HAL
open science

Complexation interfaciale de polymères : propriétés et stabilité d'émulsions millimétriques

Perrine Colliat-Dangus

To cite this version:

Perrine Colliat-Dangus. Complexation interfaciale de polymères : propriétés et stabilité d'émulsions millimétriques. Autre. Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, 2015. Français. NNT : 2015PA066134 . tel-01194495

HAL Id: tel-01194495

https://theses.hal.science/tel-01194495v1

Submitted on 7 Sep 2015

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.

UNIVERSITE PIERRE ET MARIE CURIE

Ecole doctorale Chimie Physique et Chimie Analytique de Paris Centre

Complexation interfaciale de polymères : Propriétés et stabilité d'émulsions millimétriques

Par **Perrine COLLIAT-DANGUS**

Thèse de doctorat de Physico-Chimie

Dirigée par Jérôme BIBETTE

Présentée et soutenue publiquement le 22 mai 2015

Devant un jury composé de :

Mme.	Valérie PICHON	Professeur, *UPMC*	Examinatrice
M	Philippe POULIN	Directeur de recherche, *CRPP*	Rapporteur
Mme	Valérie RAVAINE	Maître de conférences, *INP Bordeaux*	Rapportrice
M.	Jérôme BIBETTE	Professeur, *ESPCI ParisTech*	Directeur de thèse
M.	Nicolas BREMOND	Maître de conférences, *ESPCI ParisTech*	Co-encadrant
M.	Mathieu GOUTAYER	Docteur-Ingénieur R&D, *Capsum*	Co-encadrant

Laboratoire Colloïdes et Matériaux Divisés

UMR 8231 - **Chimie Biologie Innovations**

Ecole Supérieure de Physique et de Chimie Industrielles

10 rue Vauquelin 75005 PARIS

Université Pierre et Marie Curie

ED 388 - **Chimie Physique et Chimie Analytique de Paris-Centre**

Campus Jussieu

4 place Jussieu - CC63 75252 PARIS cedex 05

Complexation interfaciale de polymères : propriétés et stabilité d'émulsions millimétriques

Ce travail de thèse porte sur l'étude d'une interface eau-huile où a lieu une complexation de deux polymères. La phase aqueuse est une solution de microgels de polyacide acrylique réticulé (carbomer) et la phase organique comprend un polyélectrolyte possédant des fonctions amines (amodiméthicone). Cette interface polymérique permet la stabilisation d'émulsions directes dont la taille des gouttes atteint le millimètre. Les gouttes sont ici fabriquées une à une via une technique millifluidique, ce qui permet d'obtenir une émulsion calibrée. Ce procédé a été mis au point par la société Capsum afin d'encapsuler des parfums ou bien des principes actifs pour la cosmétique. L'adsorption et la complexation des polyélectrolytes à l'interface eau-huile sont tout d'abord caractérisées à l'aide de méthodes de tensiométrie, en statique et en dynamique. Les propriétés mécaniques de la membrane polymérique ainsi que son potentiel stabilisateur d'émulsions sont ensuite étudiés à l'échelle d'une collection de gouttes, en compression par gravité ou bien par centrifugation, ainsi que pour des gouttes uniques en écoulement dans un tube. Ces diverses approches expérimentales permettent de mettre en lumière différents régimes de stabilisation des émulsions en fonction des conditions physico-chimiques. Une observation majeure est que la quantité d'amodiméthicone contrôle l'ancrage du carbomer à l'interface ainsi que l'état fluide ou bien solide de l'interface et donc la stabilité de l'émulsion correspondante. De plus, lorsque la membrane est solide, c'est-à-dire lorsqu'il y a réticulation des microgels via l'amodiméthicone, un phénomène remarquable de propagation de la rupture de la membrane au sein d'une émulsion sous compression est révélé.

Mots clés : Emulsion - Emulsion millimétrique - Interface - Complexation interfaciale - Polyélectrolyte - Membrane - Millifluidique - Compression - Ecoulement

Interfacial complexation of polymers: features and stability of millimetric emulsions

This work focuses on the study of an oil-water interface where the complexation of two polymers takes place. The aqueous phase is a solution of cross-linked polyacrylic acid microgels (carbomer) and the oil phase contains a polyelectrolyte possessing amine groups (amodimethicone). The stabilization of an emulsion of millimeter-sized droplets is achieved with this polymeric interface. Designed by millifluidic, the droplets are made one by one and a calibrated emulsion of oil in water is obtained. The process was developed by the company Capsum, with the objective to encapsulate perfumes or active ingredients for cosmetics. First, we characterize the adsorption and complexation of the polyelectrolytes at the oil-water interface with both static and dynamic tensiometry methods. Then, we study the mechanical properties of the polymeric membrane along with its capacity to stabilize emulsions, at the level of a collection of droplets undergoing compression which is applied either by gravity or by centrifugation, and also at the level of single droplets flowing through a glass capillary. Thanks to those various experimental methods, and depending on the physico-chemical conditions, the different emulsion stabilization regimes are highlighted. A major observation is that the amount of amodimethicone controls the anchoring of the carbomer at the interface, setting the interface state from fluid to solid, and therefore the corresponding emulsion stability. Moreover, when the membrane is solid, that is to say when the microgels are electrostatically cross-linked with the amodimethicone, a remarkable propagation of membrane rupture within an emulsion undergoing compression is revealed.

Keywords: Emulsion - Millimetric emulsion - Interface - Interfacial complexation - Polyelectrolyte - Membrane - Millifluidics - Compression - Flow

REMERCIEMENTS

Je tiens en premier lieu à remercier Jérôme BIBETTE, pour m'avoir accueillie au LCMD et m'avoir donné l'opportunité de travailler sur ce beau sujet, pour m'avoir encadrée et poussée à progresser.

Un immense merci à Nicolas BREMOND pour son encadrement, son aide et ses conseils avisés tout au long de ce projet, ta présence a énormément compté pour l'accomplissement de cette thèse et pour moi.

Je remercie chaleureusement Mathieu GOUTAYER, qui est à l'origine de ces gouttes, pour sa disponibilité et ses conseils qui m'ont beaucoup aidée pour la compréhension de ce système.

Merci à Philippe POULIN et Valérie RAVAINE d'avoir accepté de rapporter ce travail, pour l'intérêt porté au sujet et les discussions qui ont suivi la présentation lors de la soutenance. En particulier j'étais ravie de pouvoir compter Valérie RAVAINE dans ce jury, après avoir été mon enseignante à l'ENSCBP et avoir complété ma découverte des colloïdes et des émulsions à l'école. Je remercie Valérie PICHON d'avoir accepté d'examiner ma thèse et d'en avoir présidé le jury.

Je tiens à remercier Capsum, grâce à qui cette thèse existe, en particulier Mathieu GOUTAYER à nouveau et Amélie PUJOL qui travaillent sur les NéoBulles et avec qui j'ai pu collaborer. Je ne manquerai pas de suivre la sortie de futurs produits issus de cette belle technologie. Merci également à Sébastien BARDON, Audrey ROYERE, Laurence RAGONE, Andy UTADA, Yan PAFUMI, Javier TESAN, et l'ensemble des personnes que j'ai pu rencontrer à Marseille pour leur accueil chaleureux lors de mes visites.

Merci également aux différents acteurs du projet NéoBulles de parfum chez Givaudan, notamment Cédric GEFFROY et Addi FADEL, grâce à qui j'ai eu un aperçu enrichissant du monde du parfum.

Au laboratoire, je souhaite également remercier Jean BAUDRY, pour l'intérêt porté à ces interfaces et pour avoir initié une collaboration avec l'équipe d'Eindhoven. Cela m'a donné une sorte de second souffle, j'en remercie aussi Stefano CAPELLI (Grazie !).

Merci à Bernard CABANE pour ses suggestions de lecture et pour un conseil de dernière minute qui m'a fait beaucoup de bien.

J'adresse un grand merci à Florence CONDAMINE pour tout ce qu'elle fait au laboratoire et qui nous permet à tous de travailler dans de bonnes conditions, mais aussi de manière plus personnelle pour des discussions passionnantes.

Je remercie également Lise MICHELOT, Isabelle BORSENBERGER et plus récemment Hélène DODIER, ainsi que Jean-Yves LE DOUJET et Florence ALEXIS pour leur support au sein du laboratoire.

Un immense merci à tous les doctorants et post-doctorants que j'ai pu côtoyer, à commencer par mes co-bureaux, d'abord NiKo, Céline et Gabrielle, puis Florence, Fanny (merci pour tellement de choses, notamment les restos du quartier Sainte Anne à 19h) et Julie (merci pour ta présence et ton soutien pendant la rédaction, pour Friends et les musiques pour shaker son booty) après ma migration dans le bureau des filles…

Ensuite des remerciements déjà nostalgiques à mes collègues du labo « Capsules & Kevin » aux côtés de qui j'ai partagé beaucoup de temps : Leslie, Hugo, Kevin, Léo, parfois Guillaume en résidence et plus récemment Mathieu. Je crois qu'il est difficile de faire plus convivial comme ambiance de travail, au rythme de FIP ou d'autres sons plus endiablés. Vraiment merci beaucoup… Je remercie aussi Damien, Denis et Donatien, jamais très loin du labo et également acteurs de ce climat d'amitié, ainsi que Charlotte et Lucie pour les mêmes raisons. Je crois qu'ici je me dois de tous vous remercier pour votre performance beyoncesque, qui restera la cerise sur le gâteau de ma journée de soutenance.

Merci aux autres membres du LCMD anciens et actuels, parfois compagnons de RU ou de paillasse, dans le désordre : Rory, Edouard (je n'oublie pas que c'est aussi toi qui m'a initiée aux NéoBulles, merci pour cela, ainsi que pour les pâtisseries !), Anna, Juliette, Sarah, Coline, Jean-Baptiste, Gabriel, Coralie, Laurent, Jairo, Anette, Shima, Laci, Lianmei, Gwen, Jamie, Noushin, Koceila, Klaus et Eren.

Je tiens également à remercier l'ensemble des acteurs du Chemical World Tour pour une parenthèse d'aventures et de rencontres extrêmement enrichissante.

En clin d'œil, merci au site PhD Comics et aux Tumblr Ciel mon doctorat et What Should We Call Grad School, pour m'avoir fait me sentir moins seule mais surtout beaucoup rire.

Merci à mes partenaires de zumba, profs et pratiquants croisés pendant ces années parisiennes, avec qui j'ai pu me défouler en rythme et surtout en m'amusant énormément.

Merci aux 3M : Maud, Marine et Margaux, pour votre amitié depuis CBP et ces séjours toutes les 4 pour décompresser à Paris ou dans le sud-ouest.

Merci à Marine, d'être là depuis si longtemps et d'avoir été présente à ma soutenance.

Merci à toute ma famille, côté COLLIAT et côté JAILLET, pour leur soutien (même s'ils trouvaient qu'il y avait beaucoup trop de mots bizarres dans l'intitulé de mon sujet). Merci également à ma famille étendue côté DUMOND. Merci aussi à Marie !

J'adresse un grand merci à mes parents, Jean-Louis et Véronique, ainsi qu'à mon frère Guillaume, pour tout ce qu'ils m'apportent.

Finalement, merci à mon amour Rémy, pour tout.

GLOSSAIRE

α	déformation interfaciale
a	accélération due à la centrifugation [g]
A	aire [m^2]
β	taux de confinement
Bo	nombre de Bond
cc	structure cristalline cubique centrée
cfc	structure cristalline cubique faces centrées
Ca	nombre capillaire
CMC	concentration micellaire critique
δ	angle de phase entre la contrainte et la déformation [rad ou °]
D	diamètre [m]
Di	diamètre du canal d'injection de la phase organique [m]
Do	diamètre du canal dans lequel sont formées les gouttes [m]
DO	densité optique
E	énergie [J]
E	module de dilatation interfaciale [$N.m^{-1}$]
E'	module élastique [$N.m^{-1}$]
E"	module visqueux (ou module de perte) [$N.m^{-1}$]
F	énergie libre [J]
f^+	fraction molaire de charge d'un poly-cation
f^-	fraction molaire de charge d'un poly-anion
Fr	nombre de Froude
γ	tension interfaciale [$J.m^{-2}$ ou $N.m^{-1}$]
g	accélération gravitationnelle, g = 9,81 $m.s^{-2}$

G	énergie de Gibbs, ou enthalpie libre [J]
ΔG	variation d'enthalpie libre [J]
h_o	hauteur initiale de la colonne d'émulsion, avant centrifugation [m]
h_f	hauteur finale de la colonne d'émulsion comprimée, après centrifugation [m]
h_{huile}	hauteur d'huile libérée par la rupture de l'émulsion, après centrifugation [m]
ΔH	variation d'enthalpie [J]
HLB	hydrophilic-lipophilic balance
I	force ionique [$mol.L^{-1}$]
IF	inner fluid, phase interne
INCI	International Nomenclature of Cosmetics Ingredients
ININ	isononyl isononanoate
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry
k_B	constante de Boltzmann, $k_B = 1{,}38.10^{-23}$ $J.K^{-1}$
LBL	layer-by-layer
LCMD	Laboratoire Colloïdes et Matériaux Divisés
MEMS	Micro Electro Mechanical Systems
MF	middle fluid, phase intermédiaire
η	viscosité [Pa.s]
NB	NéoBulles
ω	fréquence des oscillations sinusoïdales [s^{-1} ou Hz]
O	oil, phase organique
OF	outer fluid, phase externe
O/W	oil-in-water, émulsion "directe" huile dans eau
Φ	fraction volumique en phase dispersée
Π	pression osmotique [Pa ou bar]
p	périmètre [m]
P	pression [Pa ou bar]
PAA	polyacide acrylique
PDMS	polydiméthylsiloxane
PIC	Phase Inversion Composition
PIT	Phase Inversion Temperature
pNIPAM	poly(N-isopropylacrylamide)
Q_{IF}	débit de phase interne [$m^3.s^{-1}$ ou $mL.h^{-1}$]
Q_{MF}	débit de phase intermédiaire [$m^3.s^{-1}$ ou $mL.h^{-1}$]
Q_{OF}	débit de phase externe [$m^3.s^{-1}$ ou $mL.h^{-1}$]

ρ	masse volumique [$kg.m^{-3}$]
Δρ	écart de masse volumique [$kg.m^{-3}$]
R	rayon [m]
Re	nombre de Reynolds
S	surface [m^2]
ΔS	variation d'entropie [$J.K^{-1}$]
SDS	sodium dodecyl sulfate
T	température [K ou °C]
TEA	triéthanolamine
UV	ultra-violet
v	vitesse [$m.s^{-1}$]
V	volume [m^3]
W	water, phase aqueuse
We	nombre de Weber
W/O	water-in-oil, émulsion « inverse » eau dans huile
% w/w	pourcentage massique

TABLE DES MATIERES

INTRODUCTION GENERALE **15**

CHAPITRE 1
VERS DES EMULSIONS MILLIMETRIQUES **17**

1.1. Introduction **17**

1.2. Généralités sur les émulsions **18**
1.2.1. Qu'est-ce qu'une émulsion ? 18
1.2.2. Stabilisation d'émulsion par des agents de surface 19
1.2.3. Comment fabriquer les émulsions ? 21
1.2.4. Stabilité et évolution d'une émulsion 23
1.2.5. Exemples d'applications 26
1.2.6. Emulsion millimétrique 26

1.3. Utilisation d'interfaces complexes de polymères pour la stabilisation d'émulsions **28**
1.3.1. Généralités sur les polymères 28
1.3.2. Comportement des polymères aux interfaces 29
1.3.3. Exemples de systèmes complexes de polymères aux interfaces 31
1.3.3.1. Microgels 32
1.3.3.2. Auto-assemblage de polyélectrolytes 33
1.3.3.3. Coacervation complexe 36

1.4. Micro et milli-fluidique pour la fabrication d'émulsions **38**
1.4.1. Concepts généraux 38
1.4.2. Les différents régimes pour la production de gouttes calibrées 40
1.4.3. Exemples d'applications 44

1.5. Problématique et objectifs **46**

CHAPITRE 2
COMPLEXATION INTERFACIALE **49**

2.1. Introduction **49**

2.2. Phénomènes d'assemblage de polyélectrolytes **50**
2.2.1. Complexation de polyélectrolytes 50
2.2.2. Coacervation complexe 53

2.3. Complexation au niveau d'une interface eau-huile **56**

2.4. Matériaux utilisés pour réaliser la complexation interfaciale **59**
2.4.1. Système de phases 59

2.4.2. L'amodiméthicone, une silicone diamino-modifiée 60
2.4.3. Le carbomer, un polyacide acrylique réticulé 62
2.4.4. Formation de la membrane par complexation interfaciale des polyélectrolytes 65

2.5. Etude statique de l'adsorption et de la complexation des polyélectrolytes à l'interface : effet sur la tension interfaciale du système 67
2.5.1. Qu'est-ce que la tension interfaciale ? 68
2.5.2. Méthode de la goutte pendante 70
2.5.3. Protocole expérimental 71
2.5.4. Adsorption de l'amodiméthicone 72
2.5.5. Adsorption du carbomer 74
2.5.6. Interaction des deux polyélectrolytes : système « dilué » 76
2.5.7. Interaction des deux polyélectrolytes : système « concentré » 78
2.5.7.1. Protocole expérimental adapté 79
2.5.7.2. Formation de la membrane 80

2.6. Etude dynamique de l'adsorption et de la complexation des polyélectrolytes à l'interface 82
2.6.1. Etude par magnétophorèse 82
2.6.2. Etude de la rhéologie interfaciale du système en présence des polyélectrolytes complexés 85
2.6.2.1. Principe de la rhéologie interfaciale 86
2.6.2.2. Rhéologie interfaciale dilatationnelle : méthode de la goutte oscillante 87
2.6.2.3. Protocole expérimental 87
2.6.2.4. Evolution des paramètres rhéologiques en fonction de la concentration en polymère dans l'huile 89

2.7. Conclusion 93

CHAPITRE 3
FABRICATION ET STABILITE DE L'EMULSION MILLIMETRIQUE 95

3.1. Introduction 95

3.2. Description du procédé de fabrication : la technologie NéoBulle™ 96
3.2.1. Emulsification grâce au cisaillement en co-écoulement 96
3.2.2. Système de phases 99
3.2.3. Co-écoulement à 3 voies et complexation interfaciale en ligne 100
3.2.4. Conditions générales de fabrication des NéoBulles 102

3.3. Matériau obtenu : les NéoBulles 103
3.3.1. Description du matériau 103
3.3.2. Effet de la valeur des débits des phases 104
3.3.3. Effet des dimensions du dispositif millifluidique 105

3.4. Impact de la formulation sur le procédé de fabrication 107
3.4.1. Effet de la concentration en polymère dans l'eau 107
3.4.2. Effet de la concentration en polymère dans l'huile 109
3.4.3. Ajout d'autres composés dans la formulation des NéoBulles 112

3.5. Protocole de rinçage de l'émulsion à l'eau ultra-pure 114

3.6. Impact de la composition physico-chimique de la phase externe 116
3.6.1. Effet de la force ionique 117
3.6.1.1. Protocole expérimental 117
3.6.1.2. Seuil de déstabilisation de l'émulsion 118
3.6.2. Effet du pH 119
3.6.2.1. Protocole expérimental 120
3.6.2.2. Observations 120

3.7. Conclusion 122

CHAPITRE 4
CARACTERISATION D'UNE COLLECTION DE GOUTTES SOUS COMPRESSION 123

4.1. Introduction 123

4.2. Méthodes de compression d'émulsion 125

4.3. Compression sous champ gravitationnel 130
4.3.1. Protocole expérimental 130
4.3.2. Observations 132

4.4. Compression par centrifugation 136
4.4.1. Protocole expérimental 136
4.4.2. Effet de la durée de centrifugation 138
4.4.3. Relaxation et seuil de plasticité 139
4.4.4. Rupture de la membrane et séparation de phase 141
4.4.4.1. Taux de rupture 142
4.4.4.2. Effet de la hauteur de la colonne d'émulsion 143
4.4.5. Impact de la formulation 145
4.4.5.1. Effet de la concentration en polymère dans l'huile 145
4.4.5.2. Effet de la force ionique 147
4.4.5.3. Effet du pH 148
4.4.6. Interprétation de la stabilité 149
4.4.6.1. Seuil de rupture 149
4.4.6.2. Mécanisme proposé de rupture 153

4.5. Conclusion 155

CHAPITRE 5
ETUDE DU COMPORTEMENT DE GOUTTES UNIQUES SOUS ECOULEMENT 157

5.1. Introduction 157

5.2. Concepts généraux 158

5.3. Ecoulement à travers une constriction capillaire 162

5.4. Ecoulement confiné dans un capillaire droit : déformation statique et rupture de la membrane 163
5.4.1. Protocole expérimental 164
5.4.2. Déformation statique des gouttes 168
5.4.2.1. Effet de la vitesse de la phase externe 168
5.4.2.2. Effet du rapport des viscosités 169
5.4.2.3. Effet du taux de confinement 171
5.4.2.4. Modélisation 173
5.4.3. Visualisation et interprétation de la rupture de la membrane 175
5.4.3.1. Protocole expérimental adapté 175
5.4.3.2. Observation du phénomène 176

5.5. Conclusion 178

CONCLUSION GENERALE 179

ANNEXES 183

ANNEXE A – Données complémentaires de mesure de la tension interfaciale : évolution cinétique pour les différents systèmes considérés 183
A.1. Adsorption de l'amodiméthicone 183
A.2. Adsorption du carbomer 184
A.3. Interaction des deux polyélectrolytes : système « dilué » 185

ANNEXE B — Données complémentaires de rhéologie interfaciale dilatationnelle . 187
B.1. Fonctionnement détaillé du module de rhéologie interfaciale 187
B.2. Evolution de la tension interfaciale du système en fonction de la concentration en amodiméthicone dans l'ININ : comparaison des résultats avec ceux obtenus par la méthode de la goutte pendante 188
B.3. Evolution cinétique du module élastique en fonction de la concentration en polymère dans l'huile..... 189
B.4. Evolution du module élastique en fonction de la fréquence 192

ANNEXE C — Compression de l'émulsion millimétrique dans une colonne de gravité : analyse par lecture de la densité optique 195
C.1. Protocole expérimental 195
C.2. Observations 198

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES 201

TABLE DES FIGURES 213

TABLE DES TABLEAUX 223

INTRODUCTION GENERALE

Les émulsions sont des mélanges de deux liquides non miscibles entre eux, sous la forme de gouttes dispersées dans une phase continue. Ce sont donc des systèmes hétérogènes obtenus par fragmentation des phases dont la taille des gouttes est généralement de l'ordre du micromètre, ce qui sous-entend qu'ils possèdent une grande quantité d'interface. Les émulsions sont thermodynamiquement instables et sont traditionnellement stabilisées cinétiquement par des molécules amphiphiles appelées tensioactifs. Celles-ci se positionnent spontanément aux interfaces pour diminuer l'énergie interfaciale et prévenir les phénomènes de déstabilisation (mûrissement, coalescence). Dans le cas de gouttes d'émulsion de taille millimétrique, leur stabilisation est extrêmement difficile à obtenir. Cette constatation est principalement due à la grande surface de contact entre gouttes qui favorise la coalescence. De plus, le crémage ou bien la sédimentation des gouttes sous l'effet de la gravité sont exacerbés. Autrement dit, les contraintes sont à l'échelle macroscopique et les interfaces elles-mêmes sont quasi-macroscopiques. Dans ce contexte, un nouveau système capable de produire et stabiliser une émulsion millimétrique a été développé.

En collaboration avec le laboratoire Colloïdes et Matériaux Divisés (**LCMD**), la société Capsum, a mis au point une nouvelle génération d'émulsions, dont la taille de gouttes atteint le millimètre. Ces émulsions sont formulées sans aucun tensioactif et la stabilisation est assurée par une méthode de complexation interfaciale de deux polyélectrolytes : l'un des polymères est présent dans la phase aqueuse et l'autre dans la phase organique. Leur assemblage à l'interface eau-huile conduit à l'obtention d'une fine membrane solide, qui permet de prévenir la coalescence des gouttes. Le procédé de fabrication de l'émulsion millimétrique se base sur l'utilisation de techniques de millifluidique, qui correspond à la production une à une de gouttes calibrées. Cette technologie, qui a fait l'objet de plusieurs brevets, est commercialisée par Capsum pour une application en cosmétique. En effet, des parfums ou bien des principes actifs peuvent être encapsulés au sein des gouttes. De plus, ces matériaux présentent une grande esthétique (transparence, éclat) et ouvrent la voie vers de nouveaux rendus optiques et sensoriels.

Au cours de cette thèse, nous nous sommes attachés à comprendre les propriétés et la stabilité de ces émulsions millimétriques. En effet, ce nouveau matériau est intéressant car il introduit un moyen de stabiliser des émulsions sans aucun ajout de tensioactif, et il se positionne à une échelle

jusqu'alors inexplorée de la science des émulsions. Par ailleurs, l'étude de ce matériau innovant présente un intérêt pour un développement optimal des produits utilisant cette technologie, par exemple en ce qui concerne la résistance mécanique pour des problématiques liées au transport ou au stockage. Cette technologie est également l'objet d'étude de la thèse d'Amélie Pujol [2015], qu'elle a réalisée au sein de Capsum, avec une dimension plus appliquée.

Dans le premier chapitre, nous présentons tout d'abord les trois domaines principaux desquels est issu le système d'étude. Nous décrivons ainsi les émulsions de manière générale, avec notamment les méthodes de stabilisation et les voies d'évolution de ces systèmes. Nous considérons ensuite les interfaces complexes de polymères utilisés pour structurer des interfaces eau-huile et ainsi stabiliser des émulsions. Nous introduisons enfin les technologies modernes de fluidique, employées spécifiquement pour former des émulsions.

Le deuxième chapitre est consacré à l'étude de la réaction de complexation interfaciale entre les deux polyélectrolytes. Nous présentons tout d'abord de manière globale les phénomènes d'assemblage de deux polyélectrolytes par interactions électrostatiques, puis spécifiquement dans le cas où ces interactions ont lieu au niveau d'une interface eau-huile. Nous étudions ensuite l'adsorption et la complexation des polyélectrolytes de notre système d'étude à l'interface eau-huile à l'aide de méthode de tensiométrie, en statique et en dynamique.

Le troisième chapitre expose le procédé millifluidique de fabrication de l'émulsion millimétrique, ainsi que la stabilité du système obtenu en fonction de différentes conditions : paramètres liés au procédé lui-même (écoulement des phases) ou bien à la formulation (par exemple composition des phases et environnement physico-chimique des gouttes).

Le quatrième chapitre examine le comportement d'une collection de gouttes d'émulsion millimétrique (système concentré) soumise à des contraintes de compression. La compression est tout d'abord réalisée grâce au seul champ gravitationnel, puis par centrifugation afin d'atteindre des pressions plus élevées. Cette seconde méthode nous a permis d'explorer la stabilité des émulsions millimétriques en fonction de différentes conditions de formulation.

Finalement, le cinquième chapitre décrit le comportement de l'émulsion millimétrique à l'échelle de gouttes uniques sous écoulement. La déformation et la rupture éventuelle de la membrane sont visualisées en fonction des conditions d'écoulement dans un tube.

CHAPITRE 1

VERS DES EMULSIONS MILLIMETRIQUES

1.1. Introduction

Ce travail de thèse porte sur la caractérisation d'un nouveau matériau type émulsion, constitué de gouttes d'huile calibrées dont la taille est de l'ordre du millimètre, dispersées dans une phase aqueuse. Les gouttes sont stabilisées par une fine membrane de polymère obtenue grâce à la complexation interfaciale de deux polyélectrolytes. Elles sont fabriquées une à une grâce à une technique millifluidique, qui permet d'obtenir des gouttes de taille uniforme.

Dans ce chapitre introductif, nous nous intéressons aux trois domaines principaux desquels est issu le matériau étudié : les émulsions, les interfaces complexes de polymères pour la stabilisation d'émulsion et les méthodes d'émulsification grâce à la microfluidique ou la millifluidique.

Les émulsions sont des systèmes hétérogènes, mélange de deux liquides non miscibles entre eux. Nous considérons notamment les méthodes de stabilisation et les voies d'évolution des émulsions. La stabilisation des émulsions par des systèmes complexes polymères permet de structurer les interfaces eau-huile pour une meilleure protection des gouttes. Le comportement des polymères aux interfaces va conditionner l'organisation de tels systèmes. La fabrication d'émulsions à l'aide des méthodes de fluidique développées ces dernières années conduit à l'obtention de gouttes de taille parfaitement contrôlée.

1.2. Généralités sur les émulsions

1.2.1. Qu'est-ce qu'une émulsion ?

D'après la définition de l'**IUPAC** (International Union of Pure and Applied Chemistry), une émulsion est une « dispersion de gouttes d'un liquide dans un autre liquide auquel il n'est pas complètement miscible. Les émulsions de gouttes d'un liquide organique (une "huile") dans une solution aqueuse sont désignées par le symbole **O/W** et les émulsions de gouttes aqueuses dans un liquide organique sont notées **W/O** » [IUPAC, 1997]. Cette notation définit le sens d'une émulsion, qui est également nommée « directe » dans le cas d'un système O/W, par opposition à une émulsion « inverse » (W/O). Il existe aussi des émulsions multiples : W/O/W ou O/W/O. La Figure 1.1 représente schématiquement ces différents systèmes. Le liquide qui forme les gouttes est nommé « phase dispersée » et le liquide qui les disperse est la « phase continue ».

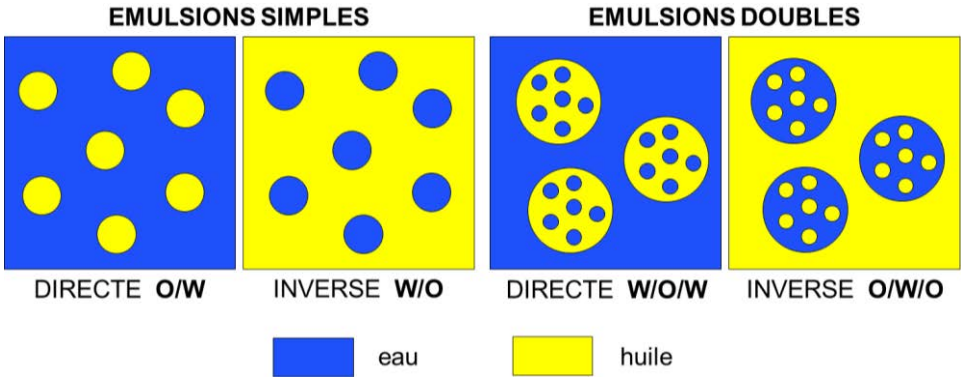


Figure 1.1 — Différents types d'émulsions.

