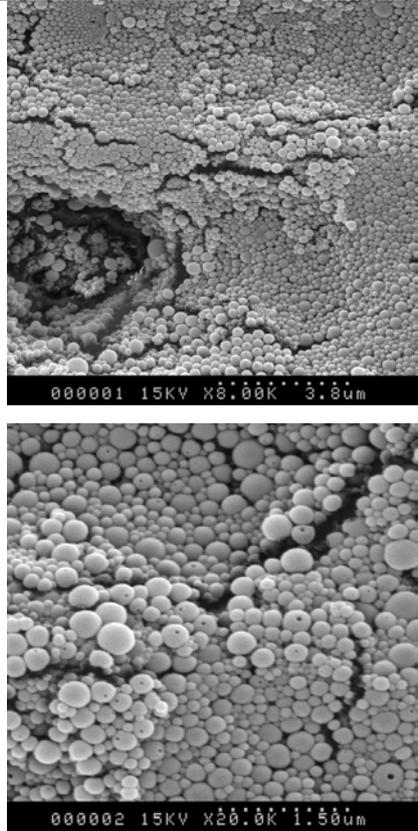
- Microscopie électronique à transmission

Microscopie électronique à transmission (MET)			
	Conditions		
	Élément de mélange	$\Delta P$ (bar)	[SDS] ( $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ )
	0,5 (3)	10	6
	0,5 (3)	20	2
	0,5 (3)	15	a) 4 b) 6

			
	0,5 (3)	15	4 Avec ajout de 4% en poids de PMMA à 120 000 g.mol <sup>-1</sup> à la phase dispersée
	1 (1)	a) 10 b) 15	6
			
<b>Polystyrène</b> 	0,5 (3)	15	a) 2 b) 4

			
---	--	--	--

- Microscopie électronique à balayage

Microscopie électronique à balayage (MEB)			
	Conditions		
	Élément de mélange	$\Delta P$ (bar)	[SDS] (g.L <sup>-1</sup> )
	1 (1)	5	4

## Annexe 2 : Microscopie Electronique à Transmission (MET)

### Description de la technique

La microscopie électronique à transmission est une technique de microscopie basée sur le principe de diffraction des électrons et pouvant atteindre un grossissement de  $\times 5\,000\,000$ . Cette technique est proche dans son principe de la microscopie optique. Cependant la longueur d'onde associée au faisceau d'électrons étant beaucoup plus faible que celle d'un faisceau de lumière, la résolution en microscopie électronique s'en trouve nettement améliorée. Il existe néanmoins des contraintes liées à l'utilisation des électrons : la présence d'un vide poussé dans la colonne du microscope est indispensable, ainsi que l'utilisation d'échantillons ultra-minces (épaisseur de l'ordre de 100 nm) afin d'être le plus possible transparent aux électrons.

L'intérêt premier de cette technique est l'obtention d'informations structurales et morphologiques.

Tout échantillon aminci à partir de l'état massif ou préparé par évaporation, et compatible avec l'ultravide (vide limite inférieur à  $10^{-7}$  hPa) peut être analysé par MET : polymères, métaux, échantillons biologiques...

Un faisceau d'électrons est focalisé sur la préparation à observer par l'intermédiaire de lentilles électromagnétiques. Les interactions entre les électrons incidents et l'échantillon sont résumées dans la figure suivante :

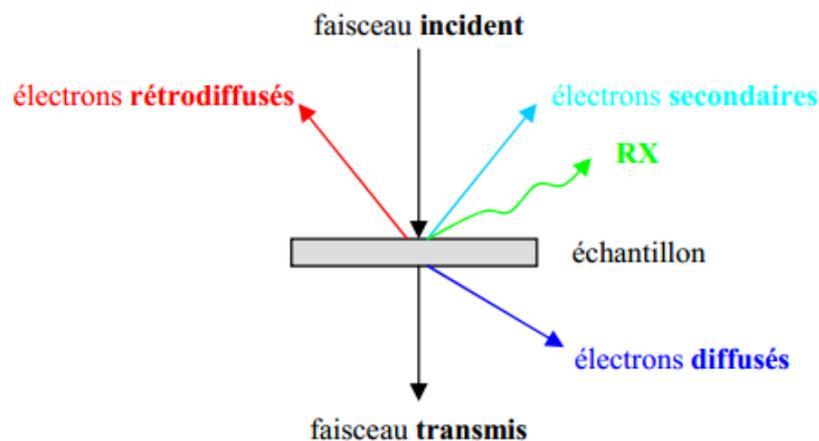


Schéma des interactions faisceau d'électrons - matière

Les rayons X sont utilisés en microanalyse, les électrons secondaires et rétrodiffusés en microscopie électronique à balayage (MEB). Dans le cas de la microscopie électronique à

transmission, seuls les électrons traversant la préparation sont analysés. On distingue à la sortie de l'échantillon trois types d'électrons :

- les électrons transmis n'ayant pas interagi avec l'échantillon.
- les électrons diffusés élastiquement (sans perte d'énergie) résultant de l'interaction des électrons incidents avec les atomes de l'échantillon. Dans le cas où ce dernier est cristallin, les électrons sont diffractés par les plans réticulaires selon la loi de Bragg :

$$2 d \sin\theta = n \lambda$$

Où

d Distance entre plans atomiques

$\theta$  Angle de Bragg (complément de l'angle d'incidence en optique conventionnelle)

$\lambda$  Longueur d'onde associée aux électrons

- les électrons diffusés inélastiquement (avec perte d'énergie) provenant de l'interaction des électrons incidents avec les cortèges électroniques des atomes de l'échantillon.

La distinction entre les électrons transmis et les électrons diffusés permet de créer le contraste des images en MET. Il est à noter que la diffusion inélastique des électrons est essentiellement concentrée autour de la direction incidente, alors que la diffusion élastique est beaucoup plus étalée.

Les nanoparticules, élaborées dans le cadre de ce travail, sont observées à l'aide d'un microscope Hitashi 7500 permettant des grossissements allant de 700 à 200 000 fois. Les prises de vue sont réalisées à l'aide d'une caméra numérique AMT Hamamatsu. Elle permet encore d'agrandir l'image (de 1,8 fois) et de s'affranchir de l'observation directe de l'échantillon grâce à l'écran vidéo. Le diamètre des particules est mesuré en utilisant un logiciel de traitement d'images.



**Microscope Electronique à Transmission (Hitashi 7500)**

## Préparation des échantillons

La préparation des échantillons pour une observation par microscope électronique en transmission est une phase très importante. C'est elle qui déterminera en partie la qualité des résultats obtenus. Afin que les électrons puissent traverser la préparation, l'épaisseur de l'échantillon à observer en MET doit être la plus petite possible. Sa valeur dépend de la tension d'accélération des électrons et de la nature de l'échantillon : elle est typiquement de l'ordre de 100 nm.

La technique de préparation des échantillons diffère suivant l'utilisation que l'on fait du MET (biologie, science des matériaux, polymères...).

Dans notre cas, une goutte de la suspension colloïdale est diluée dans de l'eau (nous avons choisi une dilution 100 fois) et est déposée par la suite sur une grille métallique très fine de 3 mm de diamètre. L'excès est absorbé à l'aide d'un papier buvard.

Pour que les préparations ne passent pas entre les barreaux de la grille, cette dernière est préalablement recouverte d'une fine membrane amorphe. Cette membrane support doit satisfaire à trois conditions :

- être transparente aux électrons
- supporter les effets du faisceau électronique
- et ne pas introduire d'artefacts dans l'image MET

Les membranes les plus souvent utilisées sont en collodion ou formvar.

La goutte déposée est recouverte par la suite d'un film de carbone fin (quelques nanomètres) afin de protéger l'échantillon et éviter qu'il fonde sous le faisceau.

## **Annexe 3 : Article**

Inès Souilem<sup>1</sup>  
René Muller<sup>1</sup>  
Yves Holl<sup>2</sup>  
Michel Bouquey<sup>1</sup>  
Christophe A. Serra<sup>1</sup>  
Thierry Vandamme<sup>3</sup>  
Nicolas Anton<sup>3</sup>

<sup>1</sup> Université de Strasbourg,  
École de Chimie Polymères et  
Matériaux, Strasbourg, France.

<sup>2</sup> Institut Charles Sadron,  
Strasbourg, France.

<sup>3</sup> Université de Strasbourg,  
Faculté de Pharmacie,  
Strasbourg, France.

## Research Article

# A Novel Low-Pressure Device for Production of Nanoemulsions

A novel device is applied to produce emulsions of methyl methacrylate in water with a controllable size in the range of 30–100 nm. The process is based on the reciprocating flow of the material through an abrupt contraction which generates a strong elongational flow. This results in highly efficient dispersive mixing even at moderate pressures, thus reducing viscous dissipation and improving temperature control. The original design of the device also allows easy feeding and sampling, easy adjusting of the total volume of the emulsion, and processing volatile components owing to the liquid- and gas-tightness of the device. The influence of process parameters (like pressure drop and mixing time) and composition of the system (volume ratio of the dispersed and continuous phases, surfactant and hydrophobic agent weight percentages) on the droplet size and stability of the emulsions is investigated and discussed.

**Keywords:** Elongational flow, Emulsification, Miniemulsion, Nanoemulsion

*Received:* December 14, 2011; *revised:* January 26, 2012; *accepted:* February 10, 2012

**DOI:** 10.1002/ceat.201100676

## 1 Introduction

There has been growing interest in miniemulsion polymerization in the last two decades because of specific advantages of this heterogeneous polymerization process. Several general articles review the main mechanistic features and advantages of miniemulsion polymerization [1–3]. Monomers are emulsified in droplets, small enough to become the main loci of particle nucleation [4]. Several kinds of polymerization reactions become possible in heterogeneous media, not only all chain polymerizations but also polycondensations and polyadditions [3]. On the other hand, miniemulsion polymerization is particularly well-suited for the synthesis of organic-inorganic hybrid particles [5], for encapsulation of various materials [6], and for functionalization of particle surfaces [7].

Monomer emulsification is a key step in the process of miniemulsion polymerization. Ideally, emulsification should lead to predecided, well-controlled average droplet sizes and distributions in a time as short as possible, with minimal energy input and temperature increase. Several emulsification devices are available [8], none of them being ideal. They are generally classified in high- or low-energy approaches [9], with the energy input, besides processing time, being a major practical issue. In the field of miniemulsion polymerization, the most often

used devices are ultrasound generators, rotor-stator mixers, high-pressure homogenizers, and static mixers. Ultrasound generators [10] and rotor-stator mixers [11] can generate nanodroplets but with a rather broad distribution which leads to emulsions that are not very stable in time. They are classically used at laboratory scale but are not convenient for scale-up to commercial volumes. On the other hand, high-pressure homogenizers [12] are used in industry, but since they are working under high pressures (in the order of 1000 bar), they induce high specific energy, which results in significant temperature rise due to viscous dissipation. Alternatively, it has been shown that miniemulsions can also be created with a static mixer placed in the flow. McKenna et al. [13, 14] demonstrated that the use of such mixers can be more efficient for the production of miniemulsions because of their low energy consumption and the relatively low shear rate that they impose on the dispersed phase. A static mixer and a high-pressure homogenizer have also been associated in series [15], allowing the production, at high rates, of miniemulsions with high solids content.

In this context, it was tried to develop a new dispersion device to generate monomer emulsions, based on elongational flow and involving moderate pressures in order to limit viscous dissipation [16]. The idea of promoting elongational flow for mixing came up a long time ago [17] and specific devices were developed for high-viscosity polymer melts or for dispersion of fillers in viscous liquids. The idea of successive convergent/divergent elements [18, 19] proved its efficiency in this respect, however, its practical use was limited due to the high total pressure drop which arises when associating several convergent/divergent units in series. Son[20] recently developed a

**Correspondence:** Prof. R. Muller (rene.muller@unistra.fr), Université de Strasbourg, École de Chimie Polymères et Matériaux, LIPHT – Eac(CNRS 4379, équipe G2IP, 25 rue Becquerel, F-67087 Strasbourg, France.