Outre le sens, les autres critères qui permettent de définir une émulsion sont la fraction volumique, la taille des gouttes et leur distribution, et l'état de dispersion.

La fraction volumique en phase dispersée, généralement notée Φ, correspond au rapport du volume de phase dispersé sur le volume total de l'émulsion :

$$\Phi = \frac{V_{\text{phase dispersée}}}{V_{\text{total}}}$$

On distingue les émulsions diluées des émulsions concentrées. Pour Φ > 64 %, soit au-delà du seuil d'empilement compact aléatoire (random close packing) pour des sphères dures de même taille en 3D [Berryman, 1983], l'émulsion est concentrée et les gouttes se touchent et se déforment.

Une émulsion est un fluide colloïdal, un colloïde étant défini comme un état subdivisé de la matière pour lequel les particules dispersées dans un milieu possèdent une dimension comprise entre 1 nanomètre et 1 micromètre [IUPAC, 1997]. La gamme de taille des gouttes d'une émulsion est en général un peu supérieure à cette échelle colloïdale (initialement définie par Thomas Graham en 1861). Ainsi, les émulsions présentent des tailles de gouttes allant de quelques nanomètres à quelques micromètres.

Les émulsions dont les gouttes mesurent quelques micromètres, c'est-à-dire de taille comparable à la longueur d'onde de la lumière, apparaissent blanches et opaques à l'œil nu (aspect laiteux caractéristique). En effet, les gouttes diffusent la lumière (sous condition que les liquides aient des indices de réfraction différents) par un phénomène de diffusion multiple. Pour des tailles de gouttes inférieures à 100 nm ou supérieures à 10 µm, les émulsions apparaissent transparentes : malgré la nature hétérogène du système les gouttes ne diffusent plus la lumière [Cabane *et al.*, 2007].

De plus, une émulsion est dite polydisperse si elle présente une distribution de la taille des gouttes, à l'opposé elle est dite monodisperse si les gouttes ont toutes la même taille.

L'état de dispersion d'une émulsion correspond à l'organisation des gouttes au sein du système, il peut être dispersé ou agrégé. Cet état dépend des interactions entre les gouttes, et de l'agitation thermique (k_BT, $\mathbf{k_B}$ étant la constante de Boltzmann) qui règne dans le milieu [Hirst, 2013]. Le système est dispersé si les interactions sont répulsives (interactions électrostatiques ou stériques par exemple), ou bien si les forces attractives (telles que les forces de Van Der Waals) sont compensées par l'énergie d'agitation thermique. Si ce n'est pas le cas, et selon l'intensité des interactions, il existe de nombreux états agrégés. Par exemple, si l'attraction est de l'ordre de k_BT, le système est floculé (les gouttes s'agrègent et se désagrègent de manière réversible) ; si l'attraction est bien plus importante que k_BT, le système peut être gélifié (il forme un réseau entièrement connecté).

Les émulsions sont des systèmes métastables, c'est-à-dire qu'elles sont instables thermodynamiquement parlant. Cela est dû au fait que la phase continue et la phase dispersée sous forme de gouttes ont la composition de phases à l'équilibre, mais la grande quantité d'interfaces induit un coût en énergie libre (les molécules à l'interface ne forment pas les mêmes liaisons que celles en volume) [Cabane *et al.*, 2007]. Cette énergie peut être quantifiée grâce à la tension interfaciale :

$$E = \gamma \cdot A$$

E : énergie interfaciale [J]
A : aire de l'interface [m²]
γ : tension interfaciale [J.m⁻²]

Le système tend à revenir à l'état d'énergie minimale, c'est-à-dire avec les phases totalement séparées par une interface plane. Les différents mécanismes de déstabilisation d'une émulsion, par exemple le mûrissement d'Ostwald et la coalescence, seront présentés dans la partie 1.2.4. Un moyen de réduire l'énergie interfaciale, et donc de stabiliser une émulsion, est d'utiliser des composés qui vont abaisser la tension interfaciale et imposer une barrière contre le retour à la séparation de phases.

1.2.2. Stabilisation d'émulsion par des agents de surface

De par leur nature, les émulsions sont des systèmes qui ont une grande quantité d'interfaces. Celles-ci doivent être protégées pour conserver la stabilité du système, c'est à cet effet que sont utilisés des agents de surface (surfactants en anglais).

Il s'agit de composés amphiphiles, autrement dit qui possèdent deux parties ayant des affinités différentes : l'une hydrophile (polaire), l'autre hydrophobe (ou lipophile, apolaire) [De Gennes *et al.*, 2002]. Ces composés vont s'adsorber spontanément à l'interface eau/huile.

Les agents de surfaces peuvent être des molécules ou bien des particules solides. Les petites molécules amphiphiles sont appelées des tensioactifs, la partie polaire peut être ionique ou non. Les polymères présentant un caractère amphiphile (blocs ou branches de polarités différentes) peuvent également s'adsorber aux interfaces. Enfin, Ramsden [1903] et Pickering [1907] ont montré qu'il était possible de stabiliser des émulsions par adsorption de petites particules solides à la surface des gouttes, de tels systèmes sont appelés « émulsions de Pickering ». La Figure 1.2 représente les différents types d'agents de surface adsorbés à une interface eau-huile :

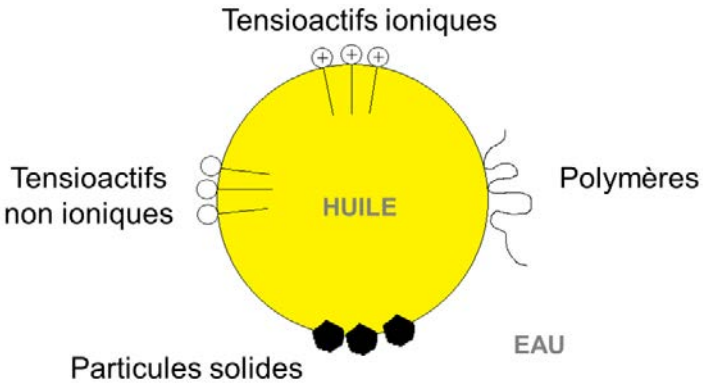


Figure 1.2 — Représentation des différents types d'agents de surface utilisés pour la stabilisation d'émulsion. Exemple d'une émulsion O/W.

Les tensioactifs ont une énergie d'adsorption-désorption de l'ordre de l'énergie d'agitation thermique, ils sont donc en équilibre dynamique entre l'interface et la phase continue. Pour des particules solides, cette énergie est de l'ordre de 1500 k_BT : une fois l'émulsion de Pickering formée, les particules sont considérées comme ancrées de manière irréversible [Leal-Calderon *et al.*, 2007].

La nature de l'agent de surface conditionne le sens de l'émulsion. D'après la règle empirique de Bancroft, la phase continue d'une émulsion est celle dans laquelle l'agent de surface est le plus soluble. Les molécules amphiphiles peuvent être caractérisées par leur balance hydrophile-lipophile (**HLB** : hydrophilic-lipophilic balance, notion introduite par Griffin en 1946), qui quantifie les proportions des parties hydrophiles et hydrophobes et permet de prédire le sens d'une émulsion selon la molécule utilisée. La définition de la HLB est parfois contestée, mais un autre moyen de caractériser ces molécules est de considérer la courbure spontanée qu'elles adoptent à l'interface eau-huile selon leur géométrie (surface optimale par tête polaire, longueur de la partie apolaire, volume total) [Binks, 1998]. Dans le cas des émulsions de Pickering, le positionnement des particules solides à l'interface est déterminé par leur mouillabilité vis-à-vis des phases en présence. Il faut considérer l'angle de contact θ d'une particule adsorbée, la phase qui mouille préférentiellement la particule devient la phase continue de l'émulsion [Binks *et al.*, 2000]. Le contrôle du sens de l'émulsion par les agents de surface est présenté dans la Figure 1.3 :

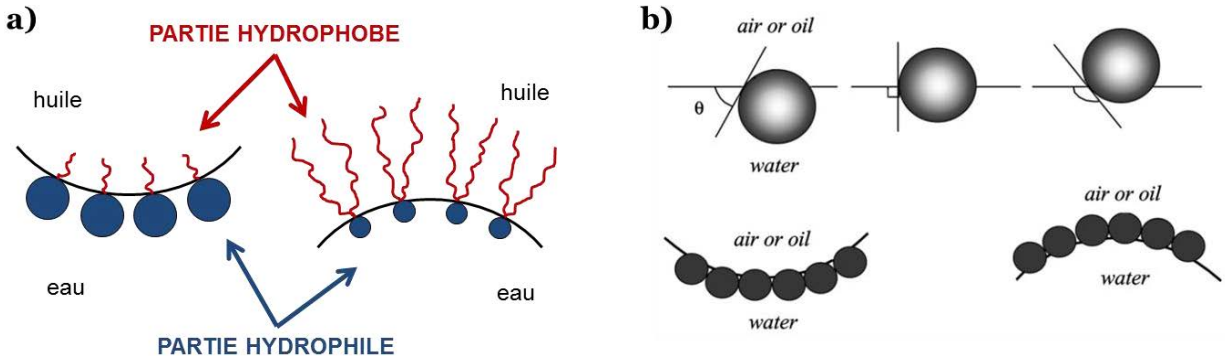


Figure 1.3 — **a)** Orientation du sens de l'émulsion selon les molécules amphiphiles utilisées ;
b) Critère de mouillabilité partielle pour les émulsions de Pickering. *D'après Binks [2002].*
Dans chaque cas, la représentation à gauche correspond à une émulsion O/W, et celle de droite correspond à une émulsion W/O.

Les molécules tensioactives et les polymères amphiphiles ont la capacité de s'auto-assembler sous fourme de micelles lorsque leur concentration en solution est égale ou supérieure à une certaine concentration seuil, appelée concentration micellaire critique (**CMC**) [Cabane *et al.*, 2007]. La structure et la géométrie de ces micelles dépend de la courbure spontanée des molécules auto-associées. Dans le cas d'un mélange eau/huile/amphiphile et pour certaines conditions, il est possible que les micelles incorporent spontanément l'une des phases afin d'augmenter leur rayon dans le but que la courbure des molécules amphiphiles correspondent à leur courbure spontanée. Le système formé constitue une phase homogène à l'échelle macroscopique, la taille des micelles gonflées est trop petite pour qu'elles diffusent la lumière. Ces mélanges sont donc monodisperses, ils sont stables thermodynamiquement et sont appelés « microémulsions ». Les conditions permettant l'obtention de tels systèmes à l'équilibre thermodynamique sont restreintes et dépendent de nombreux paramètres : nature des constituants, fractions volumiques en phases et concentration en amphiphile (les domaines de stabilité sont identifiés grâce aux diagrammes de phase du mélange avec les trois constituants), mais également température, force ionique et addition de co-solutés.

Les agents de surface participent à la fabrication de l'émulsion. Leur choix, ainsi que celui des phases, a une influence sur l'émulsion obtenue, c'est la formulation. L'autre paramètre déterminant pour fabriquer une émulsion est la manière d'obtenir les gouttes dispersées : l'émulsification.

1.2.3. Comment fabriquer les émulsions ?

Afin de fabriquer une émulsion, il est nécessaire d'apporter de l'énergie pour mélanger les liquides et créer les interfaces.

La méthode la plus répandue pour émulsifier des phases est d'apporter de l'énergie au système sous forme mécanique : les phases sont déformées afin d'augmenter leur aire interfaciale. Ce sont des phénomènes d'élongation qui permettent de fractionner les gouttes [Taylor, 1934]. Cela peut être réalisé par la rotation d'une pale dans le mélange, ou bien à l'aide d'une sonde à ultra-sons. Dans le cas d'un mélangeur à pales, le cisaillement des phases induit des contraintes entraînant la division des

gouttes. Le taux de cisaillement local peut être augmenté en entourant les pales par des parois équipées de fentes : le mélange est entraîné vers le centre de rotation puis propulsé contre les parois et comprimé en s'écoulant à travers les fentes (Ultra-Turrax). Le procédé de sonication consiste à plonger dans le mélange initial une sonde qui transmet des vibrations mécaniques à haute fréquence (> 20000 Hz). Cela cause de la cavitation acoustique dans le mélange, c'est-à-dire la génération de micro bulles dont l'implosion induit une onde de choc qui divise les gouttes [Morrison *et al.*, 2002]. Un procédé couramment utilisé dans l'industrie est l'homogénéisation à haute pression : un mélange grossier des liquides passe d'une pression très élevée à une pression très faible. En effet, le mélange arrive à pression élevée et à faible vitesse au niveau d'un orifice, le passage à travers l'orifice entraîne une soudaine augmentation de la vitesse et une baisse de la pression. Cela induit un cisaillement important et de la cavitation, ainsi les phases macroscopiques sont violemment fractionnées [Leal-Calderon *et al.*, 2007].

Des techniques ont été développées afin d'obtenir des gouttes d'émulsion de taille calibrée. Par exemple, la cellule de Couette est un instrument qui impose un cisaillement contrôlé à un système, dans l'entrefer de deux cylindres coaxiaux (l'un fixe : le stator, l'autre mobile : le rotor). La vitesse de rotation du cylindre interne, ainsi que l'écart entre le rotor et le stator vont influer la taille des gouttes. Mabille *et al.* [2000] ont montré que plus l'écart entre les cylindres est faible, plus l'émulsion est monodisperse. Il est également possible de produire des gouttes de taille contrôlée en poussant la phase dispersée dans la phase continue (contenant un agent de surface) à travers les pores d'une membrane, pendant que la phase continue s'écoule le long de la surface de la membrane [Joscelyne *et al.*, 2000]. Les gouttes de phase dispersées sont formées au niveau des pores, elles grossissent puis finissent par se détacher sous l'effet de l'entraînement visqueux dû au flux de phase continue et lorsque la tension interfaciale du système ne permet plus de les retenir. La taille des gouttes dépend de nombreux paramètres, par exemple la vitesse de la phase continue, le type et la quantité d'agent de surface, mais également la taille des pores. L'émulsion obtenue est d'autant plus monodisperse que la taille des pores est uniforme. La Figure 1.4 représente les deux exemples précédemment décrits :

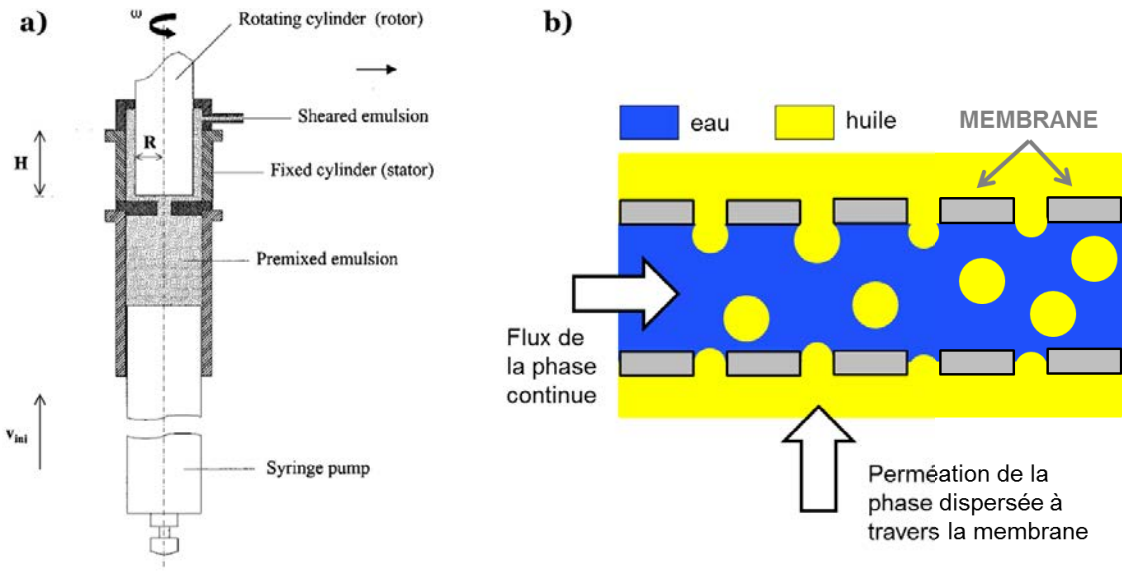


Figure 1.4 — **a)** Schéma d'un émulsifieur type Couette. *D'après Mabille et al. [2000]* ;
b) Schéma de principe de l'émulsification à l'aide d'une membrane. Exemple d'une émulsion O/W.

Se rapprochant de l'émulsification à l'aide d'une membrane, l'émulsification dans des microcanaux est également une technique phare pour la production de gouttes de taille calibrée. Son développement est relativement récent, elle s'inscrit le domaine de la microfluidique : l'écoulement de fluide dans des canaux de taille micrométrique [Whitesides, 2006]. Cette méthode sera développée plus amplement dans la partie 1.4.

Il existe également des méthodes physico-chimiques basées sur l'inversion de phase du système, contrôlée par des paramètres tels que la température ou la composition (proportions d'huile et d'eau) [Leal-Calderon *et al.*, 2007]. La méthode **PIT** (phase inversion temperature) met en jeu des agents de surface (non ioniques) dont la courbure spontanée change selon la température (en raison de l'évolution de l'affinité des molécules avec les phases). Un système est par exemple préparé à haute température (40 °C au-delà de sa PIT) puis trempé à une température inférieure à sa PIT : le sens de l'émulsion s'inverse ; les gouttes obtenues sont de taille homogène et leur diamètre est généralement inférieur à 1 µm. Un résultat similaire peut être obtenu en travaillant à température fixée mais en faisant varier la composition du système (méthode **PIC** : phase inversion composition).

1.2.4. Stabilité et évolution d'une émulsion

Il existe différents processus de déstabilisation d'une émulsion, destructifs ou non (c'est-à-dire conduisant à la séparation de phases du système ou bien conservant les phases sous forme de gouttes mais modifiant la taille des gouttes ou l'état de dispersion). La cinétique d'évolution du système peut être ralentie selon l'énergie apportée lors de l'émulsification et selon la stratégie de formulation mise en œuvre.

Parmi les phénomènes non destructifs, la sédimentation (ou le crémage, selon la différence de masse volumique des liquides) est très fréquente. Les gouttes initialement dispersées de manière homogène migrent dans le système sous l'effet du champ gravitationnel. Ce processus intervient lorsque les gouttes ont des tailles bien supérieures au micromètre et ne sont pas sensibles à l'effet de dispersion dû à l'agitation thermique. La vitesse de migration d'une goutte est déterminée en considérant l'équilibre des forces qu'elle subit : son poids, la poussée d'Archimède liée au volume de phase continue déplacé et la force hydrodynamique de friction entre la goutte et la phase continue [Cabane *et al.*, 2007]. Pour un écart de masses volumiques $\Delta\rho$ entre les liquides, une accélération due à la gravité g et une viscosité de la phase continue η, la vitesse de migration de gouttes de rayon R s'exprime de la manière suivante :

$$v = \frac{2}{9}\frac{\Delta\rho\, g\, R^2}{\eta}$$

Il est possible de remédier à cet effet de sédimentation ou de crémage par divers biais : agiter le système, abaisser la taille des gouttes de la phase dispersée, ajuster les densités des phases, ou encore augmenter la viscosité de la phase continue (utilisation d'un polymère pour former un gel et piéger les gouttes, ou bien utilisation d'un matériau à seuil d'écoulement).

Un autre phénomène non destructif jouant sur l'état de dispersion des gouttes, déjà abordé précédemment, est la floculation : les gouttes se regroupent sous forme d'amas ou de gel. L'agrégation a lieu sous l'effet de forces attractives entre les gouttes, qui peuvent avoir plusieurs origines comme par exemple l'attraction due aux forces de Van Der Waals. La floculation peut aussi se produire par effet de sel : dans le cas d'une émulsion directe stabilisée par des tensioactifs ioniques, l'excès de sel va écranter les répulsions électrostatiques entre les gouttes et favoriser leur rapprochement. La floculation peut également avoir lieu par pontage des gouttes lorsque celles-ci sont stabilisées par des polymères ou des particules amphiphiles : un même agent de surface aura des portions adsorbées sur deux gouttes différentes. Enfin, il existe la floculation par déplétion : si les interfaces eau-huile sont saturées en agent stabilisant, les molécules amphiphiles en excès restent dans la phase continue et s'auto-assemblent sous forme de micelles (concentration supérieure à la CMC) ; celles-ci exercent une pression sur les gouttes qui les poussent au contact et les forcent à s'agréger afin de permettre aux micelles de réduire le volume qui leur est exclu [Bibette, 1991]. Pour éviter la floculation, il faut augmenter les répulsions entre les gouttes et ne pas travailler en excès de sel ou d'agent stabilisant. La Figure 1.5 représente les différents états de dispersion d'un système ayant subi les effets décrits :

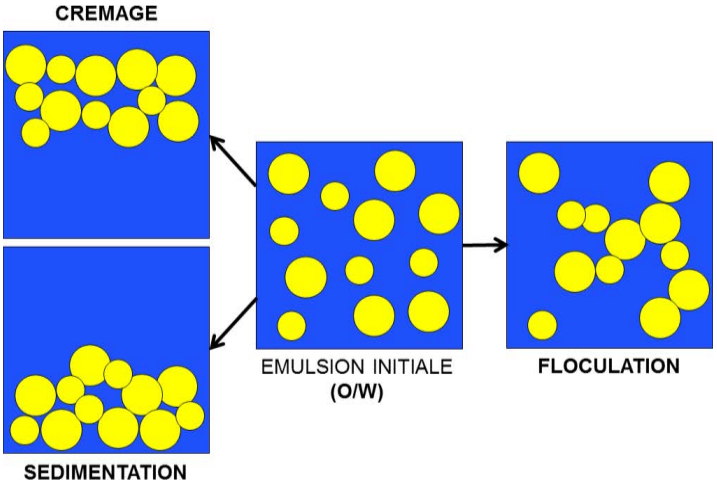


Figure 1.5 — Schéma des phénomènes de sédimentation/crémage et de floculation.

Une émulsion étant un système métastable, elle va toujours évoluer vers un état séparé des deux phases liquides, état le plus stable thermodynamiquement, où l'aire d'interface et donc l'énergie interfaciale sont minimales. Les mécanismes pour lesquels la taille des gouttes d'une émulsion évolue sont le mûrissement d'Ostwald et la coalescence.

Le mûrissement d'Ostwald est dû à la différence de taille entre les gouttes de phase dispersée. Il s'agit d'un transfert de matière lié à la différence des pressions qui règnent dans les gouttes, ce transfert de matière n'est possible que si la phase dispersée possède une certaine solubilité dans la phase continue. En raison de la courbure locale de l'interface, la pression à l'intérieur des gouttes varie selon leur taille : c'est la pression de Laplace. Afin d'équilibrer les pressions dans les différentes gouttes, il y a une diffusion moléculaire de phase dispersée à travers la phase continue, des petites gouttes vers les plus grosses. Le processus, ainsi que l'expression de la pression de Laplace sont décrits dans la Figure 1.6 :

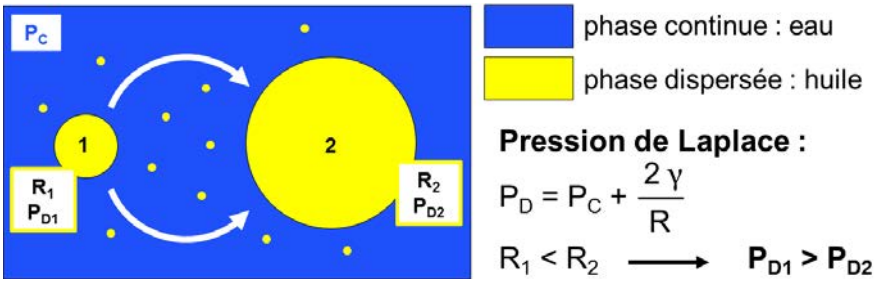


Figure 1.6 — Principe du mûrissement d'Ostwald. Exemple pour une émulsion O/W.

Ce phénomène a pour effet de réduire la surface totale de l'émulsion. Au cours du temps, la distribution de taille se resserre : c'est un phénomène auto-ralenti. Il est possible de s'affranchir du mûrissement d'Ostwald et de bloquer le transfert en utilisant une phase dispersée très peu soluble dans la phase continue, ou bien en dissolvant dans la phase dispersée une substance insoluble dans la phase continue [Kabalnov *et al.*, 1987].

Le mûrissement d'Ostwald est un phénomène non destructif, il ne conduit pas à la séparation de phase. Le mécanisme qui va permettre la fusion des gouttes est la coalescence. Il se déroule selon ces étapes successives [Cabane *et al.*, 2007], également représentées dans la Figure 1.7 :

- **Approche des gouttes et drainage de la phase continue**. La probabilité de rencontre des gouttes dépend de leurs interactions et de leur taille, et peut être augmentée par agitation ;
- **Nucléation d'un pore**. Cette jonction dépend de la nature de l'interface et nécessite un apport d'énergie pour la modifier. L'apparition d'un trou se produit en raison de l'agitation thermique, mais elle ne conduit pas toujours à un évènement de coalescence. En effet, l'ouverture d'un canal a un coût énergétique lié à la création d'aire d'interface, à la modification de la courbure, ainsi qu'à l'élasticité de compression de la couche de molécules amphiphiles. Si l'énergie est inférieure à l'énergie d'activation, alors la taille du trou formé est trop faible et il se referme pour minimiser son énergie ;
- **Croissance du pore jusqu'à la fusion des gouttes**. Si l'énergie du trou est supérieure à l'énergie d'activation, autrement dit s'il possède une taille critique qui correspond au franchissement de la barrière énergétique prenant en compte la modification de l'interface et de la courbure, alors le trou va s'agrandir et le système va relaxer vers une goutte unique de forme sphérique.

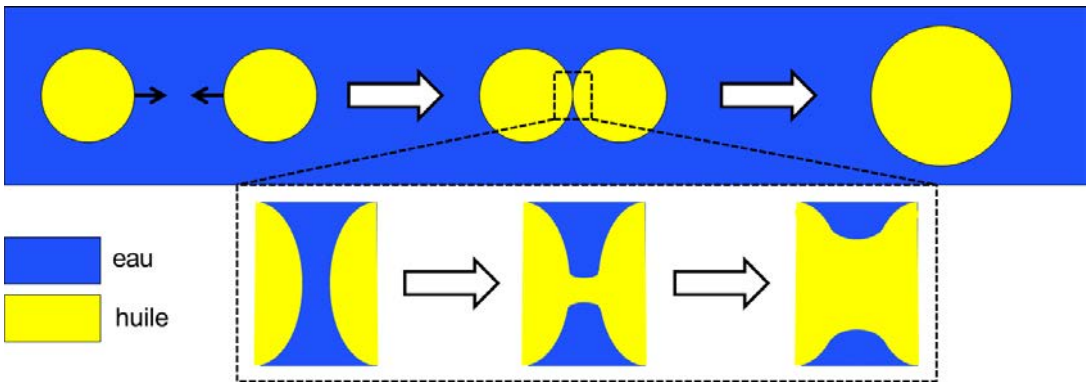


Figure 1.7 — Schéma du principe de la coalescence. Exemple pour une émulsion O/W.

La coalescence est un phénomène auto-accéléré : plus les gouttes grossissent et plus la probabilité de rencontre augmente. En effet, la probabilité de former un pore instable dépend de l'aire de contact et donc de la taille des gouttes. Les moyens de limiter la coalescence sont de diminuer la taille des gouttes, ou bien d'utiliser des agents de surface dont la courbure spontanée s'oppose à la création d'un pore, ou encore d'utiliser des stabilisants capables de modifier leur conformation à l'interface afin de la protéger au maximum (déformabilité, élasticité).

Il existe différents moyens de suivre l'évolution d'une émulsion. Par exemple, l'étude de l'aspect du système à l'échelle macroscopique peut suffire à constater la démixtion des phases (apparition de zones transparentes visibles à l'œil nu). Pour un suivi quantitatif, le système peut être analysé en turbidimétrie, ou bien l'évolution de la taille des gouttes peut être mesurée par granulométrie.

C'est la formulation qui va conférer sa stabilité à une émulsion, afin de conserver ses propriétés dans le temps en vue de son utilisation.

1.2.5. Exemples d'applications

Il existe des émulsions naturelles, comme par exemple le lait, qui est composé de gouttes de lipides de 1 à 5 µm de diamètre, dispersées dans de l'eau et stabilisées par des protéines à l'interface eau-huile.

Les émulsions sont fabriquées pour des applications dans des domaines très variés, tels que l'agro-alimentaire, la cosmétique, les peintures, ou encore les bitumes. Leur structure interne va orienter les propriétés macroscopiques du système, la formulation permet de jouer sur l'aspect et la texture du produit fini. Par exemple, la mayonnaise est une émulsion directe concentrée en huile (65% minimum [Morrison *et al.*, 2002]), les protéines présentes dans le jaune d'œuf jouent le rôle d'agents de surface. Dans le cas des produits cosmétiques, l'utilisation d'émulsions permet de fabriquer des produits possédant à la fois des principes actifs solubles dans l'eau et d'autres solubles dans l'huile, l'application sur la peau induit un cisaillement qui va casser l'émulsion et libérer ces différents actifs. Les émulsions sont également un moyen de manipuler sous état fluide des substances très visqueuses à l'état pur : les peintures ou les bitumes sont appliqués sur leur support à l'état dispersé, puis les gouttes coalescent pour obtenir le revêtement final (par évaporation de la phase continue dans le cas des peintures, provoqué par floculation en raison de l'ajout de granulats dans le cas des bitumes) [Cabane *et al.*, 2007].

1.2.6. Emulsion millimétrique

Dans cette thèse, nous nous intéressons à un nouveau matériau, type émulsion car il s'agit de gouttes d'huile dispersées dans une solution aqueuse, mais la taille des gouttes est de l'ordre du millimètre. Le terme « émulsion » tel que défini par l'IUPAC n'est plus vraiment applicable car la gamme de taille considérée dépasse de beaucoup l'échelle colloïdale.