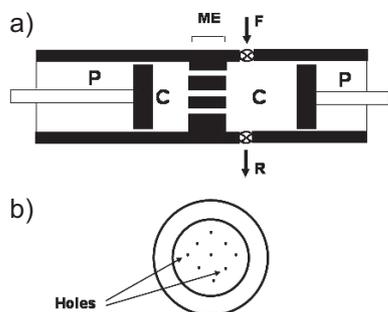
new type of mixer promoting elongational flow and based on the concept of the multipass rheometer previously proposed by Mackley [21]. This concept was extended and improved in our group and an original mixing device (RMX, Reactor/MIX-er), whose efficiency was successfully tested on a series of high-viscosity polymer blends (PS/PMMA), was designed and built [22, 23]. The results have shown in particular a significantly improved dispersion of PS in a PMMA matrix with respect to conventional mixers, while reducing at the same time the supplied mixing energy [23], thus allowing a better control of temperature during the mixing process. In this paper, adaptation and use of the above device is reported for emulsification of low-viscosity liquids like an organic monomer in water.

The emulsions generated with the RMX were recovered to be polymerized under argon in a heated glass flask. Particles in the miniemulsion range (30–300 nm) were obtained. The polymerization step will not be detailed in this paper but the influence of process parameters as well as composition parameters will be reported and discussed.

## 2 Experimental

### 2.1 Description and Principle of Operation of the Emulsification Device

As illustrated in Fig. 1a, the principle of operation of our device, called RMX [22, 23], consists in pushing the fluids to be mixed at controlled pressure in the range of 5–25 bar back and forth for a certain number of times between two cylindrical chambers through a central static mixing element with a much smaller section. The system is powered by compressed air at 10 bar maximum. No pressure is applied on the downstream piston, and the friction forces while it moves backward can be neglected, so that the pressure applied on the upstream piston corresponds to the pressure drop  $\Delta P$  between the chambers. One back and forth movement of the pistons will be called a cycle in the following. The volume to be mixed is easily adjusted (for the present device in the range between 5 and 45 cm<sup>3</sup>) since it only depends on the position of the pistons. On the other hand, the temperature of the chambers can be controlled in the range of 30 °C–300 °C but all experiments of



**Figure 1.** (a) Schematic representation of the RMX device. P: pistons; C: mixing chambers; ME: mixing element; F: feeding channel; R: sampling and recovering channel. (b) Front view of a typical mixing element; number of holes between 1 and 30, diameter of holes between 0.2 and 1 mm.

the present study were carried out at room temperature, and a thermocouple placed within the mixing element allowed to measure the temperature of the emulsion during time. Teflon seals between the pistons and the chambers insure tightness of the system during operation and allow controlling the composition of the device content, even for volatile components. One of the chambers is also fitted with a feeding channel for introducing all components into the device, and with an outlet channel to recover the final emulsion. Both feeding and recovering steps are very easy and involve only very limited dead volumes. The device is then operated on a multipass basis, each cycle being composed of a back and forth displacement of the pistons, and a prescribed number of cycles are chosen for a given experiment.

The static mixing element is an easily modifiable part of the device. For emulsification of low-viscosity monomers, it simply consists of a stainless-steel plate with a given number of holes of adjustable diameter (Fig. 1b). For all data of the present paper, the geometry of the mixing element was kept constant: it consisted of a 2 mm thick plate with three holes of 0.5 mm diameter. The specific influence of the hole diameter and length-to-diameter ratio is currently being investigated and is beyond the scope of the present paper.

Due to a contraction factor between the section of the chambers and that of the holes much larger than for existing static mixer geometries, the material is submitted at each cycle to strong elongational flow components: convergent when flowing from the upstream chamber into the holes and divergent when flowing from the holes into the downstream chamber. As will be demonstrated below, these flows contribute to highly efficient dispersive mixing.

### 2.2 Materials

Emulsions are stabilized against coarsening through addition of (i) a surfactant to prevent coalescence and (ii) a hydrophobic agent to slow down Ostwald ripening. Therefore, at least four components are required for preparation of a miniemulsion: monomer, water, surfactant, and a hydrophobic agent. In this case, the monomer was methyl methacrylate (MMA, 99 % purity, supplied by Aldrich, inhibited with 30 ppm of hydroquinone). The surfactant was sodium dodecyl sulfate (SDS, 99 % purity; Alfa Aesar), and the hydrophobe was hexadecane (HD, 99 % purity; Sigma Aldrich). Deionized water was used throughout.

### 2.3 Emulsification Procedure

A solution of SDS in deionized water and a solution of HD in MMA were first prepared separately. These two solutions were then mixed and stirred under gentle agitation during 2 min with a magnetic stirrer before being introduced into the mixer through the feeding channel. A certain number of cycles ( $N_c$ , typically  $N_c = 500$ ) at a given pressure drop  $\Delta P$  was then imposed. The time for one cycle depends on  $\Delta P$ . It was typically of the order of 1 s, which amounts to total emulsification times between 30 and 60 min. Due to the relatively low values of  $\Delta P$

and to efficient heat transfer between the material and the chamber and piston walls, the temperature rise inside the device was usually very small (below 10 °C). Once the prescribed number of cycles was reached, the mixture was collected through the recovering channel. For each set of experimental conditions, the emulsification process was repeated three times.

For comparison with the results obtained on the RMX, additional tests were carried out and emulsions were prepared for the same system composition with an ultrasonicator and a rotor-stator mixer. The ultrasonic processor (450 W, Branson, model 250/450) was used at 60 % of maximum power and a frequency of 20 kHz. The rotor-stator mixer (Ultraturrax®, POLYTRON system PT 10-35 GT) of 800 W was used at 10 000 rpm. The rotor/stator is a PT-DA 12/2EC-B154 with a diameter of 9/12 mm.

## 2.4 Droplet Sizing

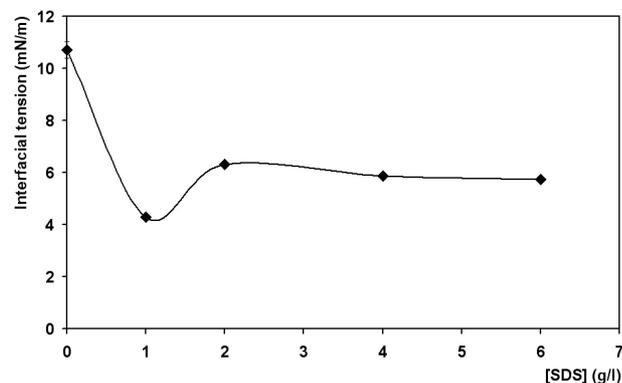
The droplet size distribution was characterized by dynamic light scattering (DLS) using the Zetasizer Nano Series (Malvern) at a fixed scattering angle of 173°. In order to reach the required turbidity and to limit as much as possible coarsening, DLS samples were prepared by diluting the original emulsion in a 100 times larger volume of deionized water immediately after recovering [24].

DLS allows determining the number-, volume-, and intensity-average droplet diameters as well as the polydispersity index (PDI). These data are extracted from cumulant analysis of the autocorrelation function. All data given in the present study are the volume-average diameters  $D_v$ . Although  $D_v$  depends, as will be seen below, on the experimental parameters of the emulsification process and on the composition of the system, monomodal distributions with PDI values below 0.2 were always obtained [32]. Such small values are usually considered to be characteristic of nearly monodisperse distributions [13].

For each emulsion, the DLS measurement was repeated three times, so that the  $D_v$  values given below correspond to an average over nine measurements for each set of experimental conditions. Reproducibility of the emulsification process and DLS measurement is indicated by the error bars appearing in the figures below.

## 2.5 Interfacial Tension Measurement

The interfacial tension measurements were carried out by the drop method. A drop of a liquid is suspended at the end of a capillary and its form depends only on the interfacial tension between the liquid and its environment and on the difference in density between the two environments. The tensiometer used for this operation was a tracker model (TRK-S) from Teclics. A drop of MMA was formed at the end of the capillary tube bent into a U-shape and placed in a cuvette filled with the liquid for measuring. The rising drop should be in equilibrium under the action of its weight and the interfacial tension only. Here, the liquid used for measurement was water-saturated with MMA containing different quantities of SDS, otherwise the MMA drop tends to partially dissolve in water. Fig. 2 pre-



**Figure 2.** Interfacial tension for the system {Water + SDS, MMA} as a function of SDS concentration.

sents the values of interfacial tension when the equilibrium was reached.

## 3 Results and Discussion

The influence of various parameters on the average droplet size and on the reproducibility of the process was systematically studied. Both process parameters like  $N_c$  (number of cycles; or equivalently the total mixing time) and  $\Delta P$ , and parameters related to the composition of the system like concentrations of monomer and surfactant were considered. The reference values of all parameters are listed in Tab. 1. The reference value of the SDS concentration was chosen based on Fig. 2. When studying the influence of a given parameter, all other parameters kept their reference value.

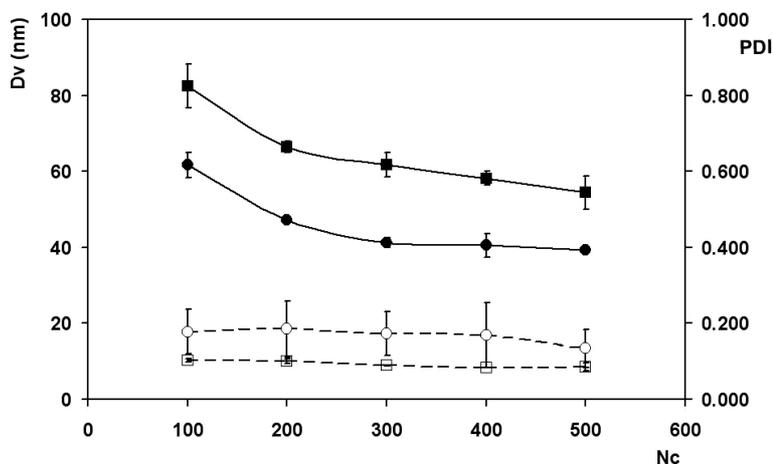
**Table 1.** Reference values of experimental parameters.

Water	85 vol.-%
MMA	15 vol.-%
[SDS]	2.5 wt.-%/MMA
[HD]	4 wt.-%/MMA
$\Delta P$	15 bar
$N_c$	500

The influence of HD concentration on droplet size was found to be negligible in the range of 0.5–5 % and will not be further discussed in this paper. It was kept constant at its reference value of 4 %, chosen in agreement with literature data [25]. Under these conditions, emulsions which are stable for a few hours were obtained (the increase in  $D_v$  does not exceed 10 nm after 3 h).

### 3.1 Influence of Mixing Time

The number of cycles necessary to reach a steady-state regime with a constant value of  $D_v$  was determined experimentally. Samples were taken every 100 cycles and analyzed by DLS. In Fig. 3,  $D_v$  and the PDI are plotted as a function of the number



**Figure 3.** Evolution of volume-average drop diameter  $D_v$  (■, ●, solid lines) and PDI (□, ○, dashed lines) as a function of the number of cycles and at two different pressure drops.  $\Delta P = 10$  bar (■, □),  $\Delta P = 15$  bar (●, ○).

of cycles ( $N_c$ ) for the reference composition of Tab. 1 together with data obtained at a lower value of  $\Delta P$  (10 bar). The data at both pressure drops show a decrease of droplet size with  $N_c$  and confirm that an almost constant value of  $D_v$  is reached after an average of 500 cycles for all operating conditions. The values of PDI confirm a nearly monodisperse distribution.

It should be noticed that small droplets in the range of 60–80 nm are already generated for  $N_c = 100$  cycles (corresponding to a mixing time of about 10 min and a mixing energy close to  $200 \text{ J g}^{-1}$ ). Under these conditions, the equilibrium droplet size is found to decrease with increasing pressure drop and its value is close to 40 nm for  $\Delta P = 15$  bar.