Ce changement d'échelle modifie significativement les propriétés optiques et la stabilité du système. Ainsi, la turbidité est quasiment nulle : les gouttes dispersées sont observables à l'œil nu et le système présente une transparence et un éclat régis par l'optique géométrique. De plus, lorsque la taille des gouttes est accrue du micromètre au millimètre, la surface est diminuée d'un facteur 10^6. La quantité d'agent de surface à utiliser est *a priori* moins importante, mais les contraintes hydrodynamiques et gravitationnelles sont beaucoup plus fortes. Plus les gouttes sont grosses et plus leur probabilité de rencontre est importante, ce qui peut augmenter l'occurrence d'évènements de coalescence. L'augmentation de la taille des gouttes induit également une augmentation importante de la vitesse de sédimentation/crémage. Le Tableau 1.1 met en évidence les écarts en taille, surface d'interface et vitesse de sédimentation/crémage entre une émulsion « classique » et une émulsion « millimétrique » :

Tableau 1.1 — Comparaison entre émulsions « classique » et « millimétrique ».

Données :	*1 L = 1.10^{-3} m^3 d'émulsion* *Fraction volumique en phase dispersée Φ = 0,5* *$\Delta\rho$ = 200 kg.m^{-3}* *Viscosité de la phase continue η = 1.10^{-3} Pa.s*	
N : nombre total de gouttes, de rayon R [m] et de surface s = $4\pi R^2$ [m²]		
V : volume total de phase dispersée [m³]	$V = N\frac{4}{3}\pi R^3$ soit $N = \frac{V}{\frac{4}{3}\pi R^3}$	
S : surface totale de l'interface [m²]	$S = N\,s = N\,4\pi R^2 = \frac{3V}{R}$	
Type d'émulsion	**« classique »**	**« millimétrique »**
Diamètre des gouttes de l'émulsion	**1 µm** = 1.10^{-6} m	**1 mm** = 1.10^{-3} m
Surface d'une goutte s	3,14.10^{-12} m²	3,14.10^{-6} m²
Surface totale de l'interface S	3000 m²	3 m²
Vitesse de sédimentation/crémage	0,1.10^{-6} m.s^{-1}	0,1 m.s^{-1}

Pour une émulsion millimétrique, les contraintes sont donc à l'échelle macroscopique, et les interfaces elles-mêmes sont quasi-macroscopiques : l'adsorption simple d'agents de surface n'est pas suffisante pour les stabiliser. Il est donc nécessaire de repenser la construction de ces interfaces et d'augmenter leur élasticité et plus généralement leur résistance aux écoulements.

Il est à noter que la stabilisation cinétique d'émulsions millimétriques monodisperses a déjà été réalisée par Arditty *et al.* [2003] : il s'agissait d'émulsions concentrées de type Pickering, stabilisées avec des particules de silice partiellement hydrophobes adsorbées de manière quasiment irréversible à l'interface eau-huile. Les auteurs ont exploité le phénomène de coalescence limitée : la quantité de particules minérales introduite dans le système n'est pas suffisante pour protéger toute l'aire d'interface créée lors de l'émulsification ; les gouttes fusionnent entre elles jusqu'à ce que l'aire d'interface soit entièrement recouverte. Ils ont notamment observé des systèmes dont la taille de gouttes atteint plus de 5 mm, stables pendant plusieurs mois grâce à la rigidification des interfaces. Cette stratégie de stabilisation cinétique n'a pas été considérée par Capsum, en raison de la méfiance des consommateurs vis-à-vis de l'utilisation de nanoparticules dans les produits cosmétiques.

Ainsi, nous nous intéressons maintenant à des systèmes polymères d'architectures plus complexes que des molécules amphiphiles pour stabiliser les interfaces eau-huile.

1.3. Utilisation d'interfaces complexes de polymères pour la stabilisation d'émulsions

1.3.1. Généralités sur les polymères

Les polymères sont des macromolécules, c'est-à-dire des molécules géantes constituées d'un grand nombre de sous-unités, appelées monomères, qui s'enchaînent dans l'espace de manière linéaire ou avec des ramifications et qui peuvent aller jusqu'à trois dimensions [Champetier *et al.*, 1969 ; Hirst, 2013]. Ce sont des composés de haut poids moléculaire, qui peuvent être constitués d'un seul type d'unité de répétition (par exemple AAAAAAAAAA..., homopolymère) ou bien de motifs de compositions différentes (A et B), dont l'enchaînement peut être périodique (ABABABABAB...), aléatoire (AABABBBAAB...), en blocs (...AAAAABBBBB...), ou encore par greffage de chaîne pendantes (un squelette AAAAAAA... portant des branches BBBBBBB...) [Hirst, 2013]. Les propriétés des polymères dépendent à la fois de la nature chimique des unités, de leur structure d'enchaînement, et de leur masse molaire (nombre d'unités monomères qui les constituent).

Il existe des polymères naturels, comme par exemple la cellulose, qui est constituée d'un enchaînement linéaire de D-Glucose, et qui entre dans la composition de la paroi des cellules des végétaux. Les polymères synthétiques sont fabriqués selon différentes méthodes : réactions de polymérisation, de polycondensation et de polyaddition [Champetier *et al.*, 1969]. Ils sont utilisés dans de très nombreux domaines d'applications, comme par exemple pour fabriquer les plastiques d'emballage.

Les polymères peuvent être utilisés en solution, par exemple pour leur synthèse chimique (polymérisation en solution), pour les analyser (spectroscopies ou diffusion de rayonnement) ou comme additifs dans les formulations liquides en tant qu'agents rhéologiques ou agents de surface. En présence de solvant, les macromolécules gonflent et se dissolvent, par insertion des molécules de solvant à l'intérieur et entre les macromolécules [Cabane *et al.*, 2007]. L'importance du gonflement dépend des interactions entre les chaînes polymères, ainsi qu'entre le solvant et le polymère. La dissolution correspond au gonflement illimité qui disperse les macromolécules individuellement [Champetier *et al.*, 1969]. Dans une solution de polymère il y a une différence importante de taille et de forme entre le solvant et le soluté. Les chaînes de polymère peuvent prendre des conformations très variables, selon leur nature et la nature du solvant. Si les interactions entre le solvant et les macromolécules sont défavorables, les chaînes sont repliées en globules compacts et forment des agrégats pour limiter ces interactions, il s'agit d'un « mauvais solvant » pour la macromolécule. Dans le cas d'un « bon solvant », les interactions soluté-solvant remplacent les interactions soluté-soluté et les chaînes polymère sont bien solvatées, gonflées par le solvant. En situation de bon solvant, la

conformation des chaînes en solution dépend aussi de l'agitation thermique du système, mais surtout de la fraction volumique en polymère dans la solution. En effet, il existe différents régimes selon la concentration en polymère : le régime dilué, pour lequel il n'y a pas d'interactions entre les chaînes ; le régime semi-dilué lorsque les chaînes s'interpénètrent et forment un réseau connecté (pour une concentration supérieure à la concentration critique de recouvrement) ; le régime concentré [Hirst, 2013]. Plus la fraction volumique en polymère augmente et plus la viscosité de la solution augmente, en raison des frottements entre les chaînes. L'utilisation de polymères en solution, en maîtrisant les paramètres de solubilisation, permet de contrôler les propriétés d'écoulement des liquides.

Les polyélectrolytes sont des polymères possédant des groupements ioniques et/ou ionisables. En solution aqueuse et selon la nature des charges, ils se présentent sous la forme de chaînes poly-anion (polyélectrolyte anionique) ou poly-cation (polyélectrolyte cationique) avec leurs contre-ions dissociés dans l'eau (pour la neutralité du système). Le comportement des polyélectrolytes en solution diffère du cas des polymères non chargés, en raison des interactions électrostatiques entre les charges portées par le polymère (intra et intermoléculaire) et entre les charges portées par le polymère et les ions en solution [Baigl, 2003]. Ils ont une conformation plus rigide, plus étendue que les polymères neutres car il existe un volume exclu électrostatique, comme une gaine. Il est possible d'écranter les charges présentes sur les polyélectrolytes en ajoutant du sel dans la solution : les chaînes sont moins étirées et peuvent tendre vers la conformation de chaîne neutre [Hirst, 2013].

Il existe des polyélectrolytes naturels, comme par exemple la plupart des protéines : parmi les acides aminés qui les composent, certains possèdent des groupements ionisables. La charge globale d'une protéine dépend du pH du milieu, le point isoélectrique est défini comme le pH auquel la protéine est globalement neutre [Champetier *et al.*, 1969].

Nous nous intéressons à présent à la conformation des polymères aux interfaces eau-huile, afin de comprendre leurs propriétés lorsqu'ils sont utilisés pour la protection de gouttes d'émulsion.

1.3.2. Comportement des polymères aux interfaces

Les polymères utilisés pour la stabilisation d'interfaces eau-huile doivent avoir un caractère amphiphile, c'est-à-dire posséder des régions hydrophiles et hydrophobes. La distribution de ces régions le long de la chaîne polymère va conduire à différentes conformations adsorbées à l'interface. La Figure 1.8 représente les cas de deux types de copolymères : l'un statistique avec une répartition aléatoire le long de la chaîne des parties hydrophiles et hydrophobes, l'autre dibloc où les régions sont simplement juxtaposées :

Dans cet exemple, les copolymères considérés sont de type $-(A)_n\text{-}(B)_m-$ où les monomères A sont hydrophobes (en rouge sur la Figure 1.8) et les monomères B sont hydrophiles (en bleu), et contiennent beaucoup de régions hydrophiles proportionnellement aux régions hydrophobes, ce qui conduit à la formation d'émulsion de gouttes d'huile dans de l'eau (O/W). La stabilisation est de nature stérique : en condition de bon solvant, les chaînes polymères qui recouvrent l'interface eau-huile vont

induire des forces répulsives entre les gouttes. En effet, lorsque deux gouttes se rapprochent, il y a une surconcentration en polymère qui génère la répulsion : plus la distance qui sépare les interfaces diminue et plus les forces répulsives augmentent. Cette stabilisation stérique est d'autant plus efficace que la couche de polymère est épaisse, lorsque la couverture de l'interface est totale et que les polymères sont fortement attachés à l'interface.

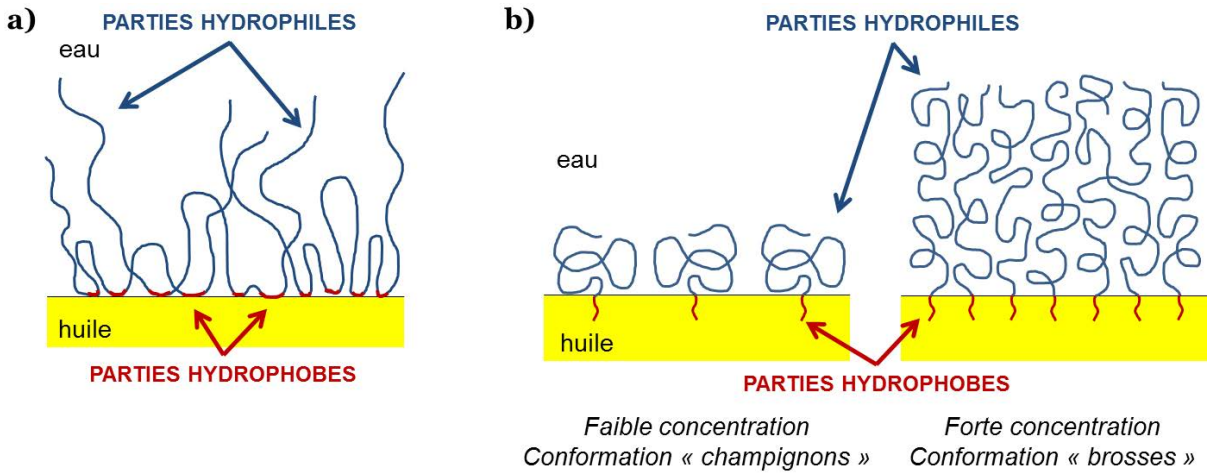


Figure 1.8 — Représentation de copolymères amphiphiles adsorbés à l'interface eau-huile dans le cas d'une émulsion O/W. Les blocs hydrophiles sont en condition de bon solvant. Vue détaillée en 2 dimensions.
a) Cas d'un copolymère statistique : les parties hydrophobes sont ancrées à l'interface ;
b) Cas d'un copolymère dibloc : les parties hydrophiles sont dans l'eau et les parties hydrophobes sont dans l'huile. Deux cas sont considérés : à faible ou forte concentration en polymère. La conformation des chaînes à l'interface eau-huile varie selon la quantité de chaînes adsorbées.

Dans le cas du copolymère statistique (de type ...ABBBAABBBBBBABB...), les régions hydrophobes vont s'ancrer à l'interface pour former une couche autour des gouttes d'huile. Les parties hydrophiles forment des boucles solvatées dans la phase continue aqueuse. Les études de Mondain-Monval *et al.* [1998] et de Espert *et al.* [1998] ont montré que la portée des forces répulsives, c'est-à-dire l'épaisseur de la couche de polymère, est directement proportionnelle à la taille caractéristique d'une chaîne solvatée. Il est possible de moduler l'épaisseur de la couche de protection selon la longueur de la chaîne polymère (c'est-à-dire selon sa masse molaire), par contre il n'y a pas d'effet de la concentration en solution. Si la qualité du solvant diminue, les chaînes polymères sont moins bien solvatées et la taille de la couche de protection diminue. Enfin, l'utilisation de copolymère statistique peut conduire à des interactions de pontage entre les gouttes : une même chaîne polymère peut s'étendre dans le solvant et venir au contact de plusieurs gouttes. La formation des ponts est favorisée si le polymère utilisé possède une forte masse molaire (chaîne très longue) et si sa concentration est faible. Il en résulte la formation de flocs qui peuvent être éliminés par filtration et/ou sédimentation ; la formulation peut également être adaptée afin de limiter leur présence, pour une meilleure stabilité de l'émulsion.

Dans le cas d'un copolymère dibloc (de type ...AAAABBBBBBBBBBBBB...), la partie hydrophobe va dans la phase huile et la partie hydrophile va dans la phase aqueuse. Dans les conditions de bon solvant, la conformation des chaînes à l'interface dépend de leur taille caractéristique, mais également de leur concentration en solution, ce qui contrôle la densité de couverture de l'interface. Omarjee *et al.*

[2001] ont étudié la conformation de tels polymères à l'interface de gouttes d'émulsions inverses en mesurant l'évolution des forces de répulsion entre gouttes. Ils ont montré que la portée des forces répulsives augmente avec la longueur de la chaîne polymère solvatée dans la phase continue. Ils ont également mis en évidence les différentes conformations des chaînes à l'interface selon la concentration en polymère, les cas limites aux faibles et aux fortes concentrations sont représentés dans la Figure 1.8-b. Si la fraction de polymère est faible, les différentes chaînes adsorbées sont suffisamment espacées à l'interface pour ne pas interagir entre elles. Leur conformation a la forme de « champignons » et l'épaisseur de la couche de protection correspond à la taille caractéristique de la chaîne solvatée. L'augmentation de la concentration a pour effet d'augmenter la densité de polymère adsorbé, et donc d'induire des interactions répulsives entre les chaînes. Si la fraction en polymère dibloc est élevée, les chaînes s'étirent pour limiter les répulsions et prennent une conformation en « brosses ». L'épaisseur de la couche de protection est proportionnelle au nombre de monomères qui constituent le bloc.

Les polymères industriels présentent en général une distribution de la taille des chaînes. Cette polydispersité du système a un effet sur la conformation des chaînes à l'interface, mais également sur leur cinétique d'adsorption à l'interface. L'étude de Fu *et al.* [1998] met en évidence ce phénomène : ils ont observé la co-adsorption de mélanges binaires de chaînes polymères de même nature mais de tailles différentes en bon solvant sur une interface. Il y a une compétition due à la polydispersité : au début de l'expérience les deux populations de chaînes s'adsorbent (la cinétique de cette étape est limitée par la diffusion des chaînes de la solution vers la région de l'interface), puis lorsque l'interface est saturée, les grandes chaînes continuent de s'adsorber en désorbant les plus petites pour prendre leur place. Cela est dû au fait que l'état adsorbé est favorable et l'affinité d'adsorption d'un composé augmente avec sa masse molaire [Norde, 2011].

La cinétique d'adsorption des polymères sur une interface est beaucoup plus lente que celle des petites molécules amphiphiles, et peut prendre plusieurs heures [Millet *et al.*, 1999]. Cependant, alors que les tensioactifs se transfèrent spontanément entre l'interface et la phase continue, les polymères sont ancrés plus fortement et la résistance à la coalescence est plus élevée [Cabane *et al.*, 2007].

Les polymères sont communément utilisés pour la stabilisation d'émulsions sous leur forme adsorbée à l'interface eau-huile. Nous nous intéressons également à des systèmes plus complexes permettant une meilleure protection des interfaces et un meilleur contrôle des propriétés des émulsions.

1.3.3. Exemples de systèmes complexes de polymères aux interfaces

L'utilisation de polymères peut conduire à l'obtention de couches de protection des interfaces eau-huile d'architectures très structurées, beaucoup plus complexes que l'adsorption simple des macromolécules. Nous considérons ici, de manière non exhaustive, différents systèmes organisés à base de polymères pour l'obtention d'émulsions.

1.3.3.1. Microgels

Les émulsions de Pickering sont généralement fabriquées à l'aide de particules solides inorganiques (silice, argile) mais il est également possible de fabriquer de telles émulsions avec des particules polymères. Il peut s'agir de particules de latex synthétique (dispersion de polymère non soluble dans l'eau) [Binks *et al.*, 2001] ou bien de microgels. Les microgels sont des particules de polymère réticulé dans les 3 dimensions de l'espace et gonflées par un solvant.

Les travaux de Destribats *et al.* [2011] sur la stabilisation d'émulsions par des particules molles ont montré que les microgels initialement sphériques s'adsorbent à l'interface eau-huile en se déformant pour adopter une conformation type « œuf au plat ». Les auteurs ont utilisé des microgels constitués de poly(N-isopropylacrylamide) (**pNIPAM**, un polymère amphiphile) réticulés à l'aide d'un monomère bifonctionnel (N,N'-méthylène bisacrylamide) et possèdent une structure cœur-écorce avec une densité de réticulation plus importante dans le cœur. A l'interface, les cœurs sont protubérants et les écorces s'étalent et s'aplatissent pour optimiser leurs interactions avec les phases en présence. En augmentant la quantité de réticulant, c'est-à-dire en diminuant la déformabilité des microgels, les émulsions fabriquées sont moins stables. Destribats *et al.* émettent l'hypothèse que cela est dû à une diminution de l'élasticité interfaciale et donc une diminution de la résistance à la coalescence. Les interfaces d'émulsions eau-huile stabilisées par ces microgels ont été directement observées par microscopie électronique et sont représentées dans la Figure 1.9 :

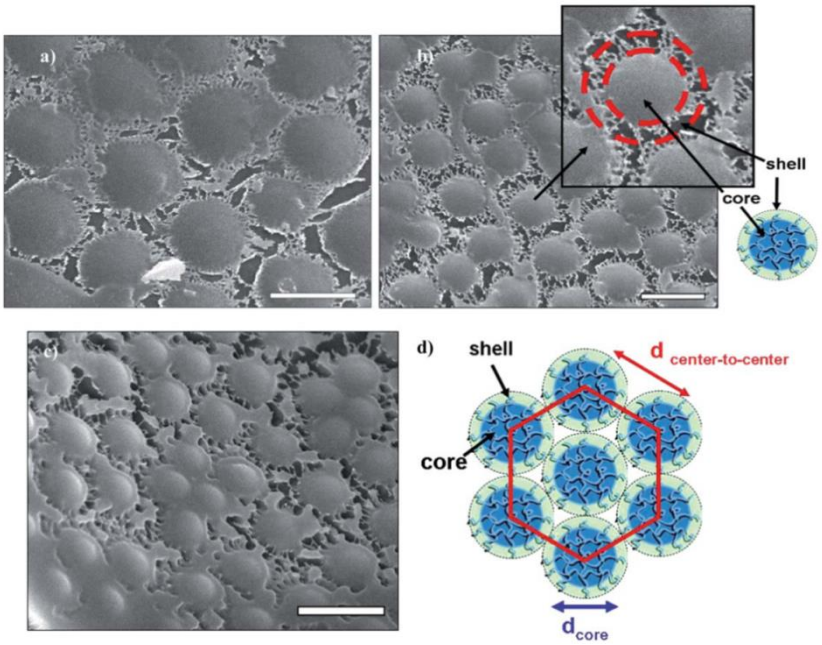


Figure 1.9 — Images de l'interface de gouttes d'émulsion O/W stabilisées par des microgels de pNIPAM réticulés et déformables, et schéma de la structure de l'arrangement des particules à l'interface. *D'après Destribats et al. [2011].*

Par ailleurs, le pNIPAM est un polymère thermosensible : au-delà de 32°C, il devient hydrophobe et se recroqueville sur lui-même. Cette propriété confère aux microgels de pNIPAM une thermosensibilité : ils possèdent une température de transition de phase (Volume Phase Transition Temperature) de 33°C. Il se produit un changement conformationnel au-delà de cette température : les

microgels expulsent le solvant et se contractent, la force stérique devient attractive et les chaînes se recouvrent. Ainsi, de tels microgels utilisés comme particules stabilisantes dans les émulsions de Pickering permettent de transférer la thermosensibilité à l'émulsion, qui peut être détruite par application de la température adéquate [Destribats, 2010].

Il existe des microgels sensibles à d'autres stimuli environnementaux, il est donc possible d'obtenir des émulsions stimulables par exemple sous l'effet du pH [Fujii *et al.*, 2005] ou bien de la force ionique [Ngai *et al.*, 2006]. Cette capacité des émulsions à se déstabiliser à la demande par changement d'une variable dans le système est particulièrement intéressante pour des applications dans le traitement de l'eau, ou encore pour la libération contrôlée d'actifs encapsulés.

Nous considérons à présent des systèmes mettant en jeu les interactions entre différents types de macromolécules : au moins deux polymères interagissent pour former des structures organisées à l'interface.

1.3.3.2. Auto-assemblage de polyélectrolytes

Certains polymères possèdent la capacité de s'auto-assembler en solution par interactions attractives. La définition de l'auto-assemblage est le procédé spontané d'élaboration de structures complexes et organisées mettant en jeu des interactions faibles (donc réversibles et sensibles à l'agitation thermique, telles que les forces de Van Der Waals, les liaisons hydrogènes, les effets électrostatiques) entre des composés préexistants. Le moteur de l'auto-assemblage est la minimisation des interactions défavorables (par exemple un polymère en conditions de mauvais solvant) et le gain entropique du système (libération des molécules de solvant dont la configuration était bloquée autour du polymère).

Il existe des exemples naturels de structures auto-assemblées, notamment dans le vivant avec les protéines, les chromosomes ou encore la membrane cellulaire. De plus, comme cela a été mentionné précédemment, les tensioactifs possèdent également la capacité de s'auto-assembler, par exemple par regroupement des parties hydrophobes lorsque les molécules sont dans un solvant polaire. La conformation adoptée dépend de la courbure spontanée du tensioactif : micelles sphériques ou cylindriques, bicouches ou vésicules [Norde, 2011].

Dans le cas des polyélectrolytes, des macromolécules de charges opposées sont capables de se complexer. Les chaînes s'apparient par interactions électrostatiques entre les groupes chargés et éjection des contre-ions (gain entropique) pour adopter une conformation compacte et globalement neutre. Ce phénomène de complexation sera présenté en détail dans le Chapitre 2 (partie 2.2.1).

En 1997, Decher a utilisé cette capacité d'auto-assemblage des polyélectrolytes chargés pour élaborer des films multicouches de polymère, par adsorption consécutive de poly-anions et de poly-cations. Il s'agit de la méthode de construction couche par couche (layer-by-layer, **LBL**), dont le principe est représenté dans la Figure 1.10. Un substrat chargé est immergé dans une solution de polyélectrolyte qui va s'adsorber à la surface et former une monocouche (en raison de la répulsion entre chaînes de même charge). Suit une étape de rinçage du substrat pour éliminer l'excès de

molécules avant de l'immerger à nouveau, cette fois dans une solution de polyélectrolyte de charge opposée qui va s'adsorber sur la couche précédente par interaction électrostatique. Le substrat est ensuite rincé et peut subir d'autres cycles d'adsorption alternée. L'utilisation de polyélectrolytes de haute masse molaire permet d'obtenir une meilleure adhésion des couches sur le substrat puis entre elles. Cette technique rend possible la fabrication de films minces d'épaisseur contrôlée (selon le nombre d'étapes d'adsorption, environ 2 nanomètres par couche), mais avec également un contrôle sur la charge de surface du film formé (selon la nature du polyélectrolyte utilisé pour l'ultime couche) [Schonhoff, 2003].

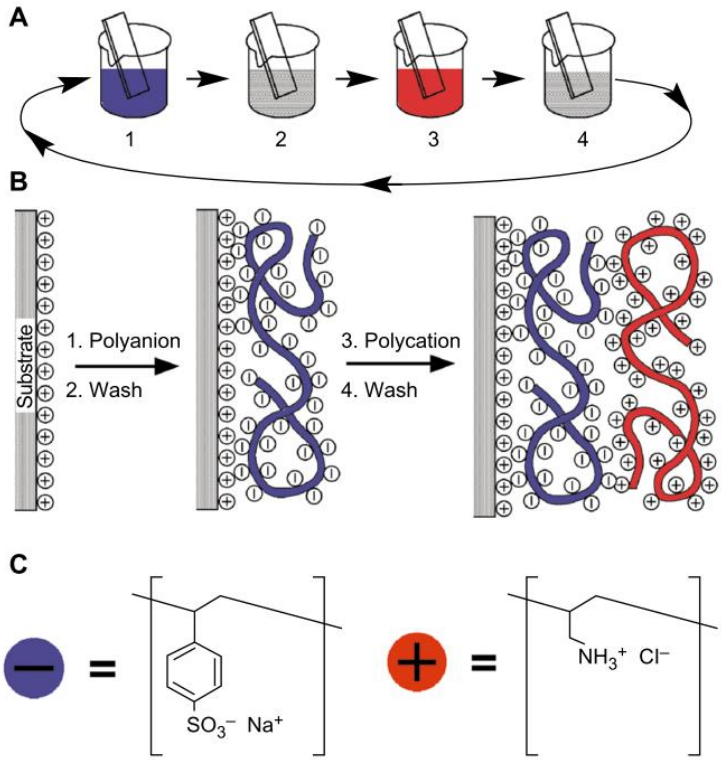


Figure 1.10 — Schéma de la méthode de dépôt couche par couche de polyélectrolytes de charges opposées (technique LBL). *D'après Decher [1997].*

Cette méthode est *a priori* applicable pour tout type de substrat, Sukhorukov *et al.* [1998] ont notamment utilisé comme substrat initial des particules de latex de polystyrène chargé. La dissolution de la particule dans des conditions très acides permet d'obtenir au final une capsule qui pourra être utilisée pour l'encapsulation de composés. Si le substrat initial est lui-même une émulsion, il est alors possible d'élaborer autour des gouttes primaires une écorce constituée de couches de polyélectrolytes adsorbés. Ainsi, Ogawa *et al.* [2004] ont utilisé des gouttes d'une émulsion stabilisée par des tensioactifs chargés comme substrat et ont appliqué la technique de construction layer-by-layer, comme représenté dans la Figure 1.11.

La fabrication nécessite donc plusieurs étapes d'adsorption des différentes couches, y compris les étapes de rinçage, à moins d'ajuster précisément les concentrations en polyélectrolyte pour qu'il n'y ait pas d'excès en solution après l'adsorption. En comparaison avec une émulsion classique, ce procédé de fabrication induit des coûts supplémentaires en raison de ces étapes additionnelles. Cependant, il y a un gain en stabilité, et les émulsions ainsi obtenues résistent notamment à l'agrégation sur une large

gamme de pH et de force ionique. Cette technique confère aux émulsions une meilleure résistance aux conditions environnementales et pourrait permettre également de fabriquer des systèmes à déstabilisation contrôlée ou déclenchée.

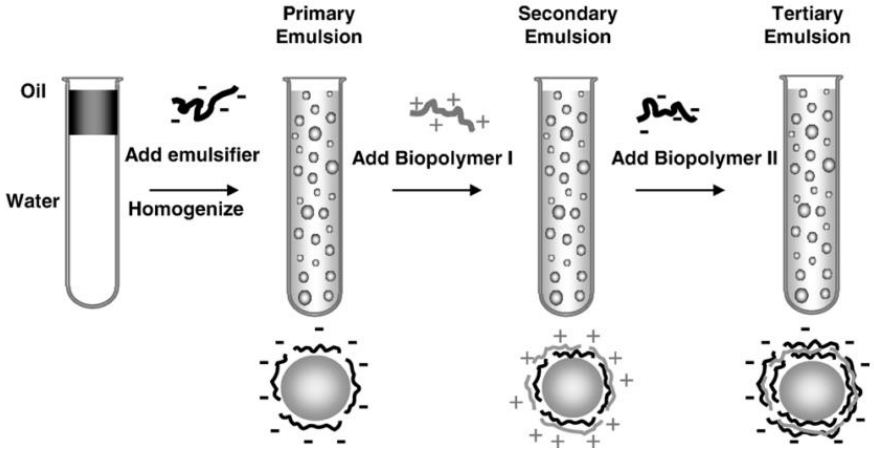


Figure 1.11 — Utilisation de la technique LBL pour la production d'émulsion O/W. *D'après Guzey et al. [2006].*

Il est à noter que la méthode LBL peut également être appliquée avec des polymères non chargés, l'assemblage étant réalisé grâce à la formation de liaisons hydrogènes [Kozlovskaya *et al.*, 2003]. Le Tirilly *et al.* [2015] ont ainsi utilisé cette méthode pour produire des multicouches de polymères autour de gouttes d'émulsions, les propriétés mécaniques de la membrane formée pouvant être modifiée selon la structure de ces multicouches.

Les polyélectrolytes ont également la capacité de s'auto-assembler avec des protéines, elles-mêmes étant des polyélectrolytes. Elles possèdent des structures 3D qui dépendent de l'enchaînement des acides aminés et des interactions non covalentes entre les différents segments de la chaîne (interactions hydrophobes ou électrostatiques par exemple, ou encore liaisons hydrogènes) et avec l'environnement [Norde, 2011]. Mises à part les protéines membranaires, la plupart se trouvent en milieu aqueux et elles présentent une grande variété de structures : en filament, en fibrille ou encore sphériques. Pour ce dernier cas, il s'agit des protéines globulaires : leur conformation est relativement compacte. Les groupements hydrophobes sont au cœur de la structure pour limiter les interactions avec l'eau, et les groupements chargés sont plutôt en périphérie. Les complexes protéine-polyélectrolyte sont formés par interactions électrostatiques et dépendent de nombreux facteurs : taille et densité de charge surfacique de la protéine, masse molaire et rigidité du polyélectrolyte, ratio entre les deux composés et leur concentration, pH, température et force ionique du milieu [Cooper *et al.*, 2005]. La méthode de construction LBL peut être ainsi utilisée pour former des multicouches protéine-polyélectrolyte, ou bien les complexes peuvent être adsorbés en brosse sur une surface (seulement une extrémité du polyélectrolyte est liée à la surface). Dans les deux cas, cela conduit à l'immobilisation des protéines, qui peuvent être utilisées pour fabriquer des biocapteurs, ou encore libérées de manière contrôlée. De nombreuses études ont considéré le cas des complexes protéine-polysaccharide [Schmitt *et al.*, 1998 ; Turgeon *et al.*, 2007], un polysaccharide étant un polymère naturel constitué d'unités sucres (oses) qui peuvent porter des groupements acides ionisables.