One of the dimensionless numbers used to control the droplet size in emulsifications is the capillary number [26] which can be expressed for the shear flow within the holes according to the following relation:

$$Ca = \frac{\tau_w D_v}{\sigma} = \frac{R \Delta P_h}{2L} \frac{D_v}{\sigma} \quad (1)$$

where  $\tau_w$  is the shear stress at the wall,  $R$  and  $L$  are the radius and length of the hole, and  $\sigma$  is the interfacial tension. A rough estimation of  $Ca$  by taking into account the total pressure drop  $\Delta P$  instead of the pressure drop through the hole  $\Delta P_h$  for the calculation of  $\tau_w$ , and a typical value of  $5.85 \cdot 10^{-3} \text{ N m}^{-1}$  for  $\sigma$  corresponding to the reference condition cf. Fig. 2) leads to values of  $Ca$  in the range of 0.25–0.33. These values are below the critical capillary number for isoviscous ( $p = 1$ ) emulsions in shear flow [26] which seems to indicate that the droplet breakup is controlled by the upstream converging flow at the hole entrance. The value of the  $Ca$  when the steady state is reached is around 0.25 corresponding to the critical capillary number for isoviscous emulsions in pure elongational flow [26].

On the other hand, estimation of the capillary number in the contraction requires that of the elongational strain rate  $\dot{\epsilon}$ , which is a difficult task due to the complexity of the flow [27]. Assuming that the emulsion is a Newtonian liquid, Cogswell's analysis [28] leads to the following approximate expression:

$$\dot{\epsilon} \equiv \frac{\tau_w \dot{\gamma}_w}{\Delta P_e} = \frac{R \Delta P_h}{2L \Delta P_e} \dot{\gamma}_w \quad (2)$$

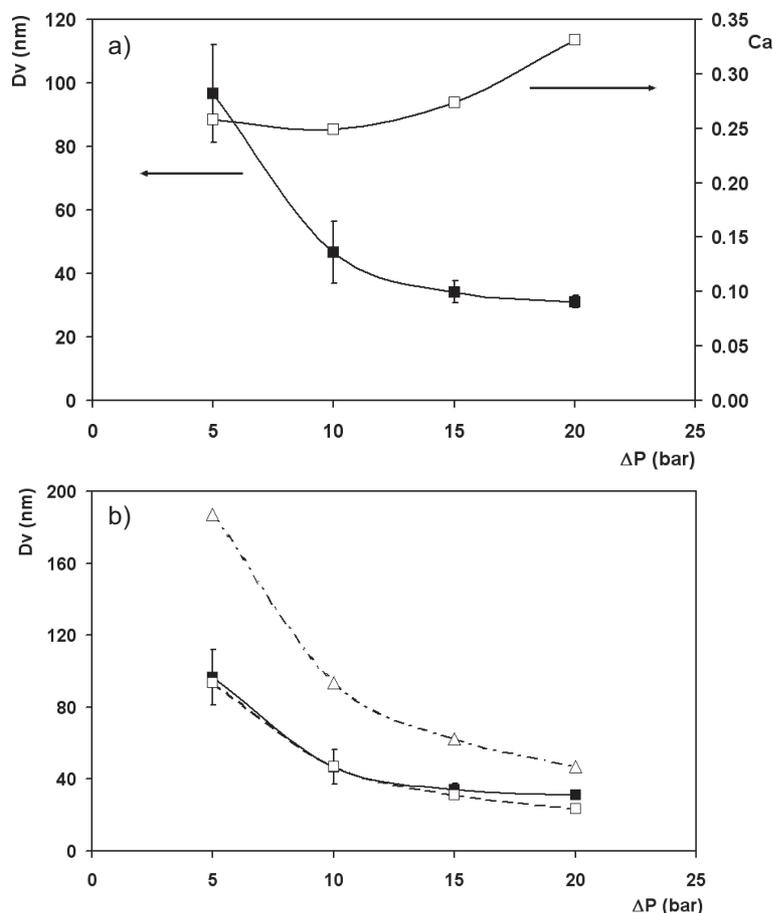
where  $\dot{\gamma}_w$  is the shear rate at the wall and  $\Delta P_e$  is the entrance pressure drop near the abrupt contraction. Estimation of  $\Delta P_e$  would require flow rate versus total pressure drop ( $\Delta P$ ) measurements at various hole lengths, which is beyond the scope of the present paper. However, due to the fact that high contraction ratios induce significant entrance pressure drops, values of  $\Delta P_e$  of the same order of magnitude than  $\Delta P_h$  can be expected [28]. Eq. (2) then indicates that the elongational strain rate in the contraction and the wall shear rate in the hole are of the same order of magnitude. As a consequence, the capillary number in the converging flow is probably close to the critical capillary number for elongational flow and isoviscous emulsions [26], which supports the assumption of the importance of elongation flow in the contraction on the emulsification process. Measurements with different  $L/R$  ratios will be performed to assess more quantitatively this effect and to ultimately optimize the geometry of the mixing element.

### 3.2 Effect of the Pressure Drop on Droplet Sizes

Droplet sizes as a function of the pressure drop, for  $N_c = 500$  and the reference composition of Tab. 1, are displayed in Fig. 4. It was found that  $D_v$  decreases regularly in the range of 100–30 nm with increasing  $\Delta P$  from 5 to 20 bar, which indicates the possibility of tailoring the droplet diameter by adjusting the pressure drop. It was also found that the reproducibility for the droplet size is increased at elevated pressure drops. This evolution of  $D_v$  with  $\Delta P$  is qualitatively expected if the capillary number is assumed to remain constant and equal to the critical capillary number.

By assuming a constant value for interfacial tension ( $5.85 \text{ mN m}^{-1}$ ), the values of  $Ca$  were determined according to the above analysis and plotted as a function of  $\Delta P$  in Fig. 4a. Nearly constant values are indeed obtained up to pressure drops of about 10 bar, above which the value of  $D_v$  seems to stabilize whereas an increase of  $Ca$  is observed. One should, however, recall that  $Ca$  was calculated by assuming a constant value of interfacial tension, which is most probably not the case if the surfactant concentration is kept constant and the droplet size decreases.