1.3.3.3. Coacervation complexe

La formation de complexes protéine-polyélectrolyte en solution peut conduire à une séparation de phase du système, c'est la coacervation complexe. Ce phénomène s'applique pour tout mélange de macro-ions de charges opposées et sera décrit plus profondément dans le Chapitre 2 (partie 2.2.2). Brièvement, cela consiste en la séparation d'une solution macromoléculaire en deux phases liquides immiscibles entre elles : l'une concentrée riche en espèces et l'autre diluée [Norde, 2011]. Les complexes de macro-ions, initialement solubles dans la solution, constituent les précurseurs de la phase concentrée : ils vont s'agréger pour former le coacervat. La coacervation complexe dépend du ratio et des concentrations en espèces, mais également du pH, de la force ionique et de la qualité du solvant ; elle peut être déclenchée en modifiant l'environnement du système. Le mécanisme de coacervation complexe protéine-polyélectrolyte ou protéine-polysaccharide a été utilisé pour la stabilisation de gouttes d'émulsion directe et les étapes sont représentées schématiquement dans la Figure 1.12.

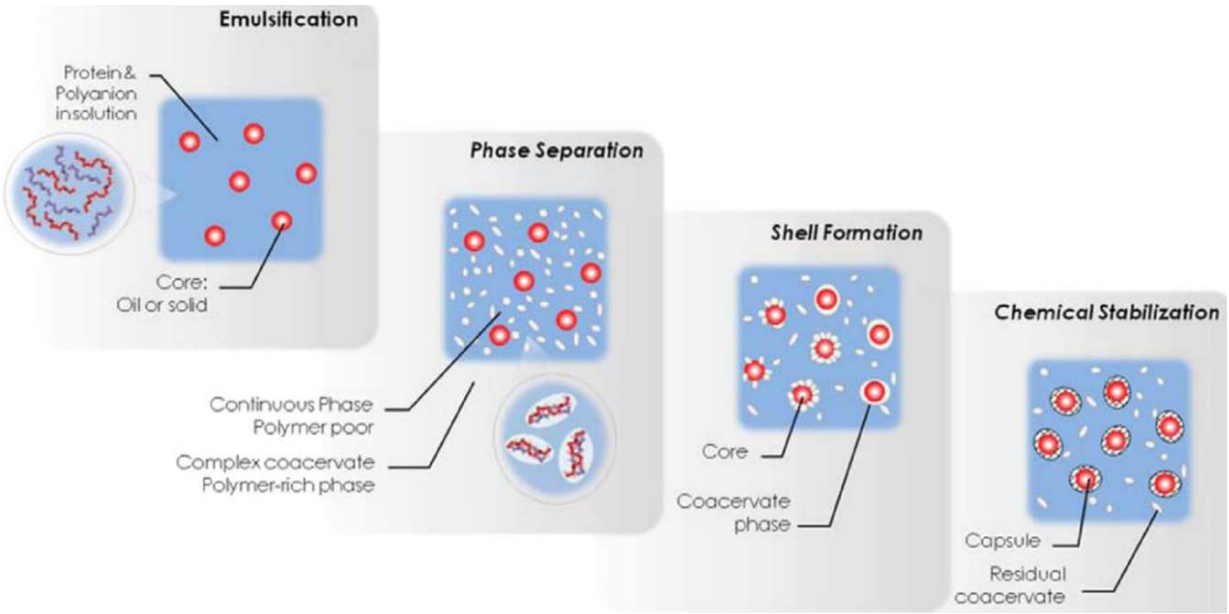


Figure 1.12 — Procédé de fabrication d'une couche de coacervat protéine-polyanion pour la protection de gouttes d'émulsion O/W ou de particules solides. *D'après Dardelle et al. [2014].*

L'huile est préalablement dispersée dans une solution contenant l'une des espèces ou bien un mélange des deux, puis la coacervation complexe est déclenchée et le coacervat va se former autour des gouttes d'huile. Une étape de réticulation du coacervat peut être ajoutée en fin de procédé pour apporter une meilleure résistance mécanique de la couche de protection [Cooper *et al.*, 2005]. Il est également possible d'introduire successivement les polyélectrolytes en dispersant tout d'abord l'huile dans une solution contenant l'un d'eux et de déclencher la coacervation complexe en ajoutant l'autre après. Cette méthode se rapproche davantage de la technique LBL.

Le matériau final possède une structure cœur-écorce, l'huile constituant le cœur et la couche de coacervat constituant l'écorce. De tels systèmes sont plutôt considérés comme des capsules, l'émulsification n'étant que la première étape de la microencapsulation. En effet, elle peut être définie

comme la protection de particules ou de gouttes uniques avec une enveloppe pour aider au stockage, à la manipulation ou à la libération contrôlée des composants encapsulés. Ce procédé suscite un grand intérêt dans les domaines de la pharmaceutique et de l'agro-alimentaire car il est possible d'utiliser des composants biocompatibles pour réaliser la coacervation complexe. De plus, cette méthode ne fait pas intervenir de solvants organiques ni de températures élevées [Schmitt *et al.*, 2011].

Il existe de nombreux systèmes protéine-polyélectrolyte différents pour la fabrication de ces microcapsules avec une enveloppe de coacervat, comme par exemple le caséinate de sodium avec le Dextran sulfate [Jourdain *et al.*, 2008], la gélatine avec de la gomme d'Acacia et une réticulation chimique par le glutaraldéhyde [Leclercq *et al.*, 2009]. Dans certains, cas, un tensioactif est utilisé pour stabiliser l'émulsion primaire. Mayya *et al.* [2003] et Bhattacharyya *et al.* [2005] ont montré que l'utilisation de tensioactifs anioniques ou cationiques permettait d'augmenter le taux d'encapsulation pour un système gélatine-gomme arabique, en raison de la formation d'un complexe primaire du tensioactif avec l'un des polyélectrolytes avant l'introduction du second pour réaliser la coacervation complexe. Les microcapsules obtenues possèdent donc deux couches, l'une de complexe tensioactif-polyélectrolyte et l'autre de coacervat, la première favorisant l'adsorption de la seconde.

L'étude de Rong *et al.* [2004] utilise également un système protéine-polyélectrolyte, mais le polyélectrolyte possède lui-même un caractère amphiphile. Il s'agit du copolymère alterné styrène-anhydride maléique : les monomères de styrène sont hydrophobes et s'orientent vers l'huile, tandis que les monomères d'anhydride maléique sont hydrolysés et chargés en solution aqueuse. Ce copolymère a donc un double rôle de stabilisant de l'émulsion et de poly-anion pour la coacervation complexe. L'autre polyélectrolyte utilisé est de la gélatine, la coacervation complexe est déclenchée en modifiant le pH de la solution et le système final est réticulé avec du glutaraldéhyde. Cette méthode de préparation peut être considérée comme une coacervation complexe interfaciale. La Figure 1.13 représente l'orientation du copolymère alterné à l'interface eau-huile, ainsi que les microcapsules obtenues suite à la coacervation complexe.

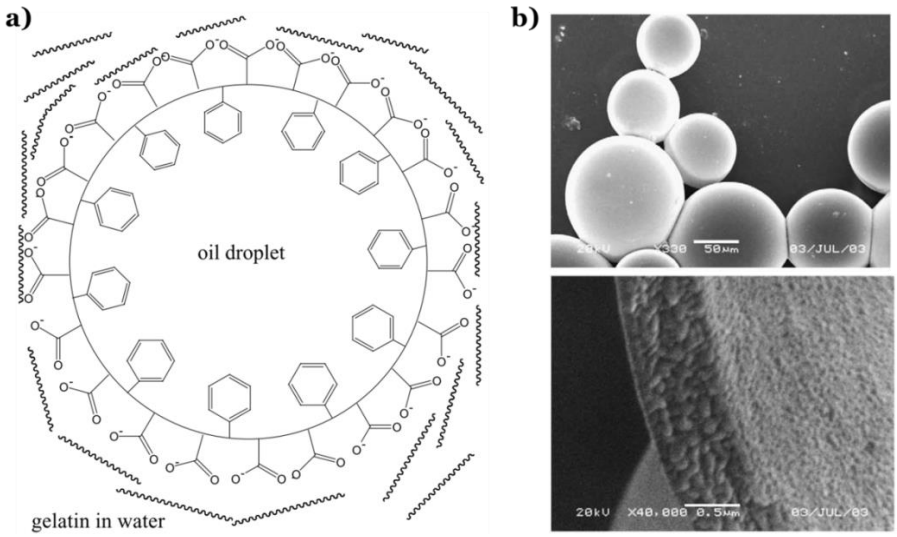


Figure 1.13 — a) Illustration de l'organisation du copolymère styrène-anhydride maléique à l'interface eau-huile dans le système émulsionné avant la réaction de coacervation complexe ;
b) Clichés de microscopie électronique à balayage des microcapsules formées, entières et en coupe. Elles sont de forme sphérique et l'écorce est constituée d'un film continu.
D'après Rong et al. [2004].

La méthode utilisée pour stabiliser notre émulsion millimétrique s'inspire des différents systèmes présentés ici. Considérons un polymère soluble dans l'huile possédant un caractère amphiphile de par la présence de fonctions ionisables dans sa structure, dissout dans des gouttes d'huile dispersées dans une phase aqueuse. Il est possible de réaliser la complexation de ce polymère avec un polyélectrolyte présent dans l'eau, directement au niveau de l'interface.

Cette méthode sera présentée en détail dans le Chapitre 2, sa mise en place au niveau du procédé de fabrication des gouttes millimétriques sera décrite dans le Chapitre 3.

1.4. Micro et milli-fluidique pour la fabrication d'émulsions

Par opposition aux méthodes d'émulsification classique, où les phases initialement séparées sont rassemblées dans un même volume puis mélangées, l'émulsification dans des microcanaux permet de fabriquer les gouttes une à une. Le contrôle des paramètres du procédé permet un contrôle très important sur la taille des gouttes obtenues. Il est donc possible de produire des gouttes calibrées, c'est-à-dire de fabriquer une émulsion monodisperse. L'émulsification dans des microcanaux s'inscrit dans le domaine de la microfluidique, la millifluidique correspondant à une échelle supérieure des dimensions des canaux (de l'ordre du millimètre). Dans cette partie, nous présentons les principes généraux régissant les systèmes microfluidiques, ainsi que les différents régimes conduisant à la fabrication de gouttes calibrées. Nous nous intéressons en particulier au cas de l'émulsification grâce au cisaillement en co-écoulement. Pour terminer, nous considérons des applications de l'émulsification en microfluidique.

1.4.1. Concepts généraux

La microfluidique peut être définie comme « portant sur les écoulements de fluides simples ou complexes, mono ou multiphasiques, dans des microsystèmes artificiels » [Tabeling, 2003]. Les volumes de fluide manipulés sont très faibles (10^{-9} à 10^{-18} L) et les dimensions des microcanaux sont de l'ordre de la dizaine de micromètres [Whitesides, 2006]. Cette technologie est apparue à la fin des années 1990 et découle de différentes inspirations. Elle est initialement issue du développement de la microélectronique grâce aux progrès de la miniaturisation par l'apparition des **MEMS** (Micro Electro Mechanical Systems ; parmi les MEMS d'usage courant aujourd'hui, citons les actionneurs d'airbag ou les têtes d'imprimantes à jet d'encre, faisant intervenir des phénomènes électriques, mécaniques et fluidiques) [Tabeling, 2003]. Le développement de canaux miniatures pour la circulation de fluides est également d'intérêt dans le domaine de l'analyse moléculaire, pour obtenir de bonnes séparation et résolution avec des volumes d'échantillon de plus en plus réduits. L'ambition de créer de véritables laboratoires sur puce (lab on a chip), intégrant plusieurs fonctions (mélange de réactifs, amplification, séparation, détection…) devient accessible grâce à la microfluidique [Knight, 2002].

Il existe des microsystèmes fluidiques naturels, comme la circulation du sang dans les capillaires sanguins, l'alimentation en sève dans les feuilles des arbres, ou encore le tissage de la toile d'une araignée [Tabeling, 2003].

A l'échelle considérée, la physique des écoulements des fluides est très différente de celle des liquides usuels (échelle macroscopique). Considérons le nombre de Reynolds (noté **Re**) qui caractérise la nature du régime d'écoulement (laminaire, transitoire ou turbulent), il représente la compétition entre les forces inertielles et les forces visqueuses. Avec ρ la masse volumique du fluide, v sa vitesse, η sa viscosité dynamique et R le rayon du canal où il s'écoule, son expression s'écrit :

$$\mathrm{Re} = \frac{\rho\, v\, R}{\eta}$$

Dans un dispositif microfluidique classique (R~1-100 μm) où circule de l'eau (ρ = 1 kg.m^{-3}, η = 1.10^{-3} Pa.s) à des vitesses typiques de 1 μm.s^{-1} - 1cm.s^{-1}, le nombre de Reynolds est d'environ 10^{-6} - 10. Les forces visqueuses l'emportent sur les forces inertielles et cela correspond à un écoulement laminaire [Squires *et al.*, 2005]. Les mélanges dans les liquides sont dus à la diffusion, il est ainsi facile de créer et de contrôler des gradients de concentration [Ismagilov *et al.*, 2000].

D'un point de vue pratique, le développement de la microfluidique se base sur le développement de techniques de microfabrication. Initialement réalisés en silicium et en verre, les dispositifs sont également fabriqués avec des plastiques tels que le **PDMS** (Polydiméthylsiloxane) réticulé, un élastomère transparent. Le développement de la méthode de lithographie dite douce (« soft lithography ») a permis de développer et fabriquer des prototypes microfluidiques très rapidement [McDonald *et al.*, 2000]. L'utilisation de plastiques transparents ou de verre permet une observation des fluides circulant à l'aide de microscopes ou de caméras rapides [Leal-Calderon *et al.*, 2007]. Un traitement adapté des surfaces des canaux assure un contrôle de la mouillabilité entre les parois et les fluides circulant.

Les systèmes microfluidiques utilisés aujourd'hui comprennent différents éléments pour introduire, faire circuler, mélanger et analyser les fluides. Cela met en jeu des problèmes de microplomberie concernant notamment l'injection des fluides, la connectique, ainsi que les pompes et les valves permettant de contrôler les mélanges [Tabeling, 2003]. La connectique correspond au couplage entre deux dispositifs microfluidiques ou bien entre le dispositif et le monde extérieur (système de contrôle électronique par exemple, réservoir des fluides) et il doit se faire avec une parfaite étanchéité afin que les écoulements des fluides ne soient pas parasités par des perturbations extérieures. L'injection des fluides peut se faire à l'aide de pousses-seringues ou bien à l'aide de systèmes contrôlant le débit de fluide grâce à la pression. L'exemple de dispositif microfluidique présenté dans la Figure 1.14 met en évidence la complexité qu'ils peuvent atteindre.

La millifluidique est la transposition de la microfluidique à l'échelle millimétrique. A cette dimension, il est toujours possible d'avoir un écoulement laminaire des fluides (faible Re). Le principal avantage de cette technique est la facilité avec laquelle les dispositifs peuvent être assemblés et désassemblés grâce à des tubes en verre ou bien en plastiques flexibles ou rigides, et des connecteurs, et à très bas coût en comparaison des méthodes de microfabrication pour les dispositifs microfluidiques [Lorber *et al.*, 2011].

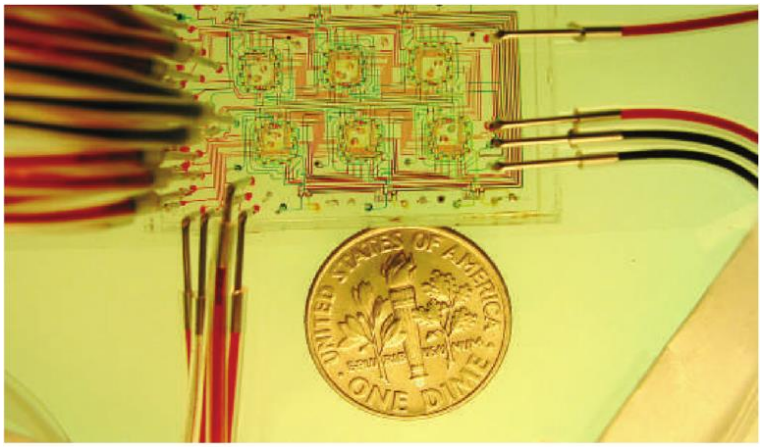


Figure 1.14 —Chemostat microfluidique pour l'étude de la croissance de populations microbiennes. La coloration des fluides permet d'identifier les canaux. *D'après Balagaddé et al. [2005].*

De nombreux paramètres régissent la formation des gouttes en microfluidique et en millifluidique, notamment la tension de surface entre les phases, le rapport de leurs viscosités, les débits appliqués, le mouillage des fluides sur les parois solides et la géométrie des microcanaux.

1.4.2. Les différents régimes pour la production de gouttes calibrées

Il existe différentes méthodes pour fabriquer des trains réguliers de gouttes, qui dépendent des paramètres géométriques et hydrodynamiques du système [Christopher *et al.*, 2007]. Afin d'obtenir des émulsions, les phases utilisées doivent être immiscibles entre elles. Un traitement adéquat des surfaces internes des microcanaux facilite l'obtention des émulsions : la formation de l'émulsion sera favorisée si la phase continue mouille préférentiellement les parois. De plus, le fait que les gouttes soient fabriquées une à une signifie qu'il n'y a pas de contact entre elles au moment de la formation, cela prévient donc l'occurrence d'évènements de coalescence. Il est néanmoins nécessaire d'introduire un système stabilisant pour éviter la fusion des gouttes collectées.

L'émulsification dans des microcanaux s'effectue donc par la circulation de fluides immiscibles dans des conditions hydrodynamiques contrôlées et au sein de quatre géométries principales :

- **L'émulsification à la marche, ou « step-emulsification »** : initialement développée par Kawakatsu *et al.* [1997], cette méthode consiste en l'écoulement de la phase dispersée dans un canal rectangulaire qui débouche sur une zone de dimension plus importante (un puits) et où circule la phase continue. La variation de hauteur (ou de largeur) du canal induit la formation de gouttes : la phase dispersée initialement confinée arrive sur une marche où le confinement disparaît. Le détachement spontané et la relaxation vers la forme sphérique est dû à la tension interfaciale entre les deux phases [Leal-Calderon *et al.*, 2007]. La taille des gouttes est principalement contrôlée par la nature des fluides (viscosité, tension interfaciale), ainsi que par les dimensions des microcanaux [Mittal *et al.*, 2014] ;

- **« Cross-flowing » dans une jonction T ou Y** : cette méthode a été proposée par Thorsen *et al.* [2001] et correspond à l'écoulement croisé des phases. La phase dispersée arrive dans le canal principal où s'écoule la phase continue. Le détachement d'une goutte de phase dispersée est lié à la compétition entre la tension de surface qui tend à retenir la goutte, et les forces visqueuses qui tendent à la détacher par cisaillement [Thorsen *et al.*, 2001]. Dans le cas où le cisaillement n'est pas suffisant pour détacher la goutte, la phase dispersée s'accumule dans le canal principal et induit un confinement de la phase continue. Cela crée donc une augmentation locale de la pression en amont de la jonction qui finit par détacher la goutte [Garstecki *et al.*, 2006]. Elle est ensuite poussée dans le canal principal par la phase continue et le phénomène se répète.

Les deux géométries décrites sont représentées dans la Figure 1.15 :

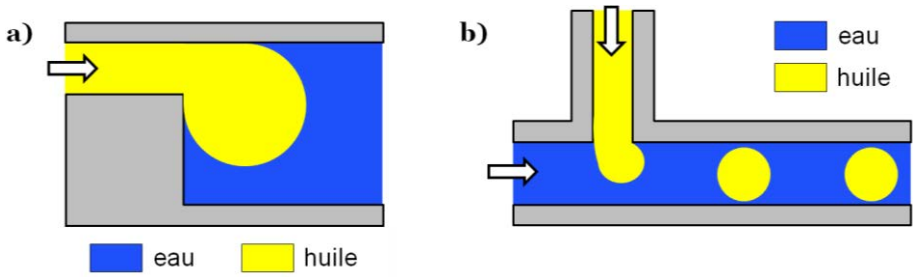


Figure 1.15 — a) Représentation d'un dispositif de « step-emulsification » : vue latérale. Expansion de la goutte de phase dispersée au niveau de l'arrivée dans le puits ;
b) Représentation d'un dispositif de « cross-flowing » : jonction en T.
Exemples pour la production de gouttes d'huile dans une phase continue aqueuse.

- **Co-écoulement ou « co-flowing »** : dans cette géométrie, deux fluides s'écoulent de manière coaxiale : il y a un fluide interne et un fluide externe. Ce mécanisme a notamment été décrit par Umbanhowar *et al.* [2000]. La formation de gouttes de phase interne résulte d'un équilibre entre la tension de surface entre les deux fluides et l'effet de cisaillement causé par le fluide externe (entraînement visqueux). Une goutte croît puis se détache quand la tension de surface ne suffit plus à la maintenir accrochée à l'extrémité du capillaire interne. La taille des gouttes obtenues dépend des dimensions des capillaires et des débits des phases. Il existe deux régimes distincts de production de gouttes, le « dripping » et le « jetting », qui seront détaillés plus tard dans cette partie. Par ailleurs, cette technique est celle utilisée pour la fabrication de notre émulsion millimétrique et elle sera décrite plus en détails dans le Chapitre 3 (partie 3.2.1) ;
- **« Flow focusing »** : cette méthode a été proposée par Ganan-Calvo [1998] et utilisée dans un système microfluidique par Anna *et al.* [2003]. Elle correspond à l'injection de manière colinéaire de la phase dispersée par rapport à deux flux de phase continue, à travers une constriction. Les écoulements de phase externe permettent d'orienter et de concentrer l'écoulement de phase interne à travers le capillaire de collecte. L'écoulement total est affiné lorsqu'il passe dans l'orifice, et les gouttes sont formées de la même manière que dans le cas du « co-flowing ».

La Figure 1.16 représente schématiquement ces deux dernières méthodes détaillées :

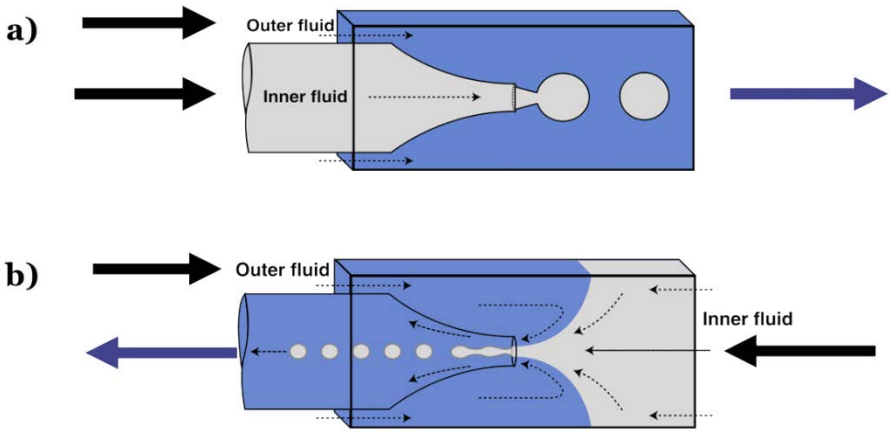


Figure 1.16 —Schémas de dispositifs microfluidiques pour la production de gouttes. *D'après Utada et al. [2007 (a)].*
a) Représentation d'un dispositif de « co-flowing » ;
b) Représentation d'un dispositif de « flow-focusing ».

Pour les méthodes de « co-flowing » et de « flow-focusing » précédemment décrites, un paramètre important est l'alignement des canaux. Cela peut être réalisé simplement grâce à l'utilisation de capillaires en verre. Pour que l'alignement soit bon, il suffit de choisir des capillaires aux dimensions telles que le diamètre externe du capillaire interne (rond sur la Figure 1.16) corresponde au diamètre interne du capillaire de la phase externe (carré). Les capillaires en verre présentent aussi l'avantage de pouvoir être chauffés et étirés, il est ainsi possible d'obtenir des injecteurs de taille contrôlée (extrémité du capillaire étiré) [Utada *et al.*, 2007 (a)].

Les méthodes de « co-flowing » et de « flow-focusing » concernent la formation de gouttes à l'extrémité d'un canal d'injection, cela correspond au régime goutte à goutte ou « dripping ». Selon les conditions d'écoulement des phases, il est possible de former non pas des gouttes mais un jet continu d'une phase dans l'autre : c'est le régime jet ou « jetting ». La transition d'un régime « dripping » à un régime « jetting » a été étudiée pour l'écoulement d'un fluide dans l'air [Clanet *et al.*, 1999]. A faible débit, le système est en régime « dripping » et le liquide forme des gouttes en raison de la gravité. Les gouttes se détachent de l'extrémité du canal quand la tension de surface ne suffit plus à maintenir le poids de la goutte (force gravitationnelle). A haut débit, l'énergie cinétique du fluide en sortie est supérieure à la tension de surface et un jet se forme. La transition entre les régimes est régie par le nombre de Weber (noté **We**), où ρ est la masse volumique du fluide, R le rayon de l'orifice, v la vitesse d'injection et γ la tension de surface entre le fluide et le milieu ambiant :

$$\mathrm{We} = \frac{\rho\, R\, v^2}{\gamma}$$

En régime « jetting », il est possible de fabriquer des gouttes par la fragmentation de ce jet, cette méthode tire parti de l'instabilité dite de Rayleigh-Plateau [Plateau, 1873 ; Rayleigh, 1879]. Le moteur de ce phénomène est la tension de surface : l'énergie de surface diminue lorsqu'un jet continu cylindrique est divisé en gouttes sphériques. De plus, il existe toujours des instabilités dans un jet continu de liquide (par exemple fluctuations de la vitesse du fluide), créant des perturbations de la courbure de l'interface et donc de la pression de Laplace, favorisant la formation des gouttes.

La transition d'un régime « dripping » au régime « jetting » a été étudiée pour le cas d'un co-écoulement de deux fluides dans des microcapillaires [Utada *et al.*, 2007 (b)]. Elle dépend du nombre de Weber du fluide interne, mais également du nombre capillaire du fluide externe. Le nombre capillaire (noté **Ca**) correspond au ratio entre les forces visqueuses et les forces interfaciales [De Gennes *et al.*, 2002]. Avec η la viscosité dynamique, v la vitesse du fluide externe et γ la tension de surface entre les fluides, Ca s'exprime ainsi :

$$\mathrm{Ca} = \frac{\eta\, v}{\gamma}$$

Deux types de transition ont été observés par Utada *et al.* [2007 (b)]. L'une dépend du débit de la phase externe : quand il augmente, le jet se forme et les gouttes sont produites en raison de l'instabilité de Rayleigh-Plateau. L'autre dépend du débit de la phase interne : quand il augmente, le jet se forme et s'élargit, l'entraînement visqueux de la phase externe ne suffit pas à décrocher immédiatement la goutte formée qui grossit et finalement se détache. Dans ces deux cas, les forces dominantes ne sont pas les mêmes. Pour que la transition du régime « dripping » au régime « jetting » ait lieu, il faut que les forces exercées sur la goutte formée soient supérieures aux forces interfaciales. Les différents régimes sont représentés sur la Figure 1.17 :

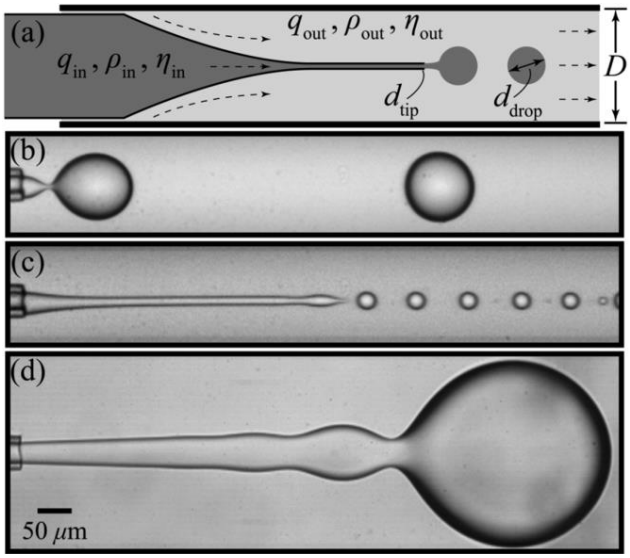


Figure 1.17 — Représentation des régimes « dripping » et « jetting » dans un co-écoulement. *D'après Utada et al. [2007 (b)].*
a) Schéma de la géométrie du dispositif de co-écoulement utilisé ;
b) Cliché du régime « dripping » ;
c) Cliché du régime « jetting » à débit élevé de phase externe ;
d) Cliché du régime « jetting » à débit élevé de phase interne.

Afin de contrôler parfaitement les caractéristiques des gouttes obtenues, il est nécessaire de contrôler les paramètres de leur formation : les débits des phases (et donc leurs vitesses), leurs viscosités, leur tension interfaciale, mais aussi la géométrie du dispositif utilisé.