The estimation of the minimum droplet size (Fig. 4b) for pure elongational flow was based on Eqs. (1) and (2) considering that the elongational strain rate in the contraction and the wall shear rate in the hole are of the same order of magnitude. It was noticed that the measured values of  $D_v$  are well below those in the case of a pure shear flow and are similar to those of pure elongational flow. This highlights the importance of the extensional component in the droplet breakup mechanism. At this stage of study, one cannot differentiate the part of the elongational and shear component in the breakup mechanism. A numerical study should be conducted to better understand the part of these two mechanisms.



**Figure 4.** (a) Evolution of volume-average drop diameter  $D_v$  (■) and capillary number (□) as a function of the pressure drop after 500 cycles. (b) Evolution of  $D_v$  as a function of pressure drop (■, solid lines): RMX after 500 cycles, (□, dashed lines): for pure elongational flow, (Δ, dashed lines) for pure shear flow.

### 3.3 Effect of SDS Concentration

The evolution of  $D_v$  with SDS concentration, taken as the weight ratio with respect to the monomer at two different values of  $\Delta P$  is illustrated in Fig. 5. Both curves indicate a decrease of  $D_v$  with increasing SDS concentration as expected from the dependence of the capillary number on interfacial tension. A steady-state regime seems to appear above  $[\text{SDS}]/[\text{MMA}] \cong 2.5\%$ . These results are in overall agreement with those of Landfester et al. [29] who reported that the amount of surfactant to generate a miniemulsion with SDS is in the range of  $0.5\% < [\text{SDS}]/[\text{MMA}] < 4\%$ .

From the molecular area of SDS at a water/MMA interface, taken from literature data [30] to be about  $1.2 \text{ nm}^2$ , the covered fraction of the surface of the droplets can be estimated with the additional assumption that all surfactant is located at the interface. The relatively low values of covered fraction (below 60%) a posteriori confirm

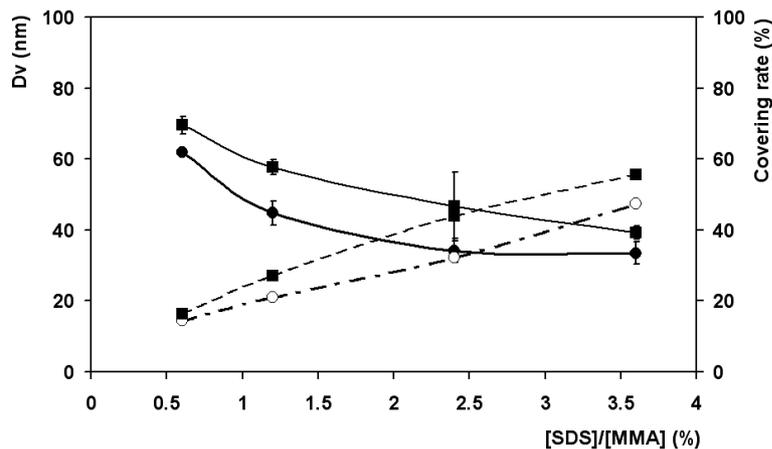
this assumption. The fractional surface coverages are plotted together with  $D_v$  values in Fig. 5 and are found to increase regularly with increasing SDS concentration. For  $[\text{SDS}]/[\text{MMA}]$  values higher than about 1%, surface coverages above 20% are obtained which are found to lead to stable emulsions. The stability of our emulsion was indeed verified and increases of  $D_v$  lower than 20% were observed after 3 h at room temperature.

### 3.4 Effect of Monomer Concentration

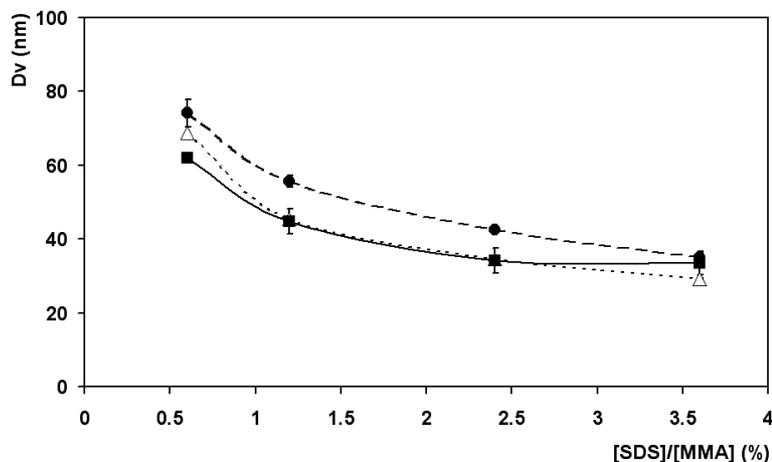
Concentrations of 15, 30, and 50% of MMA in the emulsion were tested and the results for  $D_v$  as a function of  $[\text{SDS}]/[\text{MMA}]$  are presented in Fig. 6. It was found that even at high monomer fractions, small droplets can be generated with a good reproducibility. At 50% of MMA, the emulsion showed a gel-type behavior during several minutes. This effect was already described in the literature [31] and can be attributed to the decreasing distance between droplets and enhanced interactions. However, as expected, the stability of the most concentrated emulsions is lower.

### 3.5 Comparison between Ultrasonication, Rotor-Stator Mixer, High-Pressure Homogenizer (HPH), and RMX

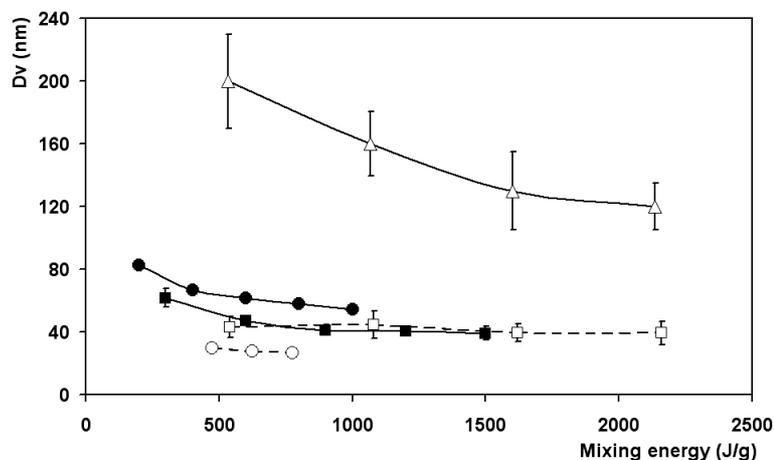
Fig. 7 presents a comparison between different emulsification processes: ultrasonication (US), rotor-stator mixer (Ultraturrax®), high-pressure homogenizer (HPH), and RMX as a function of mixing energy. Experiments were done for the same composition: 85% water, 15% MMA,  $[\text{SDS}] = 4 \text{ g L}^{-1}$ ,  $[\text{HD}] = 4 \text{ wt-\%}/\text{MMA}$ . The pressure drop ( $\Delta P$ ) for the RMX



**Figure 5.** Evolution of volume-average drop diameter (■, ●, solid lines) and interface covered fraction (□, ○, dashed lines) as a function of SDS concentration at two different pressure drops: 10 bar (■, □) and 15 bar (●, ○).



**Figure 6.** Influence of monomer concentration on the evolution of volume-average droplet diameter with SDS concentration. ■, Solid line: 15 % MMA; △, dotted line: 30 % MMA; ●, dashed line: 50 % MMA.



**Figure 7.** Influence of mixing energy on volume-average droplet diameter. Comparison between ultrasonification at 20 kHz and 60 % amplitude (□, dashed line), Ultraturrax® at 10000 rpm (△, solid line), high-pressure homogenizer at 1500 bar after three passes (○, dashed line), and RMX at 10 bar (●, solid line) and 15 bar (■, solid line).

was fixed at 10 and 15 bar with the mixing element described in Sect. 2.1.

For US and Ultraturrax®, experiments lasted 20 min and samples were taken each 5 min. For RMX, samples were taken each 100 cycles for characterization. For HPH, a pre-emulsion was prepared by ultrasonification for 5 min before its introduction in the HPH, and the mixing energy used for the pre-emulsion was taken into account for the determination of the total mixing energy for the HPH.

For RMX, the specific energy input  $E$  ( $\text{J kg}^{-1}$ ) can be calculated from  $\Delta P$  (Pa) as follows:

$$E = \frac{\Delta P}{\rho} 2N_c \quad (3)$$

where  $\rho$  is the mass density of the material ( $\text{kg m}^{-3}$ ). The factor 2 appears because the pressure drop is applied twice during a complete cycle.

The results indicate that for the same recipe, homogenization of MMA using US, HPH, and RMX leads to smaller droplets compared to the Ultraturrax®. The lowest  $D_v$  generated with this latter is about 130 nm with a mixing energy in the order of  $1500 \text{ J g}^{-1}$  (droplets with a size three times smaller were obtained with US and RMX at this mixing energy value). Besides, the high standard deviation demonstrates the poor reproducibility of the experiments.

On the other hand, PDI values obtained with the Ultraturrax® are always in the range of 0.2–0.3 whereas systemically lower values in the range of 0.1–0.18 were obtained for both US and RMX. Results for RMX and US indicate that almost the same size range and PDI can be obtained with both devices. The smallest sizes are obtained by HPH. This is a predictable result since it is considered to be the most efficient homogenization device. However, one should be aware of the temperature rise in such a process. It was noticed that the temperature increased by  $30^\circ\text{C}$  after three passes.

Although these values of specific energy for RMX are of the same order than for HPH ( $E \cong 100 \text{ J g}^{-1}$  for a single pressure drop of  $\Delta P = 1000$  bar, which would correspond to a temperature rise of about  $25^\circ\text{C}$  under adiabatic conditions), the temperature is much easier to control in the RMX process, due to dissipation spread over a longer period of time and efficient heat transfer to the device. Moreover, the RMX operates at a much smaller pressure (1/100th) compared to the HPH making the former easier to implement. Finally, scale-up appears to be easier for RMX than for US and a system with chamber volumes up to  $1000 \text{ cm}^3$  is under construction.

## 4 Conclusions

The results of the present paper demonstrate the efficiency of a new process for the production of miniemulsions in the low nanometer range. Emulsions with droplet sizes and polydispersities comparable to those obtained by ultrasonification and high-pressure homogenizer, and significantly improved with respect to a rotor-stator mixer, could be obtained with a good reproducibility. However, due to operation at low pressures, the temperature control is improved with respect to US and HPH, and scale-up of the process appears to be as easy as for a rotor-stator process. The influence of process parameters was discussed and it was demonstrated that the average droplet size can be tailored in the range of 30–100 nm by adjusting these parameters as well as the composition of the system. Influence of surfactant and hydrophobic agent were in agreement with expectations. Furthermore, low values of droplet size and polydispersity

were kept up to 50 % content of monomer. The importance of elongational flow through the contraction of the device was assessed and will be more quantitatively discussed in a forthcoming paper with the aim of optimizing the geometry of the mixing element (shape, number and diameter of holes). The present study will also be completed by a dimensional analysis aiming at describing the process by the use of appropriate dimensionless numbers.

## Acknowledgment

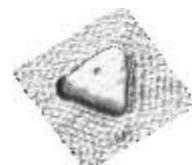
The authors wish to thank Christophe Sutter, Christophe Melart, and Thierry Djekrif for their contribution to the implementation of the device. The authors thank also Abraham Chemtob from the Laboratory of Photochemistry and Macromolecular Engineering in Mulhouse (France) for his contribution to the experiments with the high-pressure homogenizer.