Les géométries de « co-flowing » et « flow-focusing » peuvent être combinées pour former des émulsions doubles [Utada *et al.*, 2005]. En répétant le nombre de géométries successives, il est donc possible d'obtenir des émulsions multiples monodisperses, avec un contrôle de la taille des gouttes et

de leur nombre dans les différents niveaux d'émulsification. L'exemple d'émulsions triples fabriquées par Utada *et al.* [2007 (a)] est représenté dans la Figure 1.18 :

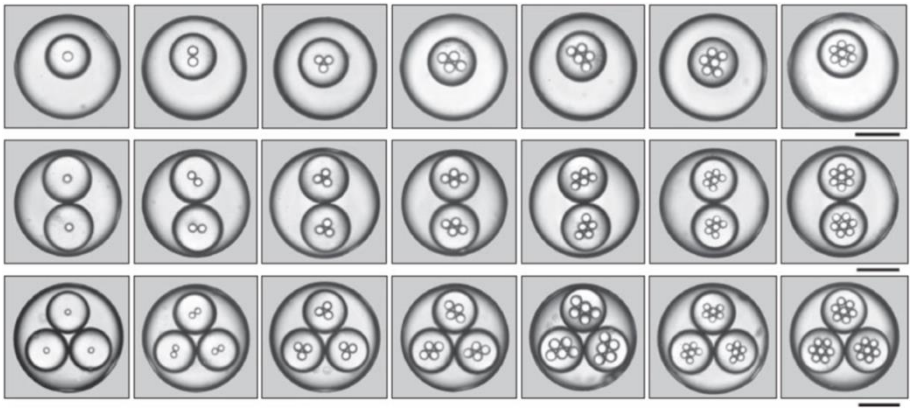


Figure 1.18 — Exemples de gouttes d'émulsions triples monodisperses fabriquées avec des microcapillaires. Les barres d'échelle sont de 200 µm et s'appliquent à toutes les images. *D'après Utada et al. [2007 (a)].*

1.4.3. Exemples d'applications

L'émulsification grâce à la microfluidique est séduisante pour la fabrication d'émulsions monodisperses, mais elle peut également être utilisée comme une étape vers l'obtention de nouveaux matériaux d'organisation contrôlée. Des exemples, issus de recherches conduites dans différents laboratoires académiques, sont présentés dans la Figure 1.19 :

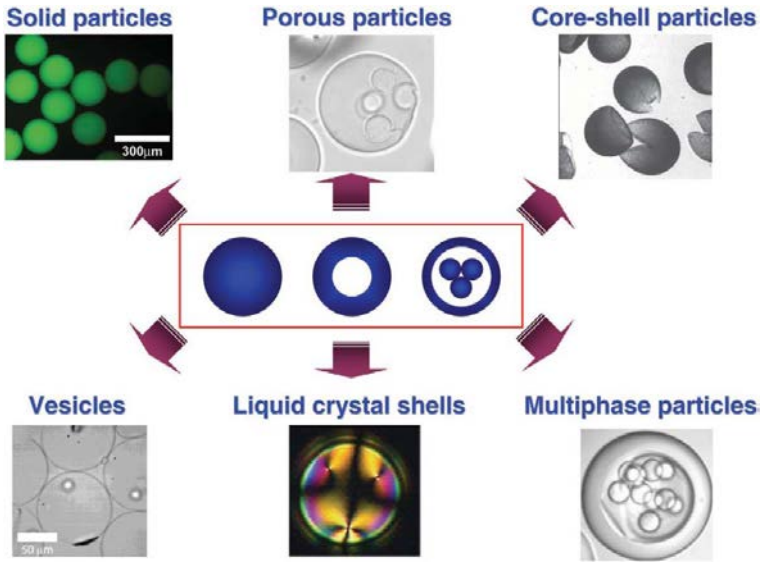


Figure 1.19 — Présentation de différents systèmes obtenus grâce à la fabrication d'émulsions par microfluidique. *D'après Shah et al. [2008].*

De tels systèmes peuvent être obtenus à partir d'émulsions simples ou multiples qui subissent un traitement après leur formation, comme par exemple une exposition à des radiations ultra-violettes

(**UV**) pour déclencher une polymérisation, un traitement thermique, ou encore l'évaporation d'une des phases.

Il est possible de fabriquer des polymersomes, c'est-à-dire des vésicules (compartiments clos) possédant une membrane constituée d'une bicouche de polymères amphiphiles, à partir d'une émulsion double obtenue grâce à la microfluidique [Lorenceau *et al.*, 2005 ; Hayward *et al.*, 2006 ; Shum *et al.*, 2011]. La phase huile d'une émulsion W/O/W est constituée d'un mélange de solvants organiques avec des copolymères diblocs qui s'adsorbent aux interfaces eau-huile. Elle est totalement ou partiellement évaporée pour conduire à la formation de la membrane de polymères, avec un possible contrôle de sa rigidité et de sa perméabilité selon les solvants utilisés. La méthode classique de fabrication de polymersomes conduit à des systèmes très polydisperses, alors que l'utilisation des techniques microfluidiques conduit à une bonne monodispersité. La préparation de vésicules à compartiments multiples d'architecture contrôlée est également envisageable.

L'encapsulation de composés dans des particules multiphasiques ou des vésicules grâce aux procédés fluidiques permet d'atteindre une efficacité optimale. En effet, dans la mesure où les différentes phases ne sont en contact qu'au moment de la formation des gouttes, le rendement est de 100% (si la seule étape d'émulsification est prise en compte). La libération des composés encapsulés peut se faire de manière contrôlée si la membrane est constituée d'un matériau sensible à un stimulus. Chu *et al.* [2007] ont notamment utilisé une émulsion triple pour fabriquer des microcapsules ayant une membrane externe en microgel de pNIPAM. L'augmentation de la température induit la libération des substances contenues dans la microcapsule.

La méthode d'évaporation de solvant pour des émulsions multiples peut également permettre d'obtenir des membranes composées de cristaux liquides, l'épaisseur étant déterminée par le débit de la phase contenant le cristal liquide lors de la fabrication initiale. Fernandez-Nieves *et al.* [2007] ont ainsi pu préparer des capsules à membrane très fine et mettre en évidence des caractéristiques qu'il n'avait pas été possible d'observer jusqu'alors.

L'excellent contrôle de la taille et de la structure des objets formés est remarquable, mais ils sont donc fabriqués un par un. Il est possible d'atteindre des taux de production allant jusqu'à 10000 gouttes par seconde [Anna *et al.*, 2003], mais les volumes considérés restent faibles. Pour atteindre une production plus importante, la solution est la parallélisation des dispositifs d'émulsification [Nisisako *et al.*, 2008]. Les taux de production sont alors de l'ordre du kilogramme par jour et ne sont pas comparables avec les volumes produits dans les industries classiques ; cependant, la valeur ajoutée du matériau est bien supérieure.

La microfluidique permet la fabrication d'émulsions, mais elle est également un outil pour les étudier dans des conditions originales [Bremond *et al.*, 2012]. En effet, la production *in situ* puis la circulation des gouttes calibrées d'émulsions dans des microcanaux de géométries définies permet d'étudier leurs caractéristiques à l'échelle de la goutte unique ou bien pour des interactions par paires de gouttes. Par exemple, les systèmes microfluidiques donnent ainsi accès à l'étude des propriétés interfaciales [Cabral *et al.*, 2006] et de la coalescence des gouttes [Bremond *et al.*, 2008].

Les cas décrits précédemment correspondent à des études conduites dans des cadres académiques, il existe cependant des applications industrielles de ces méthodes de micro et millifluidique, dans les domaines des biotechnologies et de la cosmétique.

Des entreprises telles que RainDance Technologies et AbVitro proposent des solutions pour l'identification à haut débit de molécules biologiques d'intérêt, en permettant la compartimentation de molécules ou de cellules uniques dans des gouttes.

La société Capsum transpose les technologies micro et milli-fluidiques pour proposer des innovations aux acteurs de la cosmétique, en particulier du point de vue des matériaux et de leur mise en forme. Leurs technologies permettent notamment de préparer des gouttes et des capsules visibles à l'œil nu, pour une nouvelle approche de la formulation et de l'aspect visuel des cosmétiques.

1.5. Problématique et objectifs

En collaboration avec le LCMD, la société Capsum a mis au point une nouvelle génération d'émulsions, dont la taille de gouttes atteint le millimètre. Ces émulsions sont formulées sans aucun tensioactif et la stabilisation est assurée par une méthode de complexation de deux polyélectrolytes à l'interface eau-huile. Le procédé de fabrication se base sur l'utilisation de techniques de millifluidique qui correspond à la production une à une de gouttes calibrées.

Cette technologie, qui fait l'objet de plusieurs brevets, est commercialisée par Capsum pour une application en cosmétique : c'est la technologie NeoBulle™. Les gouttes millimétriques d'huile toutes identiques sont mises en suspension dans un gel aqueux et le rendu visuel apporte une esthétique nouvelle dans ce domaine. Capsum développe ce type de produit pour des applications soin (des actifs sont encapsulés dans les gouttes d'huile) ou parfum. Pour cette application précise, les concentrés de parfum sont dans les gouttes d'huile et le produit s'applique de façon locale comme une crème. Ce nouveau type de parfum est formulé sans alcool, contrairement aux parfums classiques qui contiennent au minimum 60% d'éthanol. Capsum collabore avec la maison de parfum Givaudan afin de développer ce nouveau type de produit. La membrane protège donc les actifs et le parfum jusqu'à l'utilisation, elle est détruite par cisaillement lors du passage dans la pompe juste avant l'application sur la peau. La Figure 1.20 présente un produit utilisant la technologie NeoBulle™. Capsum travaille également en collaboration avec des marques de cosmétique pour formuler avec eux leurs produits grâce à cette technologie.

L'étude de ce nouveau matériau présente un intérêt pour un développement optimal des produits utilisant cette technologie, notamment en ce qui concerne la résistance mécanique pour des problématiques liées au transport ou au stockage. D'un point de vue fondamental, ce matériau innovant est également intéressant car il introduit un moyen de stabiliser des émulsions sans aucun ajout de tensioactif, et il se positionne à une échelle jusqu'alors inexplorée de la science des émulsions.

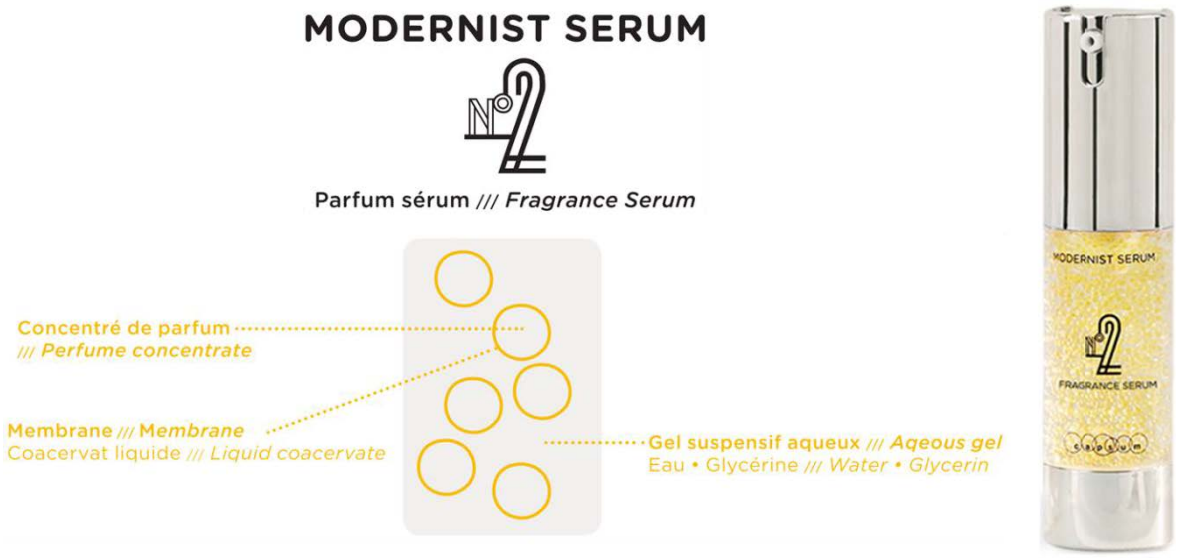


Figure 1.20 — Présentation du produit développé avec la technologie NéoBulle™ pour la gamme Modernist Serum commercialisée par Capsum.

Les objectifs de cette thèse sont donc de comprendre ce nouveau matériau qui diffère totalement des émulsions classiques. Quelles sont ses propriétés de stabilité vis-à-vis de différentes sollicitations mécaniques ou physico-chimiques ? L'étude du matériau s'est faite à différentes échelles, au niveau de la formation de la membrane à l'interface eau-huile, mais également au niveau d'une goutte isolée ou d'une collection de gouttes.

Nous nous intéressons tout d'abord à la réaction de complexation interfaciale pour comprendre comment la membrane de polymère se forme, grâce à des méthodes de tensiométrie. Nous étudions l'effet de la présence de la membrane sur la tension interfaciale du système, ainsi que les propriétés rhéologiques interfaciales du système en présence des deux polyélectrolytes.

La formation de l'émulsion en millifluidique et sa stabilité selon les conditions de formulation ou l'environnement physico-chimique sont ensuite explorées. Les gouttes d'huile de taille millimétrique obtenues sont appelées les NéoBulles (**NB**).

Puis nous examinons le comportement d'une collection de gouttes sous compression. La compression est dans un premier temps réalisée grâce au seul champ gravitationnel afin d'étudier l'équation d'état de l'émulsion, c'est-à-dire l'évolution de la pression en fonction de la fraction volumique des NB. Dans un second temps et afin d'atteindre des pressions plus élevées, le système est comprimé par centrifugation. Le seuil critique de rupture de la membrane des gouttes est déterminé, cette rupture conduisant à la séparation des phases.

Enfin, le comportement de l'émulsion à l'échelle de gouttes uniques est étudié sous écoulement. Les NB circulent dans des canaux et leur déformation et leur rupture éventuelle sont observées directement. L'intensité des contraintes appliquées peut être variée selon le ratio des viscosités des phases, la vitesse d'écoulement des gouttes et leur confinement dans les canaux.

CHAPITRE 2

COMPLEXATION INTERFACIALE

2.1. Introduction

La stabilisation des gouttes d'émulsion millimétrique est ici réalisée par la présence d'une membrane de polymère à l'interface eau-huile. Cette membrane résulte de l'assemblage de deux polyélectrolytes (polymères possédant des groupements ioniques et/ou ionisables) de charges opposées. L'un des polyions est dans la phase aqueuse et l'autre dans l'huile, ils interagissent à l'interface.

Dans ce chapitre, nous nous intéressons tout d'abord de manière globale aux phénomènes d'assemblage de deux polyélectrolytes par interactions électrostatiques : la complexation et la coacervation complexe. Nous considérons ensuite spécifiquement le cas de la complexation au niveau d'une interface eau-huile.

Nous présentons ensuite le système de phases et les polyélectrolytes utilisés pour fabriquer la membrane à l'interface eau-huile de notre émulsion.

Enfin, nous étudions l'adsorption des polyélectrolytes à l'interface eau-huile ainsi que leur complexation à l'aide de méthodes de tensiométrie, statique et dynamique.

2.2. Phénomènes d'assemblage de polyélectrolytes

Comme nous l'avons mentionné dans le Chapitre 1 (partie 1.3.3), deux polyélectrolytes de charges opposées ont la capacité de s'auto-assembler par interactions électrostatiques. Il existe deux voies d'assemblage : la complexation et la coacervation complexe. Les deux mécanismes de formation des structures assemblées correspondantes sont présentés ici.

2.2.1. Complexation de polyélectrolytes

Un complexe polymère-polymère est une entité moléculaire formée d'au moins deux composés qui sont des polymères différents et peuvent être chargés ou non [IUPAC, 1997]. Etant donné qu'une molécule de polymère présente la répétition de mêmes motifs, plusieurs sites d'interactions sont présents le long de sa chaîne. Dans le cas où les deux polymères sont des polyélectrolytes de charges opposées, ils ont la capacité de s'assembler par interactions électrostatiques [Fuoss *et al.*, 1949]. La formation de complexes peut être réalisée simplement en mélangeant une solution aqueuse de polyanion avec une seconde solution aqueuse de polycation. Il s'agit fondamentalement d'un échange d'ions, dans lequel les paires polyélectrolyte - contre-ion sont remplacées par des paires polyélectrolyte - polyélectrolyte [Norde, 2011]. C'est un phénomène spontané dont le moteur principal est le gain en entropie (qui correspond au désordre du système au niveau microscopique) induit par la libération des contre-ions [Thunemann *et al.*, 2004].

D'un point de vue thermodynamique, la complexation a lieu si cela permet de diminuer l'énergie de Gibbs totale du système (aussi nommée enthalpie libre **G**). La variation **ΔG** dépend de la variation de l'enthalpie (**ΔH**, qui correspond aux variations de chaleur du système, dans le cas où la pression ne change pas) et de la variation de l'entropie (**ΔS**). D'après le second principe de la thermodynamique, toute transformation d'un système thermodynamique s'effectue avec augmentation de l'entropie globale incluant l'entropie du système et du milieu extérieur. Si la pression est constante, cela correspond à :

$$\Delta G < 0 \qquad avec \quad \Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

La réaction de complexation se produit si les contributions entropiques favorables sont supérieures aux contributions enthalpiques défavorables. Les contributions entropiques favorables résultent principalement de la libération des contre-ions dans le solvant, ainsi que des molécules de solvant dont la configuration était bloquée autour des chaînes des polyélectrolytes pour les solvater. La formation de complexe induit également des contributions entropiques défavorables : la mobilité des macro-ions diminue lorsqu'ils se lient entre eux, et des molécules de solvant sont immobilisées à la périphérie proche des complexes. Les contributions enthalpiques proviennent de la rupture et de la formation de liaisons non covalentes lors de la complexation : réorganisation des molécules de solvant, liaisons hydrogènes formées à la surface des complexes, interactions électrostatiques qui lient les macro-ions. Il est difficile de quantifier de manière exacte ces différentes contributions entropiques et enthalpiques [Turgeon *et al.*, 2007].

Ou *et al.* [2006] ont montré grâce à des simulations quelles étaient les contributions majoritaires, selon la densité de charge des polyélectrolytes. Les auteurs ont considéré uniquement les interactions électrostatiques entre deux polyélectrolytes possédant la même densité de charge et en conditions de bon solvant. Ils ont montré que pour le cas de polyélectrolytes faiblement chargés, le moteur de la complexation est l'enthalpie négative due à l'attraction électrostatique entre les deux chaînes de charges opposées. Pour le cas de polyélectrolytes fortement chargés, la complexation est due au gain entropique causé par l'importante libération des contre-ions, malgré une variation d'enthalpie positive. Les simulations dynamiques de Langevin de cette étude ont également mis en évidence la cinétique et la structure de la complexation de deux polyélectrolytes. La configuration des chaînes et l'évolution de la taille des polyélectrolytes au cours de la réaction de complexation issues du travail de Ou *et al.* [2006] sont représentées dans la Figure 2.1 :

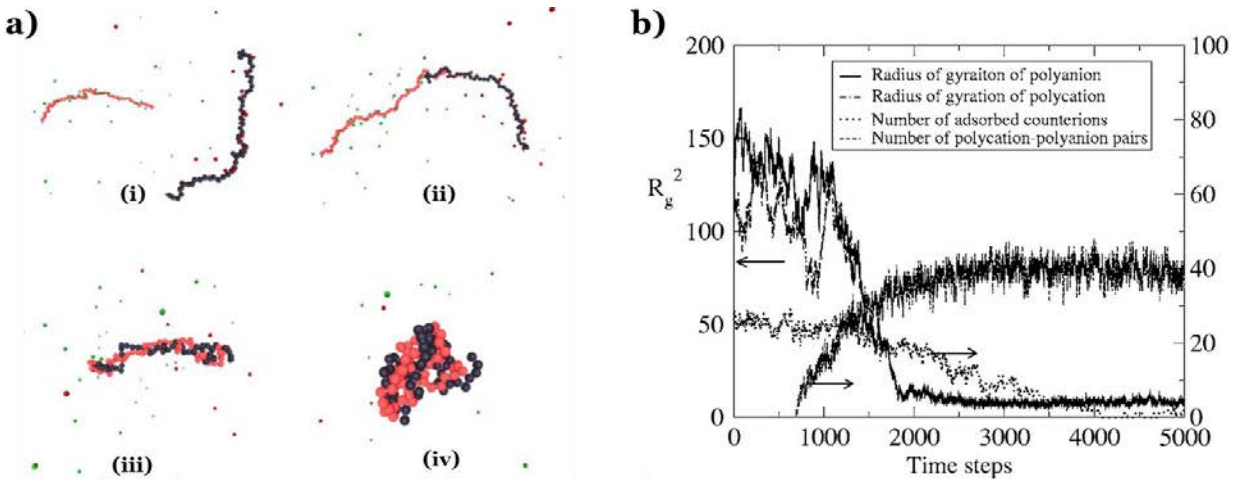


Figure 2.1 — Résultats de simulation dynamique de type Langevin, cas de la complexation de polyélectrolytes de charges opposées (chaînes de 60 unités monomères, fortement chargées), en conditions de bon solvant et en l'absence de sel (les seuls ions présents en solution sont les contre-ions correspondant aux charges portées par les chaînes). *D'après Ou et al. [2006].*
a) Configurations à différentes étapes de la complexation de deux polyélectrolytes. (i)-(iv) indiquent les unités de temps de la simulation : 71, 501, 811 et 966. Le poly-cation est représenté en rouge avec ses contre-ions négatifs en vert, le poly-anion est représenté en noir avec ses contre-ions positifs en rouge ;
b) Evolution dans le temps de la taille des chaînes initialement solvatées. Pendant la complexation, les rayons de giration du poly-cation et du poly-anion diminuent au fur et à mesure que les paires se forment et que les contre-ions sont éjectés.

La structure des complexes formés dépend de nombreux paramètres : les caractéristiques des polyélectrolytes (taille et densité de charge par exemple), leurs concentrations en solution, la méthode de mélange, ou encore la force ionique et le pH du milieu [Thunemann *et al.*, 2004]. Un complexe peut correspondre à l'association de deux ou plusieurs polyélectrolytes. Il peut être neutre ou posséder une charge globale positive ou négative, selon le rapport de stœchiométrie des charges f^+/f^- avec $\boldsymbol{f}^+$ et $\boldsymbol{f}^-$ respectivement les fractions molaires de charge du poly-cation et du poly-anion. Elles dépendent de la densité de charge et de la longueur des chaînes du polyélectrolyte, ainsi que de leur concentration dans la solution. Le ratio f^+/f^- dépend également de la valeur du pH des solutions mises en jeu car il impacte l'état de dissociation des groupements ionisables portés par les polyélectrolytes, autrement dit la densité de charge. Le degré d'ionisation influe directement sur le nombre total de points de réticulation électrostatique possibles entre les polymères. La Figure 2.2 présente un exemple de la

structure d'un complexe de polyélectrolytes dont les degrés d'ionisation respectifs varient en fonction du pH :

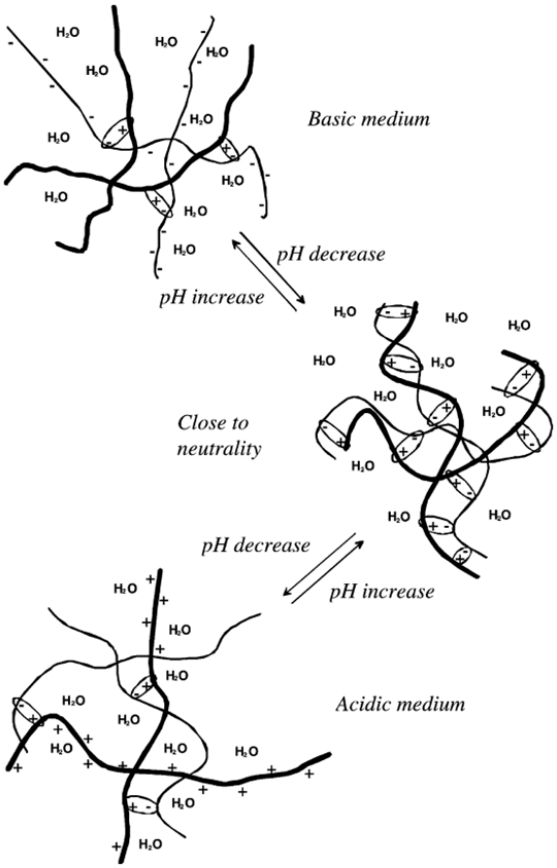


Figure 2.2 — Représentation schématique de la structure d'un complexe de polyélectrolytes dont l'état de charge dépend de la valeur du pH du milieu : le nombre d'interactions ioniques entre les polyélectrolytes varie avec le pH. *D'après Berger et al. [2004].*

La force ionique impacte également la formation des complexes : plus il y a de sel (petits ions en solution) et plus les interactions électrostatiques entre les chaînes de polyélectrolytes sont écrantées [Bungenberg de Jong *et al.*, 1929]. Une faible quantité de sel peut induire des réarrangements au sein des complexes, ainsi qu'une diminution de leur taille : les chaînes peuvent se rapprocher davantage lorsque les charges de même signe sont écrantées par l'électrolyte. Si la force ionique est trop importante, les complexes ne peuvent pas se former [Thunemann *et al.*, 2004]. A l'opposé, en l'absence de sel dans le milieu et si les interactions ioniques sont très fortes, il peut se former un précipité (pas de complexes solubles).

Le pH et la force ionique du milieu peuvent également être modifiés après la fabrication des complexes et impacter leur stabilité. Ainsi, la modification induit une variation du ratio des charges f^+/f^-. Par ailleurs, l'ajout d'ions dans le milieu peut conduire à la dissolution des complexes par écrantage total des attractions électrostatiques entre les polyélectrolytes [Dautzenberg *et al.*, 2004].

La réaction de complexation peut être réalisée pour tous types de paires de macro-ions, du moment que ces macro-ions possèdent des charges opposées. Elle a notamment été étudiée pour les systèmes polyélectrolyte-protéine [Cooper *et al.*, 2005], polysaccharide-protéine [Turgeon *et al.*,

2007 ; Schmitt *et al.*, 2011], polyélectrolyte-colloïde chargé [Kizilay *et al.*, 2011], mais aussi avec trois polyélectrolytes [Priftis *et al.*, 2014].

Comme cela a déjà été mentionné, il existe de nombreux polyélectrolytes naturels, et ainsi de nombreux exemples de mécanismes d'associations de nature électrostatiques dans le vivant. Notamment, la structure des nucléosomes (premier niveau de compaction de l'ADN) résulte de la formation de complexes entre les molécules d'ADN et les protéines histones [Clark *et al.*, 1990].

Les complexes peuvent être à l'état soluble, ou bien s'agréger entre eux. En effet, lorsque le ratio f^+/f^- est tel que l'ensemble des complexes possède une charge globale identique (positive ou négative), ils se repoussent mutuellement [Wang *et al.*, 1999]. Lorsque les charges sont globalement neutralisées, les complexes se condensent. Lorsque le système est très dilué, il est possible d'obtenir des structures assemblées stables de dimension colloïdale [Thunemann *et al.*, 2004].

Dans le cas de système plus concentrés, l'assemblage des complexes conduit à une séparation de phase : la coacervation complexe. Les complexes initiaux sont donc les précurseurs de cette réaction, que nous décrivons maintenant.

2.2.2. Coacervation complexe

D'après la définition de l'IUPAC, la coacervation complexe est une « coacervation causée par l'interaction de deux colloïdes de charges opposées ». La coacervation est elle-même définie comme la « séparation d'un système colloïdal en deux phases liquides. La phase plus concentrée en composant colloïde est le coacervat, et l'autre phase est la solution équilibre » [IUPAC, 1997]. Les colloïdes chargés peuvent être des polyélectrolytes, des protéines ou encore des particules ou des micelles. Le terme coacervation a été introduit par Bungenberg de Jong et Kruyt en 1929, il est issu des mots latins *acervus* qui signifie un tas ou une pile, et *coacervatio* qui est l'action d'entasser, d'accumuler. Dans le cas d'un polymère, la coacervation simple correspond à la séparation de phase de ce polymère en solution dans des conditions de mauvais solvant [Norde, 2011]. Le système se sépare en deux phases à l'équilibre entre elles : l'une très diluée pauvre en polymère et l'autre concentrée. Cette phase riche n'est pas un précipité, car il reste du polymère dans la phase diluée, la précipitation étant définie comme une transition liquide-solide. La réaction est déclenchée par la réduction de la qualité du solvant (généralement par modification du pH) et résulte de la désolvatation de macromolécules initialement bien solvatées.

La coacervation complexe se distingue de la coacervation simple par l'existence d'une interaction entre deux espèces différentes. Il s'agit donc d'un système ternaire comprenant deux macro-ions de charges opposées mélangés dans le même solvant, généralement aqueux. Dans le cas de deux polyélectrolytes, les poly-cations et les poly-anions s'assemblent pour former le coacervat (phase concentrée).

Différents traitement théoriques ont été développés pour décrire la coacervation complexe, souvent contradictoires sur certains points tels que les rôles des forces électrostatiques et entropiques

ou le type d'interaction de charge. Ces théories ont été décrites et comparées par Burgess [1990] et De Kruif *et al.* [2004]. Le moteur de la réaction est le gain en énergie libre électrostatique au dépend d'une diminution de l'entropie globale du système. En effet, les contre-ions du système sont libérés dans le solvant mais les polyélectrolytes sont confinés dans le coacervat [Overbeek *et al.*, 1957]. Le modèle de Veis-Aranyi [Veis *et al.*, 1960], modifié par Tainaka [1979 ; 1980], propose une formation en deux étapes : complexation initiale des macroions pour former des agrégats neutres puis condensation pour former le coacervat (en équilibre avec d'autres agrégats présents dans la phase diluée).

Les différents paramètres influant la coacervation complexe sont la masse moléculaire, la concentration et le ratio des deux polyélectrolytes, ainsi que la force ionique, le pH et la température du système [Bungenberg de Jong *et al.* 1929]. En général, la réaction est maximale lorsque la stœchiométrie des charges des macro-ions est égale à 1, ce qui correspond à la neutralisation des complexes formés (sans tenir compte des contre-ions) [Kizilay *et al.*, 2011]. L'existence du coacervat dépend ainsi du ratio de charges f^+/f^-. Si ce ratio est bien supérieur à 1, il n'y a pas de coacervat mais des complexes solubles de charge globale positive sont présents. A l'inverse, si f^+/f^- est bien plus petit que 1, les complexes auront une charge nette négative. La région où le coacervat se forme est centrée autour de $f^+ = 0{,}5$, ce qui correspond à f^+/f^- ($= f^+/[1 - f^+]$) = 1 [Norde, 2011]. La réaction de coacervation complexe est généralement déclenchée par ajustement du pH de la solution : modification du degré d'ionisation des polyélectrolytes et donc modification du ratio f^+/f^-. Pour un mélange ternaire donné (deux macro-ions et un solvant), il existe deux valeurs critiques du pH : l'une correspondant à la formation des complexes solubles, l'autre correspondant à la séparation de phase [Schmitt *et al.*, 2011]. L'existence du coacervat dépend également de la force ionique du système. Comme cela a été mentionné précédemment, si la force ionique est trop importante alors la coacervation complexe n'a pas lieu. Si un coacervat est formé dans un système de faible force ionique mais qu'elle est ensuite augmentée, alors il va se dissoudre. L'ordre de grandeur de la concentration critique en sel est d'environ 0,1 - 1 mol.L^{-1}, selon la densité de charge des polyélectrolytes mais aussi selon le type et la valence des petits ions [Norde, 2011]. Le diagramme général de stabilité du coacervat (en supposant que le pH permet la coacervation complexe) est schématisé dans la Figure 2.3 :

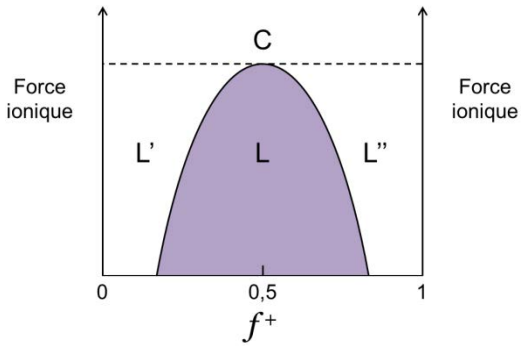


Figure 2.3 — Diagramme de stabilité du coacervat complexe. *Adapté de Norde [2011].*
La région L représentée en violet correspond au coacervat. Les domaines L' et L'', respectivement présents à basse et haute valeur de f^+, représentent les compositions où des complexes de charge négative (L') et positive (L'') existent. La région C correspond à une concentration trop élevée en sel où les polyélectrolytes n'interagissent pas. Lorsque la force ionique est faible, la coacervation complexe n'a lieu que si le ratio f^+/f^- est suffisant pour compenser l'effet de déplétion de sel (les complexes se repoussent mutuellement).

Priftis *et al.* [2012] ont étudié l'influence des différents paramètres mentionnés précédemment sur la coacervation complexe de polypeptides : stœchiométrie, force ionique, concentration totale, pH. Les polypeptides utilisés ne varient que par la nature de leurs groupements chargés, ils sont préparés en solution au pH requis avant d'être mélangés. Les auteurs ont également examiné la composition du coacervat et ils en ont proposé une structure : elle correspond à un réseau dense de chaînes de polyélectrolytes interagissant entre elles, avec des molécules de solvant (eau) piégées entre les chaînes. Les paramètres qui affectent le plus cette structure sont la force ionique et le ratio entre poly-cation et poly-anion (ici f^+/f^- puisque les polypeptides ne varient que par leur signe de charge). En effet, si la force ionique est importante alors les interactions entre les chaînes sont plus faibles et les mailles du réseau sont plus lâches. De plus, si $f^+/f^- = 1$, alors le réseau est fortement interconnecté et l'espace accessibles pour les molécules de solvant entre les mailles est réduit. Cette microstructure est schématisée dans la Figure 2.4 :

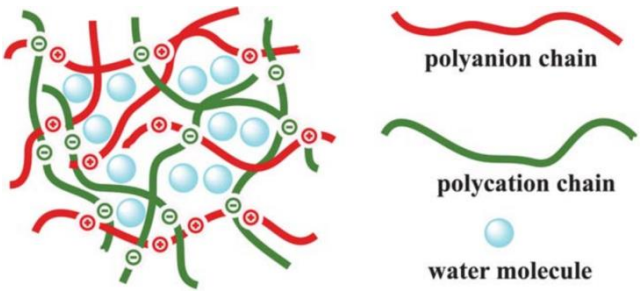


Figure 2.4 — Microstructure proposée du coacervat de polypeptides. *D'après Priftis et al. [2012].*

Le coacervat est une phase liquide avec une structure similaire à celle d'un gel. Plus les interactions sont fortes et moins les molécules de solvant peuvent s'insérer dans le réseau, et donc plus la viscosité est faible. D'un point de vue rhéologique, le coacervat se comporte davantage comme une dispersion visqueuse de particules que comme une solution concentrée de polymères viscoélastiques [De Kruif *et al.*, 2004]. Les propriétés rhéologiques sont bien sûr liées aux caractéristiques des polyélectrolytes mis en jeu, mais aussi à la force ionique et au pH. Spruijt *et al.* [2010] ont étudié le rôle de la concentration en sel sur la rhéologie de coacervat. Ils ont mis en évidence une équivalence temps-force ionique similaire à l'équivalence temps-température existant pour les polymères fondus.

La réaction de coacervation complexe est présente dans le monde du vivant, notamment pour des mécanismes d'adhésion. Par exemple, Zhao *et al.* [2005] ont découvert que le ver marin *Phragmatopoma californica*, appelé « ver château de sable » (sandcastle worm), est capable de sécréter trois protéines fortement chargées dont la coacervation complexe permet d'agglomérer des grains de sable et des fragments de coquillages pour fabriquer son habitat. Cette substance adhésive ne se dissout pas dans l'eau et se solidifie rapidement. Winslow *et al.* [2010] se sont inspirés de cette méthode pour créer une colle biodégradable et non toxique capable de recoller les fragments d'os *in vivo*.

Comme nous l'avons décrit dans le Chapitre 1 (partie 1.3.3.3), la coacervation complexe est utilisée pour stabiliser des émulsions directes grâce à la formation de coacervat autour de gouttes d'huiles. Le procédé, décrit dans la Figure 1.12, est une combinaison entre une émulsification « top-

down » et une coacervation complexe « bottom-up ». Il en résulte une émulsion triphasique constituée des gouttes d'huile protégées par le coacervat, des agrégats de coacervat non adsorbées sur les gouttes d'huile et de la phase continue aqueuse pauvre en polyélectrolytes (phase diluée de la coacervation complexe). Le recouvrement des gouttes d'huile par le coacervat peut en principe se faire de deux manières : soit la phase riche en polyélectrolyte s'étale à l'interface eau-huile et forme un film primaire puis son épaisseur croît avec l'addition d'agrégats de coacervat ; soit des agrégats individuels de coacervat mouillent le cœur huileux sans s'étaler spontanément et l'écorce se forme par l'adsorption de nombreux agrégats de coacervat jusqu'à l'obtention d'une écorce dense. Dardelle *et al.* [2014] ont réalisé des mesures d'angle de contact pour des systèmes triphasiques coacervat-huile-eau et ont montré qu'il n'y a pas d'étalement du coacervat à l'interface, la formation de l'écorce est régie par l'adsorption de gouttes de coacervat à l'interface eau-huile.

La structure cœur-écorce des matériaux obtenus leur confère plutôt le statut de microcapsules que d'émulsions, ce procédé peut être employé pour l'encapsulation de composés hydrophobes. Le coacervat étant sensible à la force ionique ou au pH du système, il est également possible de contrôler la libération des composés encapsulés en modifiant l'environnement des microcapsules [Turgeon *et al.*, 2007].

Dans le chapitre précédent, nous avons donné des exemples de systèmes utilisés pour la stabilisation de gouttes d'huile grâce à la coacervation complexe. Nous avons notamment évoqué des cas où l'utilisation de tensioactifs ou de composés amphiphiles permet d'augmenter l'adsorption de coacervat à l'interface, et donc d'optimiser le taux d'encapsulation. En particulier, l'étude de Rong *et al.* [2004] utilisait un polyélectrolyte aux propriétés tensioactives pour réaliser la coacervation complexe directement au niveau de l'interface (Figure 1.13).

Nous allons à présent considérer le cas où la réaction de complexation entre les polyélectrolytes a véritablement lieu à l'interface eau-huile, c'est-à-dire lorsqu'ils sont dans des phases immiscibles distinctes et s'assemblent lorsque ces phases sont mises en contact.

2.3. Complexation au niveau d'une interface eau-huile

Pour que la complexation ait lieu au niveau d'une interface eau-huile, il est nécessaire que l'un des polyélectrolytes soit dans l'eau et l'autre dans l'huile. Le polymère soluble dans l'huile doit donc posséder des groupements ionisables et les interactions électrostatiques ont lieu exclusivement à travers l'interface eau-huile. Les huiles sont généralement des milieux apolaires et les groupements ionisables des polyélectrolytes dissous dans des huiles ne se trouvent pas à l'état ionisé. La présence de ces groupements confère néanmoins une polarité aux macromolécules, et ainsi un caractère amphiphile.

En théorie, l'assemblage des polyélectrolytes se fait grâce aux interactions électrostatiques entre les groupements ionisés. La diffusion des macromolécules dans l'huile vers l'interface conduit à leur adsorption et à l'ionisation des groupements si le pH de la solution aqueuse le permet. La

complexation a alors lieu entre ce type de macromolécule et un second polyélectrolyte présent dans l'eau possédant des groupements de charges opposées. Cet assemblage spontané s'accompagne de la libération des contre-ions dans la solution aqueuse. La réaction des polyélectrolytes à l'interface est donc une complexation interfaciale. Le complexe formé constitue une phase solide à l'interface : il s'agit d'une membrane séparant les deux phases. Ce mécanisme se distingue d'une coacervation complexe car la réaction ne s'accompagne pas d'une séparation de phases. En effet, les polyélectrolytes présents dans leurs phases respectives n'ayant pas accès à l'interface (lorsqu'elle est saturée par les molécules adsorbées et complexées) n'ont pas la possibilité de se complexer eux-mêmes et restent à l'état dispersé.

La formation de la membrane résultant de la complexation interfaciale de deux polyélectrolytes peut ainsi conduire à la stabilisation d'émulsions : lorsque la membrane est formée à l'interface des gouttes, elle constitue un film solide qui va s'opposer à la coalescence. Les méthodes de stabilisation d'émulsions par une membrane de coacervat décrites précédemment, notamment les travaux d'Ogawa et al. [2004], nécessitent plusieurs étapes de fabrication : tout d'abord la formation d'une émulsion primaire, suivie de la réaction de coacervation complexe. Or, la réaction de complexation interfaciale a l'avantage de pouvoir conduire à la stabilisation d'émulsions en une seule étape : lorsque les interfaces entre les phases sont créées au moment de l'émulsification, elles sont immédiatement protégées (sous réserve que les conditions du système permettent la complexation).

Il existe des études concernant la présence de complexes de polyélectrolytes au niveau de différents types d'interfaces. Dans le cas d'une interface solide-eau, le phénomène correspond à la méthode de construction LBL décrite dans le Chapitre 1 [Decher, 1997]. Le cas de l'adsorption de complexes à l'interface air-eau a été étudié, notamment dans le cas de complexes polyélectrolyte-tensioactif pour former un gel interfacial [Monteux *et al.*, 2004(b)]. Le phénomène de complexation interfaciale de polyélectrolytes à proprement parler a également fait l'objets d'études, mais pour une interface eau-eau : deux solutions aqueuses de polyélectrolytes différents sont mises en contact et la formation de complexes peut par exemple conduire à l'obtention de fibres [Wan *et al.*, 2004]. Lorsque ce travail de thèse a débuté, il n'existait aucune étude antérieure dans la littérature qui considère ce type de complexation au niveau d'une interface eau-huile.

En 2013, les travaux de Monteillet *et al.* sont les premiers à décrire l'assemblage de polyélectrolytes à travers une interface eau-huile. Les auteurs ont utilisé un poly-anion soluble dans l'huile dont l'état de charge dépend du pH, avec un polyélectrolyte cationique chargé de manière permanente dissous dans la phase aqueuse. Ils ont notamment étudié l'effet de la présence de la membrane formée par les polyélectrolytes sur la tension interfaciale du système : alors que la tension interfaciale pour le système eau-huile étudié est de 31 $mN.m^{-1}$ sans polymères, elle diminue à 7 $mN.m^{-1}$ lorsque les polyélectrolytes sont présents dans leurs phases respectives. Cela indique qu'il y a bien une forte co-adsorption des macro-ions : les interactions électrostatiques provoquent leur accumulation et leur complexation à l'interface. L'ajout de sel dans la solution aqueuse conduit à une augmentation de la tension interfaciale, prouvant que les interactions entre les polyélectrolytes sont bien de nature électrostatique. Par ailleurs, il est possible de modifier l'état de charge du poly-anion présent dans l'huile par une variation du pH. Lorsque le poly-anion n'est pas à l'état chargé, la tension interfaciale

revient à la valeur correspondant au système eau-huile sans macromolécules, ce qui indique que la complexation interfaciale est supprimée. Les auteurs ont étudié la cinétique de formation de la membrane d'après les mesures de tensiométrie, et distinguent deux régimes : tout d'abord, les polyélectrolytes diffusent rapidement vers l'interface et s'assemblent, puis au cours du temps de plus en plus de macromolécules s'intègrent pour former comme une peau à l'interface eau-huile. Ils supposent donc que les polyélectrolytes s'interpénètrent pour former une couche dont la composition correspond à celle d'un coacervat. Monteillet *et al.* ont également préparé des émulsions grâce à ce système. L'utilisation de polyélectrolytes fluorescents a permis de révéler qu'ils étaient bien localisés majopritairement à l'interface eau-huile. La présence de la membrane permet de stabiliser les gouttes d'émulsion, notamment vis-à-vis de la coalescence, pendant plusieurs semaines. Les auteurs émettent l'hypothèse que la déstabilisation constatée des gouttes est due au mûrissement d'Ostwald et non pas à la coalescence. Les émulsions préparées sont sensibles au pH : il est possible de les détruire en acidifiant le système qui va démixer. Ce mécanisme est réversible car en augmentant le pH et en mélangeant les phases, l'émulsion se reforme. Enfin, il est apparu que le sens de l'émulsion formée par la complexation interfaciale de ces polyélectrolytes ne dépendait que du ratio entre les phases aqueuses et huileuses : les auteurs ont pu fabriquer des émulsions O/W aussi bien que des émulsions W/O. La règle de Bancroft ne s'applique pas à ce type de système car les polymères sont chacun solubles dans l'une des phases et la membrane forme elle-même une phase à part entière qui ne semble pas avoir d'affinité préférentielle pour l'eau ou pour l'huile.

En 2014, Kaufman *et al.* ont proposé une méthode de fabrication de microcapsules dont l'écorce est constituée de polyélectrolytes complexés à une interface eau-huile. Cette méthode est réalisée grâce à un outil microfluidique : la technique de « flow-focusing » conduit à l'obtention de microcapsules calibrées. La phase aqueuse est une solution de polyélectrolyte cationique et la phase organique est constituée de toluène dans lequel est dissous un copolymère avec des groupements anioniques ; la réaction de complexation a lieu à l'interface. L'émulsification et la complexation ont lieu simultanément lors de la fabrication des gouttes, cette technique permet donc de produire des microcapsules en une seule étape. Elles sont constituées d'un cœur aqueux et d'une écorce de polyélectrolytes complexés, dans une phase continue organique. Le dispositif et le procédé de formation de l'écorce sont schématisés dans la Figure 2.5.

L'épaisseur de l'écorce, mesurée par microscopie confocale, est de l'ordre de 1 à 2 µm. Pour un système de construction LBL sur un substrat solide, chaque monocouche de polyélectrolyte mesure environ 2 nm [Schonhoff, 2003], donc ici la membrane correspond à plusieurs couches moléculaires de complexes de polyélectrolytes. Cela rejoint les observations de Monteillet *et al.* [2013], l'écorce correspond également à une structure au sein de laquelle de nombreuses chaînes polymères sont interpénétrées et forment une phase similaire à un coacervat. Les auteurs ont également constaté que l'épaisseur de cette membrane n'est pas sensible aux variations de la concentration en polyélectrolytes ni du pH. Par contre, ils ont observé que, en présence de sel et quelle que soit sa concentration, l'épaisseur de la membrane est réduite. Ce résultat s'explique par le fait que la présence d'ions induit une compactions des chaînes par écrantage des répulsions électrostatiques intra et intermoléculaires (pour des polyélectrolytes portant plusieurs charges de même signe, les chaînes peuvent se rapprocher davantage).

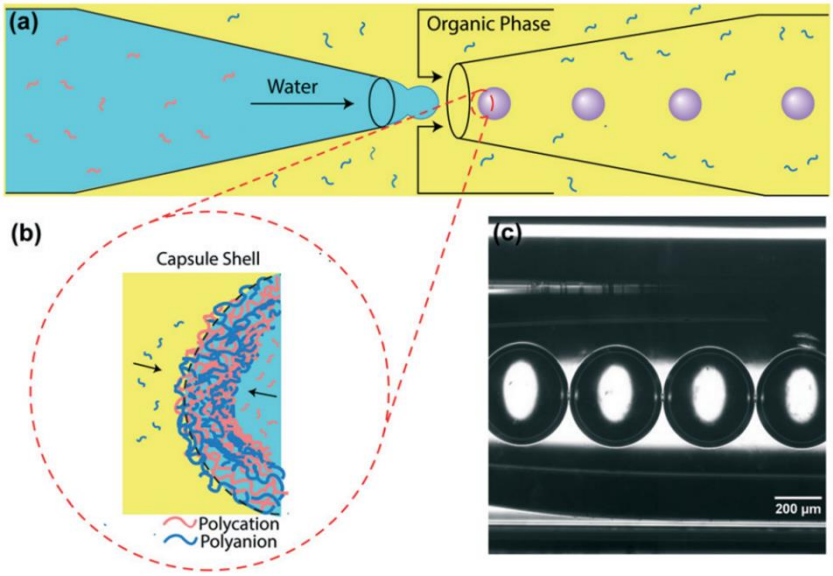


Figure 2.5 — Production de microcapsules avec une écorce de polyélectrolytes complexés à l'interface eau-huile. *D'après Kaufman et al. [2014].*
a) Schéma du dispositif microfluidique : la phase interne est l'eau contenant le poly-cation et la phase externe est le toluène contenant le poly-anion ;
b) Schéma de l'écorce : les interactions électrostatiques conduisent à la formation d'une membrane au niveau de l'interface eau-huile ;
c) Clichés optiques des capsules dans le tube collecteur.

Les deux études présentées ici utilisent une méthode de complexation de polyélectrolytes à une interface eau-huile pour stabiliser des émulsions. C'est cette même stratégie de stabilisation qui est employée pour la fabrication de notre émulsion millimétrique. Les propriétés de la membrane varient d'un système à un autre et dépendent de nombreux paramètres : nature et concentration des polyélectrolytes, conditions physico-chimiques de pH et de force ionique.

Nous présentons maintenant notre système d'étude.

2.4. Matériaux utilisés pour réaliser la complexation interfaciale

2.4.1. Système de phases

Afin de réaliser la complexation interfaciale, nous utilisons deux polyélectrolytes, l'un dans l'eau et l'autre dans une huile. Nous présentons de manière générale les polyélectrolytes utilisés dans notre système de phases, nous détaillerons par la suite leurs caractéristiques.

Les concentrations sont généralement indiquées en pourcentage massique (weight/weight percent, noté **% w/w**). Les produits utilisés sont de grade cosmétique et possèdent une dénomination **INCI**, c'est-à-dire correspondant à la nomenclature internationale des ingrédients cosmétiques (noms apparaissant sur l'emballage de tout produit cosmétique pour indiquer la liste complète de ses ingrédients par ordre décroissant de leur quantité). Les produits ne sont donc pas de grade analytique et ne correspondent pas à un système modèle idéal.

L'huile utilisée est l'isononyl isononanoate (noté **ININ**), un ester d'acides gras, qui se présente sous la forme d'un liquide transparent à température ambiante. Son nom complet est le 3,5,5-trimethylhexyl 3,5,5-trimethylhexanoate. C'est un composé synthétique communément utilisé en cosmétique de par ses propriétés antistatique et émolliente (assouplit et adoucit la peau). Il est fourni par la société SEPPIC et son nom commercial est « LANOL 99 ». Sa viscosité est de 6 mPa.s et sa densité est d'environ 0,86 à 20°C. Il possède une compatibilité avec les huiles silicones, aussi appelées diméthicones ou polydiméthylsiloxanes (PDMS). La structure chimique de l'ININ est représentée dans la Figure 2.6, ainsi que la formule générique du PDMS :

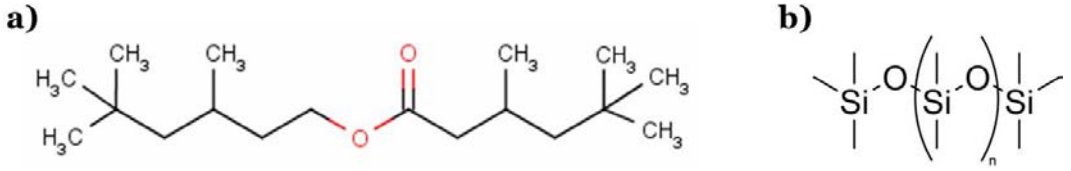


Figure 2.6 — a) Structure chimique de l'isononyl isononanoate ;
b) Formule générique du polydiméthylsiloxane.

Le polyélectrolyte soluble dans cette huile utilisé est une silicone diamino-modifiée, l'amodiméthicone. Cela signifie qu'il s'agit d'une diméthicone pour laquelle une certaine proportion des groupements méthyles sont substitués par des groupements possédant des fonctions amines primaires (—NH2) et secondaires (—NH). Elle se présente sous la forme d'un liquide transparent à température ambiante. Elle est fournie par la société Shin-Etsu et son nom commercial est « KF 8004 ». Ce composé est miscible dans l'ININ, les mélanges sont préparés en pesant successivement l'amodiméthicone et l'ININ. Ils contiennent en général entre 0,005 et 0,5 % en masse d'amodiméthicone (0,5 g pour préparer 100 g de mélange : 0,5 % w/w).

La phase aqueuse est une solution d'un polyacide acrylique réticulé, le carbomer. Il se présente sous la forme d'une poudre blanche. Il est fourni par la société Evonik et son nom commercial est « Tego Carbomer 340 FD ». Une solution est préparée en pesant la quantité souhaitée de carbomer et en la dissolvant dans de l'eau ultra-pure (MilliQ) sous agitation magnétique pendant au minimum 15 heures (une nuit). Les solutions utilisées contiennent entre 0,005 et 0,5 % en masse de carbomer (5 g de produit pour préparer 1 kg de solution, soit environ 1 L : 0,5 % w/w). La phase aqueuse utilisée pour la formation de la membrane contient uniquement le carbomer et l'eau. Sauf indication contraire, il n'y a pas de sel ajouté.

2.4.2. L'amodiméthicone, une silicone diamino-modifiée

L'amodiméthicone utilisée est une silicone modifiée, avec des groupes organiques attachés à certains des atomes de silicium. Ces groupes organiques possèdent notamment une amine primaire à leur extrémité. La structure de cette macromolécule est représentée dans la Figure 2.7 :

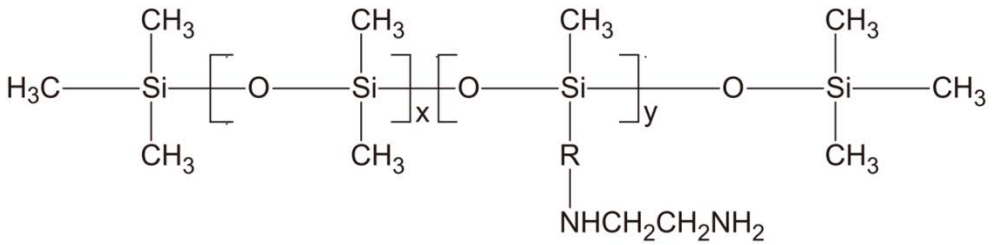


Figure 2.7 — Structure de la molécule d'amodiméthicone. *D'après la fiche de données techniques fournie par Shin-Etsu.*

Pure, cette matière a une densité de 0,98 et un indice de réfraction de 1,408. Le fournisseur n'a pas indiqué la nature du groupement organique R entre l'atome de silicium et la première amine portée sur la partie pendante. L'amodiméthicone est identifiée dans la dénomination INCI et est associée au nom « (((3-((2-aminoethyl)amino)**propyl**)-dimethoxysilyl)oxy)-terminated », indiquant que ce groupement R serait un propyle). Shin-Etsu ne nous a pas non plus communiqué d'informations concernant le nombre total d'unités monomères ni la proportion de monomères substitués (nombres x et y de la Figure 2.7). Cette substitution a pour conséquence que la macromolécule possède des groupements ionisables, ce qui en fait donc un polyélectrolyte. En effet, la terminaison $—NH_2$ a la capacité de se protoner en $—NH_3^+$. La présence des groupes organiques avec ces amines confère également un caractère polaire, et donc amphiphile au polymère.

Ce composé est insoluble dans l'eau mais miscible dans les huiles silicones, ainsi que dans l'ININ. Les documents du fournisseur n'indiquent pas la taille de la molécule lorsqu'elle est solvatée dans des conditions de bon solvant. Cette caractéristique dépend notamment de la longueur de la chaîne polymère et de sa conformation dans le solvant. La viscosité de l'amodiméthicone pure est d'environ 820 mPa.s, d'après le certificat d'analyse fourni par Shin-Etsu. Si nous considérons un PDMS non modifié ayant une viscosité équivalente, sa masse molaire est de l'ordre de 2.10^4 $g.mol^{-1}$ [Kataoka *et al.*, 1966]. Nous avons réalisé une mesure de la distribution de la taille de l'amodiméthicone lorsqu'elle est dissoute dans de l'ININ. La mesure est opérée à l'aide d'un appareil de diffusion dynamique de la lumière (Malvern ZetaSizer Nano ZS). La courbe de distribution obtenue, correspondant à la moyenne sur trois mesures, est représentée dans la Figure 2.8 :

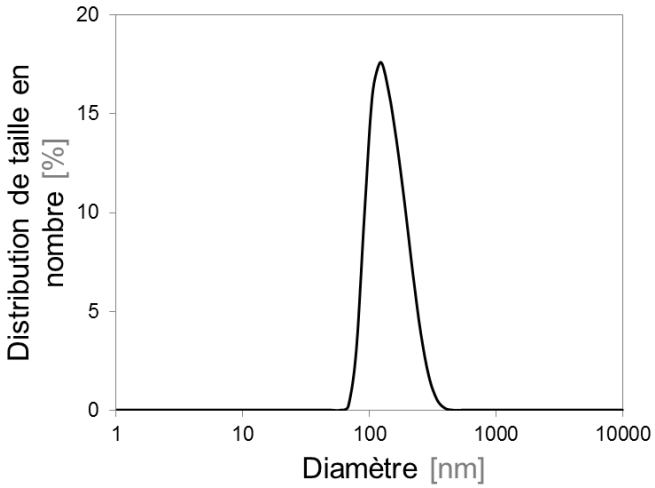


Figure 2.8 — Courbe de distribution de taille en nombre de l'amodiméthicone dans l'ININ.

La distribution de taille est monodisperse (l'indice de polydispersité moyen est de 0,18). Le diamètre moyen est de 154,3 ± 1,4 nm (moyenne sur trois mesures).

Nous avons réalisé des mesures de viscosité pour un mélange d'amodiméthicone à 0,5 % w/w dans l'ININ. Ces mesures sont réalisées à l'aide d'un rhéomètre de type Couette (Lamy Rheology, Low Shear 400) avec une géométrie cône-cône (LS11) appliquant différents taux de cisaillement (entre 1 et 100 s^{-1}) par rotation de la partie externe de la géométrie. Le système est thermostaté à 25°C.

Les résultats sont présentés dans la Figure 2.9 :

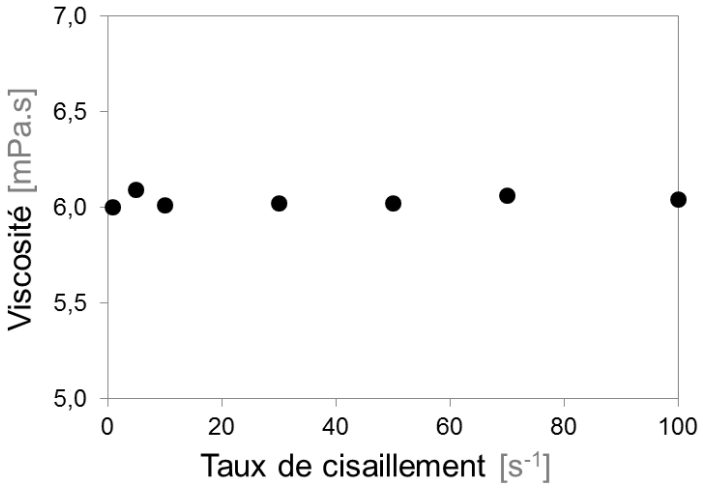


Figure 2.9 — Mesure de la viscosité d'un mélange à 0,5 % w/w d'amodiméthicone dans l'ININ.

Pour la gamme de taux de cisaillement explorée, la viscosité du mélange ne dépend pas du cisaillement appliqué. Le fluide a un comportement newtonien. La viscosité correspond à celle de l'ININ pur (6 mPa.s).

2.4.3. Le carbomer, un polyacide acrylique réticulé

Le carbomer utilisé est un polyacide acrylique (**PAA**), aussi appelé polymère carboxyvinylique, hautement réticulé avec du pentaerythritol allyl ether. Les structures de ces composés sont représentées dans la Figure 2.10 :

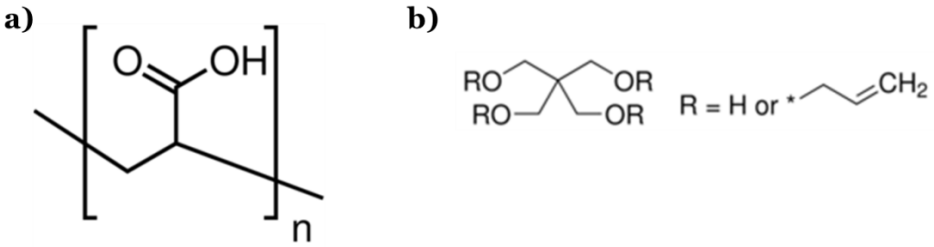


Figure 2.10 —**a)** Structure chimique du polyacide acrylique ;
b) Structure chimique de la molécule du pentaerythritol allyl ether. Si au moins deux des groupements R portent une double liaison, ils pourront réagir pour former des ponts de réticulation entre les chaînes de polyacides.