*The authors have declared no conflict of interest.*

## References

- [1] P. A. Lovell, M. S. El-Aasser, *Emulsion Polymerization and Emulsion Polymers*, John Wiley & Sons, New York 1997.
- [2] J. M. Asua, *Prog. Polym. Sci.* **2002**, *27*, 1283.
- [3] K. Landfester, *Ann. Rev. Mater. Res.* **2006**, *36*, 231.
- [4] F. K. Hansen, J. Ugelstad, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **1979**, *17*, 3069.
- [5] J. Faucheu, C. Gauthier, L. Chazeau, J. Y. Cavaillé, V. Mellon, E. Bourgeat Lami, *Polymer* **2010**, *51*, 6.
- [6] K. Landfester, C. K. Weiss, *Adv. Polym. Sci.* **2010**, *229*, 1.
- [7] M. Takasu, H. Kawaguchi, *Colloid Polym. Sci.* **2005**, *283*, 805.
- [8] K. Ouzineb, K. Lord, N. Lesauze, C. Graillat, P. A. Tanguy, T. McKenna, *Chem. Eng. Sci.* **2006**, *61*, 2994.
- [9] D. J. McClements, *Soft Mater.* **2011**, *7*, 2297.
- [10] K. Landfester, J. Eisenblätter, R. Rothe, *J. Coat. Technol. Res.* **2004**, *1*, 65.
- [11] K. Urban, G. Wagner, D. Schaffner, *Chem. Eng. Technol.* **2006**, *29*, 24.
- [12] M. Manea, A. Chemtob, M. Paulis, J. C. de la Cal, M. J. Barandiaran, J. M. Asua, *AIChE J.* **2008**, *54*, 289.
- [13] G. Farzi, E. Bourgeat-Lami, T. McKenna, *J. Appl. Polym. Sci.* **2009**, *114*, 3875.
- [14] R. Rahme, C. Graillat, G. Farzi, T. McKenna, T. Hamaide, *Macromol. Chem. Phys.* **2010**, *211*, 2331.
- [15] M. Goikoetxea, I. Beristain, R. J. Minari, M. Paulis, M. J. Barandiaran, J. M. Asua, *Chem. Eng. J.* **2011**, *170*, 114.
- [16] R. E. Khayat, A. Luciani, L. A. Utracki, F. Godbille, J. Picot, *Int. J. Multiphase Flow* **2000**, *26*, 17.
- [17] Y. Suzaka, *US Patent 4334783*, **1982**.
- [18] X. Q. Nguyen, L. A. Utracki, *US Patent 5451106*, **1995**.
- [19] L. A. Utracki, A. Luciani, D. J. J. Bourry, *US Patent 6550956 B1*, **2003**.
- [20] Y. Son, *Polymer Test.* **2008**, *27*, 243.
- [21] M. R. Mackley, R. T. J. Marshall, J. B. A. F. Smeulders, *J. Rheol.* **1995**, *39*, 1293.
- [22] R. Muller, M. Bouquey, J. Terrisse, *French Patent WO02008142234*, **2007**.
- [23] M. Bouquey, C. Loux, R. Muller, G. Bouchet, *J. Appl. Polym. Sci.* **2011**, *119*, 482.
- [24] C. Qian, D. J. McClements, *Food Hydrocolloids* **2011**, *25*, 1000.
- [25] G. Kermabon-Avon, C. Bressy, A. Margailan, *Eur. Polym. J.* **2009**, *45*, 1208.
- [26] J. R. Grace, in *Handbook of Multiphase Systems* (Ed: G. Hetsroni), Hemisphere, Washington, DC **1982**, Ch. 8.1.
- [27] C. W. Macosko, *Rheology Principles, Measurements and Applications*, John Wiley & Sons, New York **1994**.
- [28] F. N. Cogswell, *Polym. Eng. Sci.* **1972**, *12*, 64.
- [29] K. Landfester, *Macromol. Symp.* **2000**, *150*, 171.
- [30] I. Piirma, S. R. Chen, *J. Colloid Interface Sci.* **1980**, *74*, 90.
- [31] A. Koenig, P. Hébraud, P. Perrin, *Langmuir* **2002**, *18*, 6458.
- [32] T. Delmas, H. Piraux, A. C. Couffin, I. Texier, F. Vinet, P. Poulin, M. E. Cates, J. Bibette, *Langmuir* **2011**, *27*, 1683.





# Elaboration de miniémulsions dans un mélangeur à écoulement élongationnel :

## Influence des paramètres du procédé et de la formulation

### Résumé

Les mini ou nanoémulsions sont des systèmes fréquemment rencontrés dans différents domaines : cosmétique, pharmaceutique, biomédical... Plusieurs procédés permettent la préparation de nanoémulsions. Cependant, ils présentent tous des limitations en termes de taille des gouttelettes, d'énergie de mélange, de rapport de viscosité entre les phases dispersées et continues, de gamme de pression à appliquer...

Ce travail s'intéresse au développement d'un nouveau dispositif basé sur un écoulement élongationnel pour l'élaboration de miniémulsions de monomères. La démarche a consisté d'abord à étudier l'influence des paramètres liés au procédé proprement dit puis à la formulation du système sur la taille des gouttelettes. Cette étude a permis de comprendre les mécanismes mis en jeu lors de la fragmentation des gouttes. Une analyse dimensionnelle a ensuite été développée afin de corréliser les tailles obtenues aux paramètres étudiés, par l'utilisation des nombres adimensionnels appropriés. Finalement, des expériences de synthèse en miniémulsion ont été conduites pour tenter de combiner dans le même dispositif les fonctions d'émulsificateur et de réacteur de polymérisation, dans une perspective d'intensification du procédé.

**Mots clés :** miniémulsion, écoulement élongationnel, analyse dimensionnelle, intensification

### Résumé en anglais

Mini or nanoemulsions are widely used in different fields like cosmetic, pharmaceutical and biomedical... Different processes allow the preparation of nanoemulsions. However, they all present limitations in terms of droplet size, mixing energy, viscosity ratios, pressure ranges...

This work focused on the development of a new process based on elongational flow for the elaboration of miniemulsions. The approach consisted in studying the influence of the process and formulation parameters on droplet sizes. This study allowed us to better understand the mechanisms of drop breakup. Then, a dimensional analysis was carried out in order to correlate the obtained droplet sizes to the studied parameters by the use of the appropriate dimensionless numbers. Finally, miniemulsion synthesis experiments were performed in order to try to combine, in the same device, both emulsification and polymerization, in the prospect of process intensification.

**Keywords :** miniemulsion, elongational flow, dimensional analysis, intensification