Pur, le Tego Carbomer 340 FD a une densité de 1,4. Le fait qu'il soit hautement réticulé a pour conséquence que sa masse molaire est de l'ordre de 10^6 - 10^7 g.mol^{-1}. Les particules de polymères se présentent sous la forme de microgels. Il est possible de les disperser en solution aqueuse, où ils vont partiellement s'hydrater et un peu gonfler, mais ils ne sont pas solubles et le mélange obtenu a un aspect trouble dès 0,1 % w/w et au-delà de cette concentration. Evonik nous a fourni une mesure de la distribution de la taille de particules pour le Carbomer Tego 340 FD dans l'eau, celle-ci est présentée dans la Figure 2.11 :

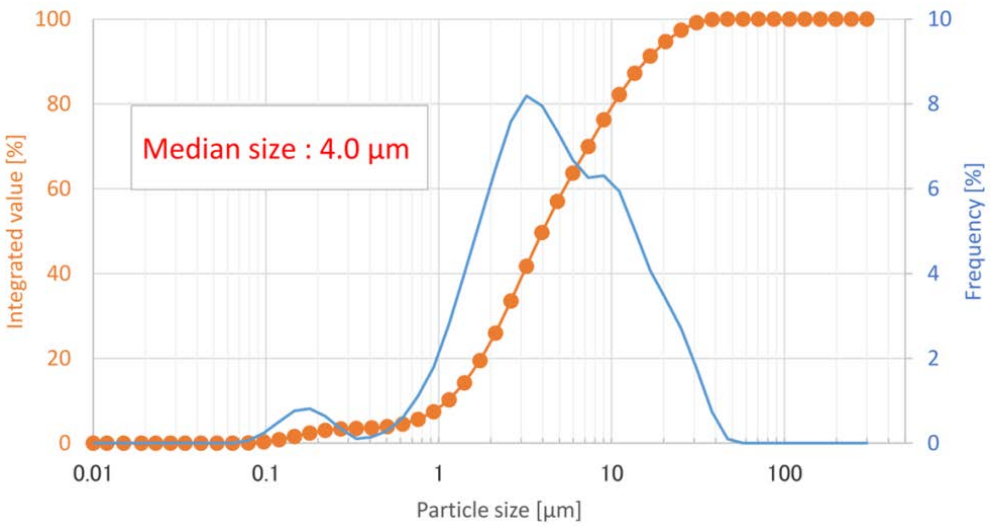


Figure 2.11 —Distribution de la taille de particules du TEGO Carbomer 340 FD, *fournie par Evonik*.

Les microgels de carbomer présentent une importante polydispersité, le diamètre médian est de 4 µm.

Le carbomer est un polyélectrolyte : les groupements acides carboxyliques —COOH présents le long des chaînes carbonées peuvent être déprotonés en solution et donc être sous la forme dissociée —COO $^-$. En solution, les deux formes coexistent ; le degré d'ionisation dépend du pH de la solution. L'augmentation de la force ionique dans une solution de polyélectrolyte conduit généralement à un écrantage des charges et à une diminution de la taille des particules : les chaînes peuvent se rapprocher davantage.

En l'absence de sel et de composé tampon, le pH des solutions de carbomer est uniquement dû à la quantité d'acide dans la solution. Le pH de solutions à différentes concentrations de carbomer a été mesuré à l'aide d'un pHmètre (Horiba D22) et les résultats sont reportés dans la Figure 2.12. Plus la concentration en carbomer dans l'eau augmente et plus le pH de la solution diminue. Pour une solution à 0,5 % w/w de carbomer, le pH mesuré est de 3,1. Nous observons également que plus la concentration augmente et plus la solution est turbide et visqueuse.

Nous avons mesuré la viscosité d'une solution aqueuse de carbomer à 0,5 % w/w en faisant varier le gradient de cisaillement. Comme montré dans la Figure 2.13, la viscosité diminue lorsque le gradient de cisaillement augmente : la solution de carbomer présente un caractère rhéofluidifiant.

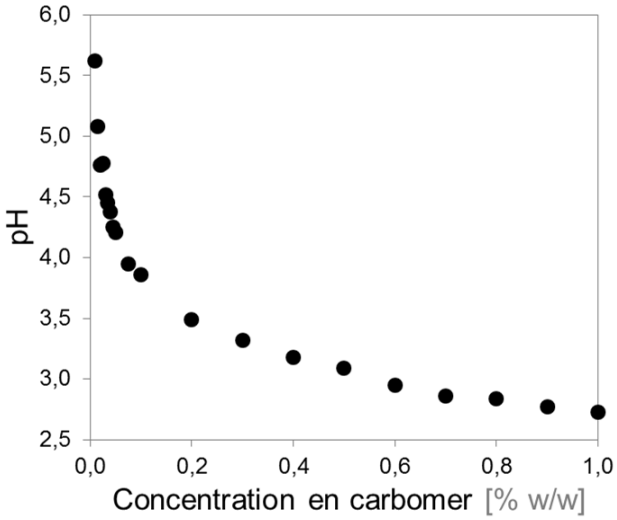


Figure 2.12 —Evolution du pH de la solution selon la concentration en carbomer dans l'eau.

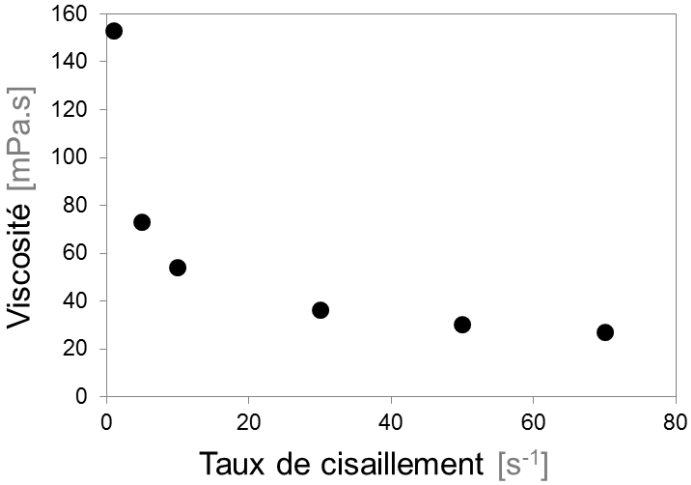


Figure 2.13 —Mesure de la viscosité d'une solution de carbomer à 0,5 % w/w dans l'eau.

Les microgels de PAA réticulé ont la capacité de gonfler en solution lorsqu'ils sont neutralisés par une base. En effet, l'ajout de composé basique conduit à une augmentation du degré d'ionisation des chaînes et à un gonflement des microgels par répulsion électrostatique [Rodriguez *et al.*, 1994 ; Borrega *et al.*, 1999]. Cela entraîne la formation d'un réseau gélifié et augmente la viscosité du système. Une solution initialement trouble devient transparente. La nature de la base utilisée est très variable, il peut s'agir par exemple d'hydroxyde de sodium (**NaOH**) [Rodriguez *et al.*, 1994 ; Borrega *et al.*, 1999 ; Gutowski *et al.*, 2012] ou bien de triéthanolamine (**TEA**) [Islam *et al.*, 2004]. De par cette capacité de gonflement, le carbomer est couramment utilisé dans le domaine de la cosmétique pour contrôler la viscosité du système, ou bien comme stabilisant d'émulsions pour des formulations très visqueuses.

2.4.4. Formation de la membrane par complexation interfaciale des polyélectrolytes

Ces deux polyélectrolytes vont s'assembler à l'interface eau-huile pour former la membrane par complexation interfaciale.

L'amodiméthicone diffuse vers l'interface et les groupements amines primaires terminaux s'ionisent pour interagir avec les carboxylates portés par le carbomer et se complexer : la membrane est formée. Ce mécanisme est représenté dans la Figure 2.14 :

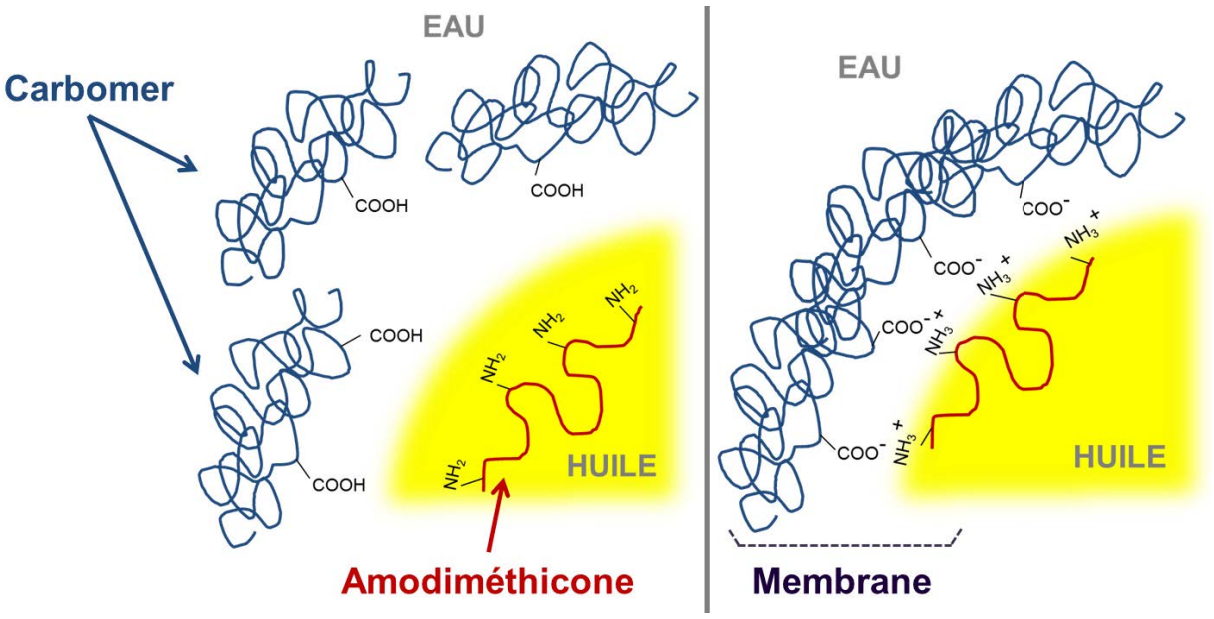


Figure 2.14 —Représentation schématique de l'assemblage du carbomer et de l'amodiméthicone par interactions électrostatiques au niveau de l'interface eau-huile : réaction de complexation interfaciale.

Si les concentrations des polyélectrolytes dans les phases sont faibles, la réaction de complexation interfaciale va être limitée par le temps de diffusion des espèces vers l'interface. Si leurs concentrations sont suffisamment élevées, la réaction est immédiate lors de la mise en contact des phases.

Pour illustrer ce phénomène, nous plaçons successivement dans un bécher des volumes de phases aqueuse et organique contenant les polyélectrolytes, chacun concentré à 0,5 % w/w dans son solvant. L'ININ est moins dense que l'eau donc selon l'ordre d'introduction des phases le système n'aura pas la même configuration. Si la solution aqueuse est versée en premier, l'ajout de la phase organique va conduire à l'obtention d'un film horizontal à l'interface eau-huile. Si la phase aqueuse est ajoutée goutte à goutte dans la phase organique, les gouttes formées tombent au fond du bécher et ne coalescent pas en raison de la présence de la membrane.

La Figure 2.15 illustre cette expérience. Dans les deux cas, nous pouvons observer la formation d'un film solide à l'interface, une membrane qui fige le système si aucune autre perturbation n'est appliquée ensuite.

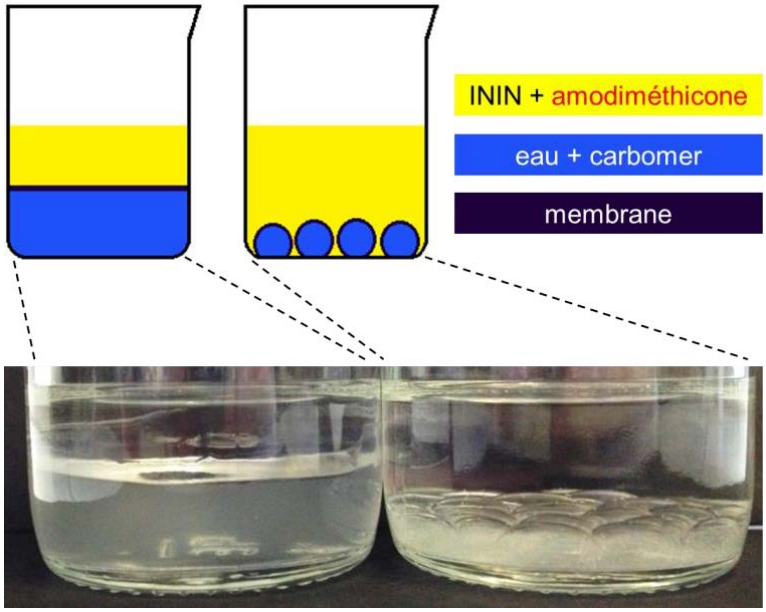


Figure 2.15 —Formation de la membrane à l'interface eau-huile lorsque les liquides sont mis en contact sans agitation.

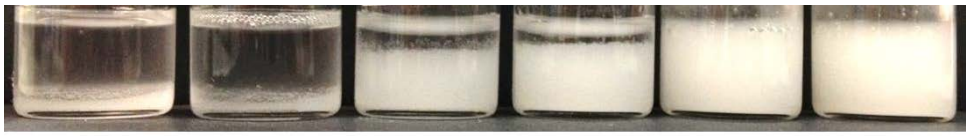
Si un mélange des deux phases est émulsifié mécaniquement, il est possible de former une émulsion. La taille des gouttes obtenues va dépendre de l'énergie appliquée au système pour créer les interfaces. La réaction de complexation interfaciale conduit à la stabilisation des gouttes ainsi produites vis-à-vis de la coalescence. Si le système est mélangé à l'aide d'un émulsifieur de type Couette (Figure 1.4), il est *a priori* possible d'obtenir une émulsion monodisperse. D'après l'étude de Monteillet *et al.* [2013] avec un système analogue, le sens de l'émulsion (O/W ou W/O) ne dépend que des ratios des phases aqueuse et organique.

Nous avons fabriqué des émulsions grossières avec différentes proportions volumiques des phases contenant les polyélectrolytes. Nous notons **O** la phase organique et **W** la phase aqueuse, pour chacune la concentration en polyélectrolyte est de 0,5 % w/w. Les phases sont successivement versées dans un flacon en verre. Pour chaque composition, nous préparons deux échantillons, en faisant varier l'ordre d'introduction des phases : d'abord O puis W, et inversement. Les échantillons sont ensuite homogénéisés à l'aide d'un mélangeur vortex (Fisherbrand L46) pendant 30 secondes. Les émulsions ainsi obtenues sont laissées quelques minutes au repos puis leur sens est déterminé : une goutte d'émulsion est placée sur une lame de verre, puis une goutte d'eau ultra-pure est placée à côté et amenée à son contact. Si la phase continue de l'émulsion est aqueuse, alors les gouttes se mélangent et l'émulsion est directe (O/W) ; au contraire, si une interface se forme entre les gouttes, alors l'émulsion est inverse (W/O).

Les conditions de préparation des échantillons et leur sens sont présentés dans le Tableau 2.1 ; la Figure 2.16 est un cliché des échantillons pris avant de réaliser le test de la goutte, quelques minutes après l'homogénéisation :

Tableau 2.1 — Préparation d'émulsions grossières stabilisées avec une membrane de complexe à l'interface eau-huile. Description des conditions et détermination du sens.

Echantillon	Fraction volumique en O	Fraction volumique en W	Ordre d'introduction des phases	Sens de l'émulsion
(1)	0,9	0,1	O puis W	**W/O**
(2)	0,9	0,1	W puis O	**W/O**
(3)	0,5	0,5	O puis W	**W/O**
(4)	0,5	0,5	W puis O	**W/O**
(5)	0,1	0,9	O puis W	**O/W**
(6)	0,1	0,9	W puis O	**O/W**



(1) **(2)** **(3)** **(4)** **(5)** **(6)**

Figure 2.16 —Cliché des échantillons obtenus dans les conditions décrites dans le Tableau 2.1.

Il apparaît que l'ordre d'introduction des phases n'a pas d'influence sur le sens de l'émulsion finale. Pour les échantillons présentant des proportions volumiques très différentes en phases (9 pour 1), la phase continue est celle ayant la fraction volumique la plus élevée. Dans les échantillons **(1)** et **(2)**, les gouttes de phase aqueuse sédimentent très rapidement au fond du flacon. Dans les échantillons **(5)** et **(6)**, les gouttes de phase organique sont bien dispersées et confèrent un aspect laiteux à l'émulsion directe. Pour un système contenant autant de phase aqueuse que de phase organique, l'émulsion est inverse et les gouttes sédimentent (échantillons **(3)** et **(4)**).

La formation de la membrane par l'association de ces deux polyélectrolytes à l'interface eau-huile va maintenant être examinée par des méthodes de tensiométrie, statique et dynamique. L'effet sur la tension interfaciale est mesuré à l'aide de la méthode de la goutte pendante. Une étude en rhéologie interfaciale dilatationnelle est également réalisée.

2.5. Etude statique de l'adsorption et de la complexation des polyélectrolytes à l'interface : effet sur la tension interfaciale du système

La réaction de complexation ayant lieu à l'interface eau-huile, nous utilisons une technique expérimentale permettant d'étudier les phénomènes interfaciaux. Il s'agit de la méthode de la goutte pendante, réalisée à l'aide d'un tensiomètre. Cela nous permet d'examiner les conséquences de

l'adsorption des polyélectrolytes à l'interface eau-huile et de leur complexation sur la tension interfaciale du système.

Nous considérons successivement différentes situations. Dans un premier temps, nous étudions l'activité des polyélectrolytes à l'interface eau-huile lorsqu'un seul des deux est présent dans le système. Dans un second temps, nous examinons l'évolution de la tension interfaciale lorsque les deux polyélectrolytes sont présents et qu'ils se complexent. Deux cas sont étudiés : le cas pour lequel la concentration en carbomer dans l'eau est faible (0,005 % w/w), puis le cas où elle est beaucoup plus élevée (0,5 % w/w).

2.5.1. Qu'est-ce que la tension interfaciale ?

Nous l'avons évoqué dans le Chapitre 1, la tension interfaciale, aussi nommée tension superficielle, ou encore tension de surface lorsque l'une des phases présentes est un gaz, permet de quantifier l'énergie due à l'existence d'une aire d'interface entre deux phases non miscibles.

Elle est souvent définie en considérant un liquide pur dans l'air, soit séparé de l'air par une surface (en supposant que le liquide est en équilibre avec sa vapeur). Dans le liquide, les molécules entre elles interagissent et chacune est soumise aux mêmes forces attractives dans toutes les directions [Becher, 2001]. A la surface, elles ne subissent plus les mêmes interactions car elles ne sont plus complètement entourées par d'autres molécules. Pour qu'une molécule soit déplacée du liquide vers la surface, il est nécessaire d'apporter de l'énergie : la tension superficielle γ caractérise la variation d'énergie libre **F** associée à une variation de l'aire A entre les deux phases [Cabane *et al.*, 2007]. A température, volume et nombre de molécules constants, elle s'exprime ainsi :

$$\gamma = \left(\frac{\partial F}{\partial A}\right)$$

Il s'agit donc d'une énergie par unité de surface, son unité dans le système international est le $J.m^{-2}$. La tension de surface est également définie d'un point de vue physique comme étant la force à fournir pour étendre l'aire d'un film liquide sur une longueur donnée (en supposant que sa largeur reste constante) [Becher, 2001]. Ainsi, la tension superficielle s'exprime également en $N.m^{-1}$. Les deux unités sont équivalentes. L'ordre de grandeur de la tension de surface des liquides courants à température ambiante est de quelques dizaines de $mN.m^{-1}$, par exemple la tension de surface de l'eau à 20°C est de 72,8 $mN.m^{-1}$.

Lorsque les phases immiscibles sont deux liquides, le système est analogue mais le déséquilibre des interactions subi par les molécules provient de la différence de la nature de ces interactions au sein des deux liquides respectifs. Il existe également des interactions entre les liquides au niveau de l'interface. L'ordre de grandeur de la tension interfaciale eau-huile est d'environ 50 $mN.m^{-1}$ [De Gennes *et al.*, 2002].

D'un point de vue phénoménologique, cette tension se manifeste par la forme que l'interface adopte. L'aire de contact entre deux phases immiscibles est minimisée. Par exemple, en l'absence de force extérieure, une quantité donnée de liquide va prendre la forme sphérique, car il s'agit de la géométrie avec le plus petit ratio entre la surface et le volume [Norde 2011].

L'ajout de composés amphiphiles dans un liquide va permettre d'abaisser la tension superficielle par l'adsorption des molécules à l'interface liquide-air ou eau-huile (agents de surface présentés dans le Chapitre 1).

Pour un système contenant des molécules amphiphiles, la tension interfaciale n'atteint pas sa valeur d'équilibre instantanément [Eastoe *et al.*, 2000]. Lorsqu'une interface entre deux phases est formée, ces molécules doivent tout d'abord migrer du volume vers l'interface : c'est le phénomène de diffusion. Pour des particules sphériques de rayon R diffusant dans un liquide de viscosité η aux faibles Re, le coefficient de diffusion D est défini d'après l'équation de Stokes-Einstein :

$$D = \frac{k_B T}{6\pi\eta R}$$

Plus les particules sont petites et plus leur diffusion au sein d'un liquide est rapide. La diffusion de polymères sera donc plus lente que celle de petites molécules tensioactives. Lorsque les molécules amphiphiles atteignent l'interface, elles peuvent alors s'adsorber. Du fait de l'adsorption, il y a une surconcentration en molécules amphiphiles au niveau de l'interface par rapport à leur concentration dans le volume. Cette grandeur d'excès est la concentration surfacique, notée Γ.

La valeur de la tension interfaciale initiale (interface venant juste d'être formée) est très proche de celle du système sans molécules amphiphiles. Au fur et à mesure que des molécules atteignent l'interface et s'adsorbent, sa valeur va décroître dans le temps jusqu'à atteindre un équilibre qui correspond à l'interface saturée en molécules. L'évolution de la tension interfaciale d'un système dépend de deux mécanismes : la diffusion des molécules amphiphiles vers l'interface et leur adsorption, autrement dit leur transfert du volume à l'interface. Le mécanisme de diffusion dépend de la concentration en molécules amphiphiles dans le volume : plus le système est concentré et plus la diminution de la tension interfaciale est importante. Le mécanisme de transfert des molécules à l'interface dépend de nombreux paramètres : la configuration des molécules (elle n'est pas la même dans le volume et à l'interface, les molécules doivent donc se réarranger pour pouvoir s'adsorber), l'état de l'interface (libre ou déjà peuplé de molécules amphiphiles), la température du système, l'état de charge des molécules et la présence éventuelle d'un électrolyte [Eastoe *et al.*, 2000].

Si l'interface vient juste d'être formée, l'adsorption est uniquement limitée par la diffusion : l'interface n'est pas encore recouverte et les molécules qui l'atteignent peuvent s'adsorber. La cinétique d'adsorption diminue au fur et à mesure que l'interface est recouverte. Dans cette hypothèse, l'équation de Ward et Tordai [1946] permet d'estimer le temps nécessaire de recouvrement de l'interface. Dans la limite d'une faible concentration C en molécules tensioactives dans le volume, cette équation donne le taux initial d'adsorption :

$$\Gamma(t) = 2C\sqrt{\frac{Dt}{\pi}} \quad \text{soit} \quad t \propto \frac{1}{D}\left(\frac{\Gamma}{C}\right)^2$$

Si la quantité de molécules amphiphiles disponibles est suffisante pour saturer l'interface, alors la tension interfaciale atteint sa valeur d'équilibre et Γ n'évolue plus. Cet état est atteint lorsque la concentration en molécules amphiphiles dans leur solvant est supérieure ou égale à la CMC. Pour les tensioactifs classiques (petites molécules), il existe un équilibre d'adsorption et de désorption.

Si le mécanisme d'adsorption se fait sans variation de la température, il est possible de déterminer la valeur de Γ à l'équilibre (isotherme d'adsorption de Gibbs) et ainsi de déterminer l'aire

d'interface occupée par molécule [Cabane *et al.*, 2007]. Cependant, cette méthode ne s'applique pas aisément aux polymères amphiphiles. En effet, une même macromolécule va s'adsorber à l'interface au niveau de plusieurs sites. De plus, suivant la taille du polymère le mécanisme d'adsorption est irréversible, c'est-à-dire qu'il n'y a pas d'échanges entre les molécules à l'interface avec celles dans le volume.

Il existe différentes méthodes pour mesurer la tension interfaciale : elle peut être déterminée grâce à des mesures de forces, ou bien des mesures de déformation. Au laboratoire, nous utilisons la méthode de la goutte pendante, dont le principe est décrit dans la partie suivante.

2.5.2. Méthode de la goutte pendante

Cette méthode consiste à former une goutte d'un liquide à l'extrémité d'une aiguille, immergé dans une seconde phase liquide ou gazeuse à laquelle il est immiscible. Si la densité du liquide qui forme la goutte est supérieure à la phase qui l'entoure, la goutte sera orientée vers le bas. A l'inverse, si sa densité est inférieure à celle de la phase externe, il est possible d'utiliser une aiguille recourbée et la goutte sera formée vers le haut.

La forme adoptée par la goutte résulte de la compétition entre la force potentielle de gravité due au poids de la goutte, et la force capillaire liée à la tension superficielle qui la maintient attachée à l'aiguille. La Figure 2.17 représente schématiquement une goutte pendante et les paramètres géométriques qui définissent le comportement du système :

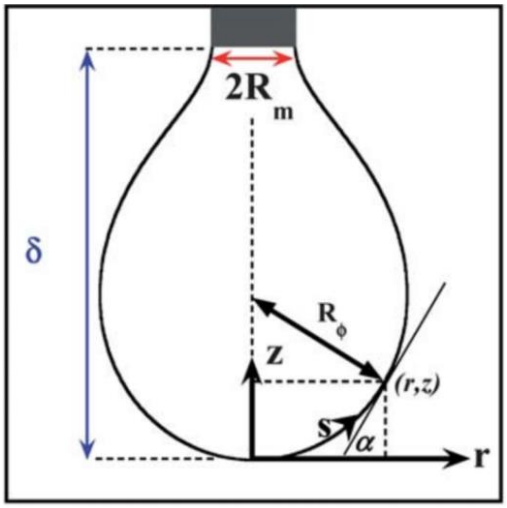


Figure 2.17 —Schéma de la géométrie d'une goutte pendant axisymétrique. Dans la notation utilisée, s est la longueur de l'arc le long du profil de la goutte et α est l'angle entre la tangente au point de coordonnées *(r,z)* et l'axe r. *D'après Carvajal et al. [2011].*

En tout point de l'interface, la différence de pression entre l'extérieur et l'intérieur de la goutte est donnée par la loi de Laplace, avec R_1 et R_2 correspondant aux rayons de courbure :

$$\Delta P = \gamma\left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2}\right) \quad \text{avec} \quad R_1 = R_\Phi = \frac{r}{\sin\alpha} \quad \text{et} \quad R_2 = \frac{ds}{d\alpha}$$

De plus, la pression dans les deux fluides suit la loi de l'hydrostatique des fluides. En considérant la courbure R_0 à l'apex de la goutte en $z = \delta$ et avec $\Delta\rho$ la différence de masse volumique entre les phases, il vient :

$$\gamma\left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2}\right) = \Delta\rho\, g\, z + \frac{2\gamma}{R_0}$$

D'un point de vue pratique, la goutte formée est observée par rétroéclairage à l'aide d'une caméra et d'un objectif à focale variable. Un logiciel d'analyse d'image extrait le profil de la goutte. Il définit les rayons R_1 et R_2 pour chaque hauteur z et détermine la meilleur valeur de γ pour paramétrer le contour à l'aide d'une méthode d'ajustement. Les densités des phases doivent être connues ainsi que l'échelle des images (grossissement induit par l'objectif).

Il est possible de suivre l'évolution cinétique de la tension superficielle en réalisant des mesures de manière périodique avec un pas de temps défini.

2.5.3. Protocole expérimental

Des mélanges de différentes concentrations de carbomer dans l'eau ultra-pure (MilliQ) et d'amodiméthicone dans l'ININ sont préparés. Les masses volumiques des mélanges sont déterminées en calculant la moyenne de 4 pesées d'1 mL de mélange à l'aide d'une balance de précision à 10^{-4} g.

Nous utilisons un tensiomètre (Krüss DSA 30) avec son logiciel associé d'analyse d'image (Krüss SW3262). Une goutte de phase aqueuse est formée à l'extrémité d'une aiguille en acier de diamètre externe 1,83 mm. Une cuve en verre optique contenant la phase organique est positionnée en-dessous de l'aiguille puis amenée au contact de la phase aqueuse. Le volume de la goutte est augmenté jusqu'à atteindre la valeur d'environ 13 µL. Le logiciel d'analyse d'image est alors démarré pour suivre l'évolution de la valeur de la tension interfaciale au cours du temps, avec un pas de 10 secondes. Pour chaque mesure, la goutte possède un volume de 13,0 ± 0,7 µL et elle est laissée à équilibrer pendant au minimum 3 heures. La tension interfaciale est relevée, le système n'a pas toujours atteint sa valeur d'équilibre. Deux séries de mesures sont réalisées pour chaque condition.

La phase aqueuse peut être de l'eau ultra-pure ou bien une solution de carbomer dans l'eau. La phase organique peut être de l'ININ ou bien un mélange d'amodiméthicone dans l'ININ. Le système étudié est représenté dans la Figure 2.18 :

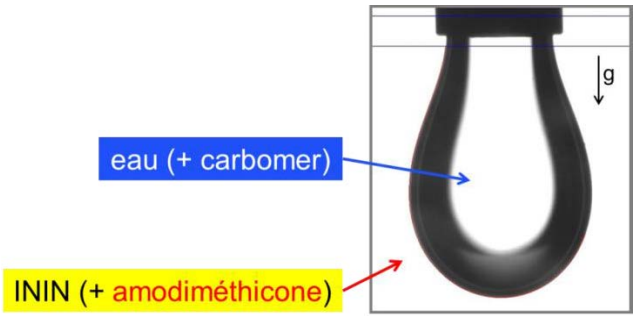


Figure 2.18 — Système pour la mesure de la tension interfaciale entre deux phases contenant les polyélectrolytes par la méthode de la goutte pendante. Cliché d'une goutte à l'équilibre.

2.5.4. Adsorption de l'amodiméthicone

Nous avons tout d'abord réalisé des mesures de la tension interfaciale dans le cas d'une goutte d'eau ultra-pure, formée dans des mélanges d'amodiméthicone dans l'ININ à des concentrations différentes. Nous étudions ainsi spécifiquement le phénomène d'adsorption de l'amodiméthicone à l'interface eau-huile.

L'évolution cinétique de la tension interfaciale pour les plus faibles concentrations en amodiméthicone dans l'ININ ainsi que dans le cas de l'ININ pur est présentée dans la Figure 2.19 :

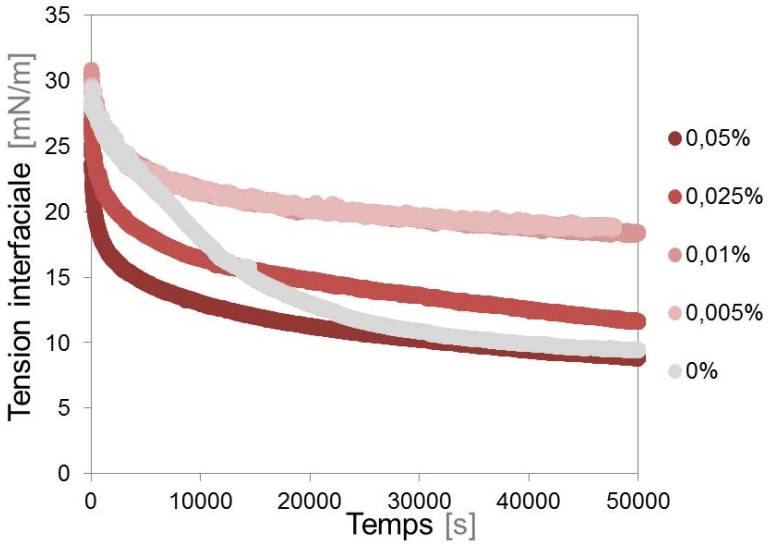


Figure 2.19 —Evolution cinétique de la tension interfaciale pour différentes compositions de la phase organique. La phase qui constitue la goutte est de l'eau ultra-pure. Les courbes à 0,005 et 0,01 % w/w d'amodiméthicone dans l'ININ sont quasiment superposées.

Pour les concentrations en amodiméthicone dans l'ININ représentées, il y a une diminution de la tension interfaciale du système dans le temps, signe que la molécule d'amodiméthicone a la capacité de s'adsorber à l'interface eau-huile. Cela est dû à la structure chimique de la molécule (Figure 2.7) : les groupements amines lui confèrent une polarité et vont induire l'adsorption de la chaîne polymère à l'interface afin que les amines puissent se positionner dans la phase aqueuse.

Par ailleurs, il y a une différence de la dynamique d'adsorption lorsque la phase organique contient de l'amodiméthicone ou non. Cela est dû au fait que l'ININ contient des impuretés qui vont s'adsorber à l'interface eau-huile. En présence d'amodiméthicone, même en très faible quantité, l'adsorption des polymères est plus favorable que l'adsorption des impuretés du solvant et ils imposent la tension interfaciale au système.

L'ensemble des résultats obtenus sont présentés dans la Figure 2.20.

La diminution de la tension interfaciale se fait plus rapidement lorsque la concentration en amodiméthicone augmente. L'adsorption des molécules est limitée par leur quantité et par leur vitesse de diffusion vers l'interface eau-huile. Pour des concentrations en amodiméthicone dans l'ININ supérieures ou égales à 0,25 % w/w, la tension interfaciale du système n'évolue plus, elle se stabilise autour de 6 $mN.m^{-1}$ environ. Cela indique que l'interface eau-huile est saturée en polyélectrolyte. Pour

les concentrations inférieures (comprises entre 0,005 et 0,1 % w/w d'amodiméthicone dans l'ININ), la tension interfaciale n'atteint pas la valeur de saturation pour les durées considérées ici.

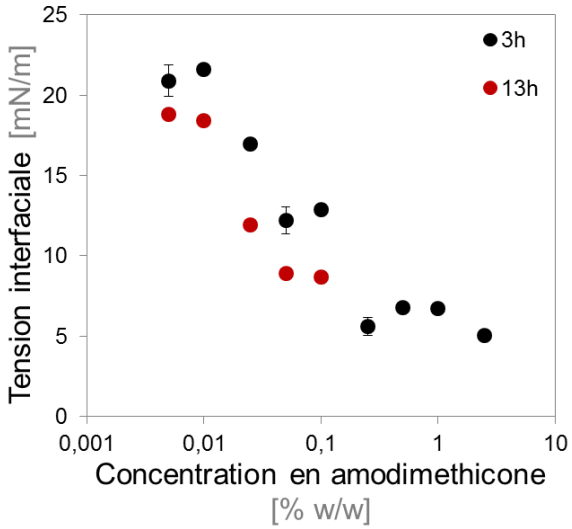


Figure 2.20 – Evolution de la tension interfaciale du système en fonction de la concentration en amodiméthicone dans l'ININ. La phase qui constitue la goutte est de l'eau ultra-pure. Lorsque la phase organique est uniquement constituée d'ININ, la tension interfaciale mesurée dans les mêmes conditions après 3 heures est de 19,7 ± 3,2 $mN.m^{-1}$; après 13 heures, elle est de 9,6 ± 1,0 $mN.m^{-1}$.

La molécule d'amodiméthicone possède plusieurs groupements amines le long de sa chaîne polymère, et donc la possibilité de former plusieurs points d'adsorption à l'interface eau-huile. La quantité d'amodiméthicone dans l'huile va influer sur la répartition et la conformation des chaînes à l'interface. Dans le cas où la concentration en amodiméthicone dans l'ININ permet un recouvrement entier de l'interface eau-huile, la distance entre chaque point d'adsorption dépend de l'équilibre des répulsions électrostatiques entre les groupements ammonium dans l'eau. La présence de sel dans la phase aqueuse permet un écrantage des charges et devrait ainsi entraîner un rapprochement des points d'adsorption, autrement dit une densification du recouvrement de l'interface.

Afin de vérifier cette hypothèse, nous avons réalisé une série de mesures de la tension interfaciale pour la même gamme de mélanges d'amodiméthicone dans l'ININ, mais avec une phase aqueuse contenant des ions : l'eau est remplacée par une solution de chlorure de sodium (**NaCl**, Fluka Chemika) à 0,01 $g.mL^{-1}$ dans l'eau ultra-pure (soit environ 0,17 $mol.L^{-1}$).

Nous n'avons pas observé de différence significative sur la cinétique d'adsorption de l'amodiméthicone à l'interface par rapport au cas sans NaCl. L'évolution cinétique de la tension interfaciale pour les plus faibles concentrations en amodiméthicone dans l'ININ ainsi que dans le cas de l'ININ pur est présentée en Annexe A.1.

L'ensemble des résultats obtenus dans ces conditions après 3 heures de stabilisation sont présentés dans la Figure 2.21. Nous traçons également les valeurs expérimentales obtenues auparavant lorsque la phase aqueuse est de l'eau ultra-pure sans ajout de sel.

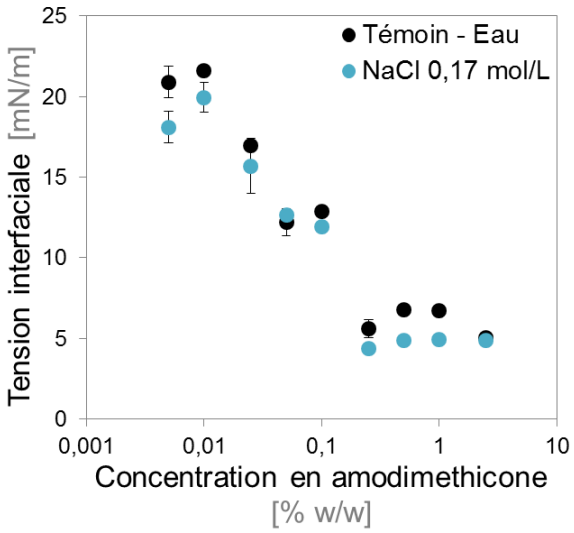


Figure 2.21 —Evolution de la tension interfaciale du système en fonction de la concentration en amodiméthicone dans l'ININ. Les symboles en bleu correspondent aux mesures lorsque la phase qui constitue la goutte est une solution de NaCl à 0,01 g.mL^{-1} (environ 0,17 mol.L^{-1}) dans l'eau. Points expérimentaux correspondant chacun à la moyenne de deux mesures 3 heures après la formation de la goutte de phase aqueuse dans la phase organique. Lorsque la phase organique est uniquement constituée d'ININ, la valeur de la tension interfaciale mesurée dans les mêmes conditions est de 27,3 ± 2,1 mN.m^{-1}. Les symboles en noir correspondent aux résultats obtenus lorsque la phase qui constitue la goutte est de l'eau ultra-pure (Figure 2.20).

Globalement, il apparaît que la valeur de la tension interfaciale est légèrement plus faible lorsque la phase aqueuse contient du NaCl, pour des mêmes concentrations en amodiméthicone dans l'ININ. La concentration à partir de laquelle le système atteint la saturation de l'interface est la même que lorsque la goutte est constituée d'eau, cette valeur est d'environ 5 mN.m^{-1}.

Nous observons ainsi un léger effet de sel : il est possible que la distance entre deux points d'adsorption à l'interface soit un peu plus faible.

Nous avons mis en évidence l'adsorption de l'amodiméthicone, nous considérons à présent le cas du second polyélectrolyte : le carbomer.

2.5.5. Adsorption du carbomer

Nous avons réalisé des mesures de la tension interfaciale de gouttes constituées de solutions de carbomer à différentes concentrations dans l'eau, la phase extérieure étant de l'ININ pur.

Il est possible que les impuretés présentes dans l'ININ s'adsorbent également à l'interface même en présence de carbomer dans la phase aqueuse. Cela induit une incertitude sur la mesure finale de la tension interfaciale. Dans le but de s'affranchir de l'influence des impuretés dans la phase externe, nous avons également réalisé des mesures de la tension interfaciale sans la phase organique, c'est-à-dire que la goutte de phase aqueuse est formée dans l'air. Afin de limiter l'évaporation et donc la diminution du volume de la goutte au cours de la mesure, l'extrémité de l'aiguille est isolée de l'environnement extérieur : elle est placée dans une grande cuve en verre contenant de la phase aqueuse au fond, et dont l'ouverture est recouverte d'un parafilm percé au niveau du passage de

l'aiguille. De la même manière que pour les systèmes avec la phase organique, la goutte possède un volume de 13,0 ± 0,7 µL. La tension interfaciale est relevée après 3 heures de stabilisation, deux séries de mesures sont réalisées pour chaque condition.

L'évolution cinétique de la tension interfaciale pour ces systèmes est présentée en Annexe A.2. Nous observons notamment que la barrière énergétique à franchir pour que les microgels s'adsorbent à l'interface eau-air est supérieure à celle pour une interface eau-huile.

L'ensemble des résultats obtenus 3 heures après la formation de la goutte de phase aqueuse sont présentés dans la Figure 2.22. La goutte de phase aqueuse de carbomer à 0,005 % w/w dans l'eau formée dans l'ININ a été laissée à stabiliser pendant 24 heures, la valeur obtenue est de 23,9 ± 0,5 $mN.m^{-1}$, alors qu'elle est de 27,9 ± 0,6 $mN.m^{-1}$ après 3 heures.

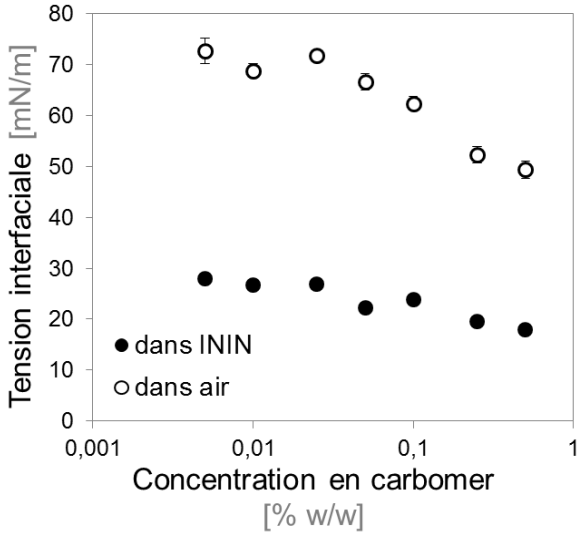


Figure 2.22 —Evolution de la tension interfaciale du système en fonction de la concentration en carbomer dans l'eau (phase qui constitue la goutte) Les symboles en noir correspondent aux résultats obtenus lorsque la phase extérieure est de l'ININ et les symboles ouverts lorsque la goutte est formée dans l'air. Points expérimentaux correspondant chacun à la moyenne de deux mesures 3 heures après la formation de la goutte. La phase extérieure est de l'ININ. Lorsque la goutte est uniquement constituée d'eau ultra-pure, la valeur de la tension interfaciale mesurée dans l'ININ est de 19,7 ± 3,2 $mN.m^{-1}$; dans l'air elle est de 72,2 ± 0,3 $mN.m^{-1}$.

Les mesures réalisées dans l'ININ et dans l'air présentent la même évolution. Pour des concentrations en carbomer dans l'eau comprises entre 0,005 et 0,025 % w/w, la tension interfaciale varie peu. Pour des concentrations en carbomer dans l'eau supérieures ou égales à 0,05 % w/w, la tension interfaciale diminue.

Ces résultats montrent que les microgels de carbomer possèdent donc également la capacité de s'adsorber à l'interface eau-huile ou eau-air. Cependant, pour une même concentration en polymère dans son solvant, les valeurs de tension interfaciale sont plus élevées avec le carbomer qu'avec l'amodiméthicone. Les microgels de carbomer dans l'eau sont beaucoup plus gros que les pelotes d'amodiméthicone dans l'ININ. Pour une même concentration, la cinétique d'adsorption des microgels vers l'interface est plus lente que pour l'amodiméthicone.

Nous avons mis en évidence que les deux polyélectrolytes ont la capacité de s'adsorber à l'interface eau-huile. Nous considérons à présent le cas où les deux polyélectrolytes sont présents dans le système : l'amodiméthicone dans l'ININ (phase organique) et le carbomer dans l'eau (phase aqueuse). Au-delà de l'adsorption individuelle des polyélectrolytes à l'interface, nous souhaitons ainsi étudier l'effet de leur complexation sur la tension interfaciale du système.

2.5.6. Interaction des deux polyélectrolytes : système « dilué »

La phase aqueuse est une solution de carbomer à 0,005 % w/w dans l'eau ultra-pure. La goutte est formée dans la phase organique, mélanges d'amodiméthicone dans l'ININ à différentes concentrations. Les gouttes sont laissées à l'équilibre pendant 3 heures au minimum et l'évolution cinétique de la tension interfaciale pour les faibles concentrations en amodiméthicone dans l'ININ ainsi que pour le cas de l'ININ pur est présenté en Annexe A.3. Nous réalisons également des mesures en laissant la goutte se stabiliser pendant environ 24 heures.

L'ensemble des résultats obtenus dans ces conditions sont représentés dans la Figure 2.23. A titre de comparaison, nous reportons également les valeurs mesurées lorsque la phase continue est uniquement composée d'eau : il n'y a pas de carbomer.

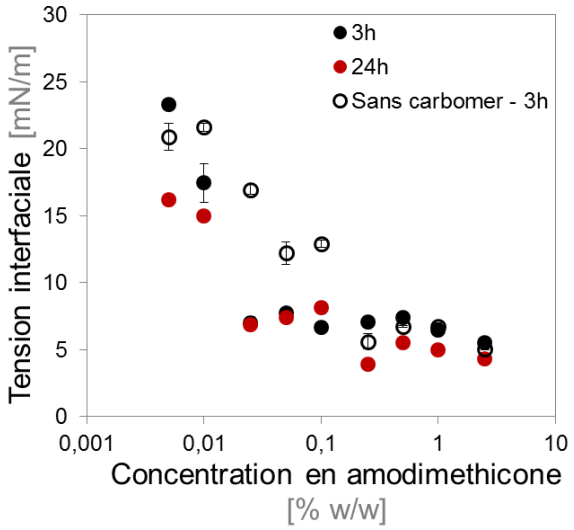


Figure 2.23 —Evolution de la tension interfaciale du système en fonction de la concentration en amodiméthicone dans l'ININ. Les symboles pleins correspondent aux résultats obtenus lorsque la phase qui constitue la goutte est une solution de carbomer à 0,005 % w/w dans l'eau. Lorsque la phase organique est uniquement constituée d'ININ, la valeur de la tension interfaciale mesurée dans les mêmes conditions après 3 heures est de 27,9 ± 0,6 $mN.m^{-1}$; après 24 h, elle est de 23,9 ± 0,5 $mN.m^{-1}$. Les symboles ouverts correspondent aux résultats obtenus lorsque la phase qui constitue la goutte est de l'eau ultra-pure (Figure 2.20).

Pour les mesures après 3 heures de stabilisation, il apparaît qu'à partir d'une concentration en amodiméthicone de 0,025 % w/w dans l'ININ et au-delà, la valeur de la tension interfaciale du système contenant les deux polyélectrolytes se stabilise autour de 6,5 - 7 $mN.m^{-1}$: l'interface est

saturée. Pour les concentrations les plus faibles en amodiméthicone (0,005 et 0,01 % w/w dans l'ININ), la valeur de la tension interfaciale mesurée après 3 heures est plus élevée.

Les mesures réalisées après 24 heures de stabilisation indiquent que pour ces deux concentrations les systèmes ont continué d'évoluer : la tension interfaciale a diminué mais n'atteint pas la valeur de saturation.

Si nous comparons les résultats obtenus pour ce système avec ceux dans le cas où la phase aqueuse est uniquement constituée d'eau ultra-pure, il apparaît que la valeur à laquelle la tension interfaciale se stabilise (environ 6 - 7 $mN.m^{-1}$) est très proche de celle obtenue sans carbomer. Cependant, cette valeur minimale est atteinte pour une concentration plus faible en amodiméthicone dans le cas où le carbomer est présent dans le système. En effet, avec le carbomer à 0,005 % w/w dans l'eau, une concentration en amodiméthicone de 0,025 % w/w dans l'ININ suffit à atteindre la valeur de saturation de la tension interfaciale, alors que sans carbomer la concentration en amodiméthicone dans l'ININ nécessaire pour atteindre cette même valeur est 10 fois plus élevée (0,25 % w/w). D'après les résultats de la Figure 2.22 obtenus pour la même concentration en carbomer dans l'eau, il y a très peu de microgels à l'interface. Cependant, l'adsorption de l'amodiméthicone à l'interface est différente de celle observée en l'absence de carbomer : il y a donc effectivement des interactions entre les polyélectrolytes à l'interface eau-huile, celles-ci favorisent leur adsorption.

Afin de mettre en évidence le phénomène de complexation des deux polyélectrolytes à l'interface, nous réduisons le volume de la goutte de phase aqueuse après qu'elle ait été laissée à équilibrer pendant environ 24 heures. Des clichés des gouttes avant et après réduction de leur volume pour quelques concentrations d'amodiméthicone dans l'ININ sont représentés dans la Figure 2.24 :

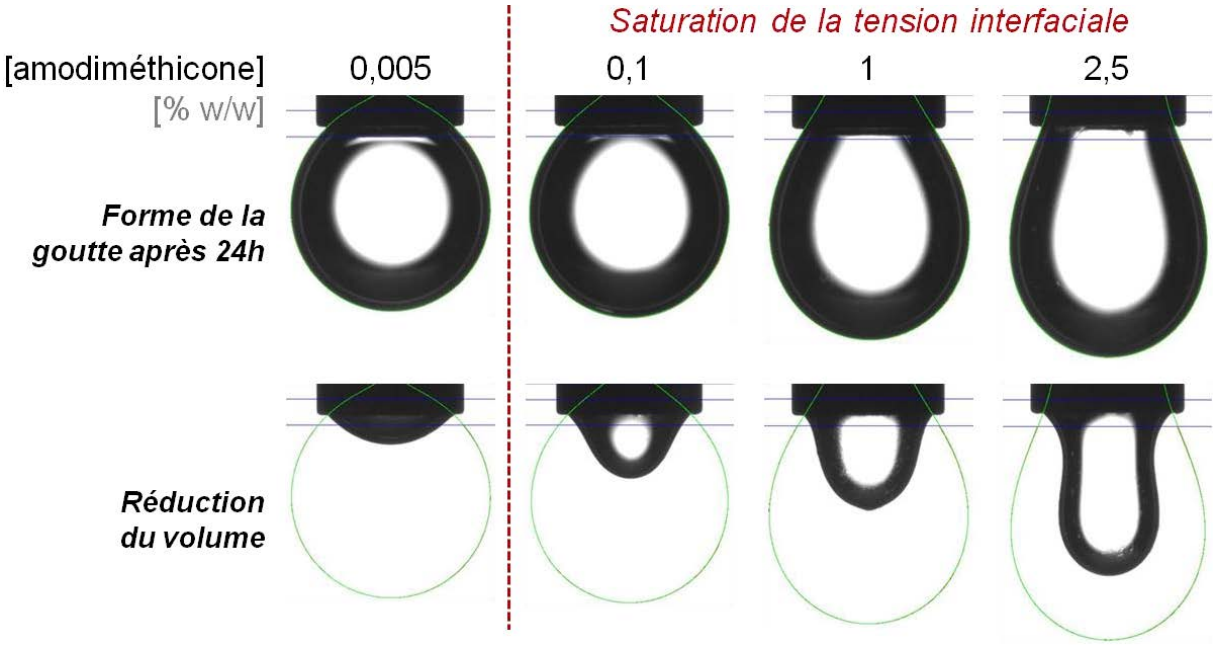


Figure 2.24 — Clichés des gouttes stabilisées pendant environ 24 heures, avant et après aspiration de la phase aqueuse afin de réduire le volume de la goutte (constituée de carbomer à 0,005 % w/w dans l'eau), pour différentes compositions de la phase organique. Le diamètre externe de l'aiguille est 1,83 mm.

Il apparaît que pour les plus faibles concentrations en amodiméthicone dans l'ININ (celles pour lesquelles la tension interfaciale après 24 heures n'avait pas atteint la valeur de saturation d'environ 7 $mN.m^{-1}$), il n'y a *a priori* pas de membrane formée à l'interface eau-huile : la goutte se rétracte en conservant sa forme sphérique. Les concentrations respectives en polyélectrolytes sont trop faibles pour induire une adsorption suffisante à l'interface et une complexation. Pour les compositions correspondant aux systèmes ayant atteint la valeur de saturation de la tension interfaciale, la goutte de phase aqueuse ne conserve pas sa forme sphérique sous l'effet de la diminution du volume. Cela révèle la présence d'une phase solide à l'interface qui induit la déformation de la goutte en recul : il y a bien une complexation interfaciale des polyélectrolytes. De plus, nous observons que la forme de la goutte sous l'effet de la réduction du volume varie en fonction de la concentration en amodiméthicone dans l'ININ.

Nous attribuons les formes observées au fait que la quantité totale de phase solide présente à l'interface est répartie de manière hétérogène sur l'ensemble de l'aire d'interface. En effet, nous supposons que les complexes ne forment pas un réseau entièrement percolé et peuvent être vus comme des particules distribuées à l'interface. Lorsque le volume de la goutte est réduit, l'aire totale d'interface eau-huile diminue et ces particules se rapprochent jusqu'à être en contact. L'aire totale occupée par les particules est constante et supposée peu compressible, donc lorsqu'elles atteignent l'état « jammé » elles induisent la déformation de la goutte. Par ailleurs, plus la concentration en amodiméthicone dans l'ININ augmente et plus l'aire recouverte par du solide augmente. Avant la réduction du volume de la goutte, il existe donc des zones d'interface eau-huile non protégées par des complexes mais probablement recouvertes de molécules d'amodiméthicone adsorbées (mais non complexées avec du carbomer). Cette hétérogénéité de la répartition des complexes à l'interface eau-huile est attribuée à la faible concentration en carbomer dans la phase aqueuse.

Le système dilué présenté dans cette partie a été utilisé pour réaliser une étude en rhéologie interfaciale dilatationnelle. Cette étude est antérieure à la mise en évidence de l'aspect hétérogène de la membrane à l'interface obtenu avec une solution diluée en carbomer. Les résultats sont présentés dans la suite de ce chapitre (partie 2.6.2).

Nous considérons à présent le cas où la concentration en carbomer dans l'eau est plus importante et suffisante pour former une membrane polymérique homogène à l'échelle macroscopique lorsque la concentration en amodiméthicone dans l'ININ est également suffisamment importante.

2.5.7. Interaction des deux polyélectrolytes : système « concentré »

A nouveau, différentes concentrations d'amodiméthicone dans l'ININ sont utilisées pour la phase externe, mais la goutte pendante est constituée d'une solution de carbomer à 0,5 % w/w dans l'eau.

Avec une telle concentration en carbomer et selon la concentration en amodiméthicone dans l'ININ, il n'est pas possible de former une goutte directement comme cela a été fait pour le système dilué. En effet, l'interaction entre les polyélectrolytes a lieu dès que les phases sont mises en contact. Ainsi, pour les concentrations en amodiméthicone dans l'ININ égale et supérieures à 0,025 % w/w, le protocole précédemment établi n'est pas applicable. La formation de la goutte et la formation de la membrane sont alors réalisées de manière distincte. De plus, le volume de la goutte est réduit afin d'éviter qu'elle ne se détache suite à la formation de la membrane. La goutte n'est plus réellement pendante, mais elle est tout de même déformée. La tension interfaciale est toujours déterminée à partir de la courbure de l'interface, grâce à la loi de Laplace. Le protocole expérimental adapté est maintenant décrit.

2.5.7.1. Protocole expérimental adapté

Nous utilisons le même tensiomètre que précédemment, avec son logiciel d'analyse d'image (Krüss).

Une goutte de phase aqueuse est formée à l'extrémité d'une aiguille en acier de diamètre externe 1,83 mm. Une cuve en verre optique contenant un volume contrôlé d'ININ pur est positionnée en-dessous de l'aiguille puis amenée au contact de la phase aqueuse. Le volume de la goutte est augmenté jusqu'à atteindre la valeur d'environ 1 µL. Un volume de mélange concentré en amodiméthicone dans l'ININ est doucement ajouté dans la cuve de phase externe, puis une homogénéisation délicate est réalisée. La concentration massique finale en amodiméthicone dans la phase externe est contrôlée (les volumes utilisés sont tels que le mélange ajouté est finalement dilué par 10). Après homogénéisation, le logiciel d'analyse d'image est alors démarré pour suivre l'évolution de la valeur de la tension interfaciale au cours du temps, avec un pas de 1 seconde. Il est certain que l'étape de mise en contact des polyélectrolytes et d'homogénéisation n'est pas parfaitement reproductible. Le suivi cinétique n'est pas pris en compte, la valeur de la tension interfaciale à l'équilibre est relevée (c'est-à-dire lorsque le système n'évolue plus pendant au moins 5 minutes d'affilée). Pour chaque mesure, la goutte possède un volume de 1,0 ± 0,1 µL. Deux séries de mesures sont réalisées pour chaque concentration en amodiméthicone dans l'ININ.

Le système étudié est représenté dans la Figure 2.25 :

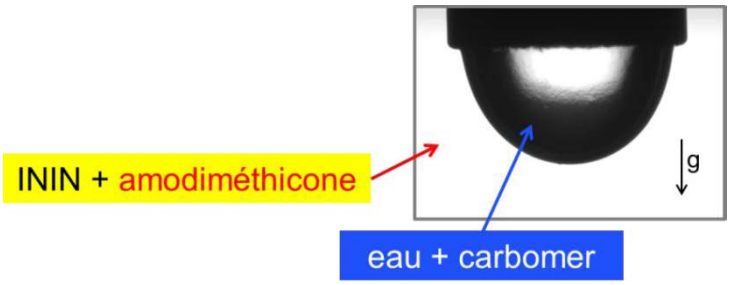


Figure 2.25 – Système pour la mesure de la tension interfaciale entre deux phases contenant les polyélectrolytes par la méthode de la goutte pendante. La concentration en carbomer dans l'eau est de 0,5 % w/w. Cliché d'une goutte à l'équilibre.

Une fois que la tension interfaciale de la goutte pour un système donné est stable, nous réduisons le volume de la goutte par aspiration de la phase aqueuse afin de mettre en évidence la présence éventuelle de la membrane. En effet, si la membrane est formée de manière homogène à l'interface, elle constitue comme une peau autour de la goutte et son aire est fixe. La diminution du volume de phase aqueuse par aspiration induit une compression de l'aire de la membrane solide, qui va alors former des rides [Cerda *et al.*, 2003 ; Pocivavsek *et al.*, 2008]. Au contraire, s'il n'y a pas de membrane solide, la goutte va simplement se rétracter, en minimisant son aire d'interface.

2.5.7.2. Formation de la membrane

Tout d'abord, nous présentons dans la Figure 2.26 les clichés réalisés après stabilisation des gouttes, avant et après réduction du volume, pour les différentes phases organiques considérées (les cas des plus faibles concentrations en amodiméthicone dans l'ININ sont également représentés, les volumes des gouttes initiales sont tous identiques). Il apparaît que la forme des gouttes lorsque la phase aqueuse est aspirée n'est pas la même selon la quantité d'amodiméthicone dans la phase organique.

Pour les systèmes avec 0,005 et 0,01 % w/w d'amodiméthicone dans l'ININ, le volume de la goutte diminue sans déformation, l'interface est liquide et il ne semble pas y avoir de membrane solide. Pour les systèmes de concentrations supérieures ou égales à 0,025 % w/w d'amodiméthicone dans l'ININ, une membrane solide est présente à l'interface : des rides apparaissent et/ou la forme de la goutte en recul n'est plus sphérique. Les polyélectrolytes sont effectivement associés à l'interface sous forme de complexes et ils forment un film solide entre les phases, comme une peau. La morphologie de ce film semble différente selon la quantité d'amodiméthicone présente dans la phase organique : la forme des gouttes n'est pas la même. L'aire totale de solide semble notamment plus faible pour les systèmes contenant 0,025 et 0,05 % w/w d'amodiméthicone dans l'ININ.

La valeur de la tension interfaciale des systèmes étudiés est tracée en fonction de la concentration en amodiméthicone dans l'ININ dans la Figure 2.27. Nous reportons également les résultats obtenus précédemment avec les différentes phases aqueuses (eau et solution de carbomer dans l'eau à 0,005 % w/w, mesures réalisées 3 heures après la formation de la goutte).

Pour les concentrations en amodiméthicone dans l'ININ supérieures ou égales à 0,025 % w/w, la tension interfaciale a atteint une valeur de saturation d'environ 1 - 2 $mN.m^{-1}$. D'après les observations de l'aspect des gouttes (Figure 2.26), dans ces conditions les polyélectrolytes se complexent et la membrane est formée à l'interface eau-huile. Pour les faibles concentrations en amodiméthicone dans l'ININ (0,005 et 0,01 % w/w), la tension interfaciale est plus élevée, signe que l'interface n'est pas saturée. La quantité d'amodiméthicone présente dans l'ININ ne permet pas de former un film homogène à l'interface.

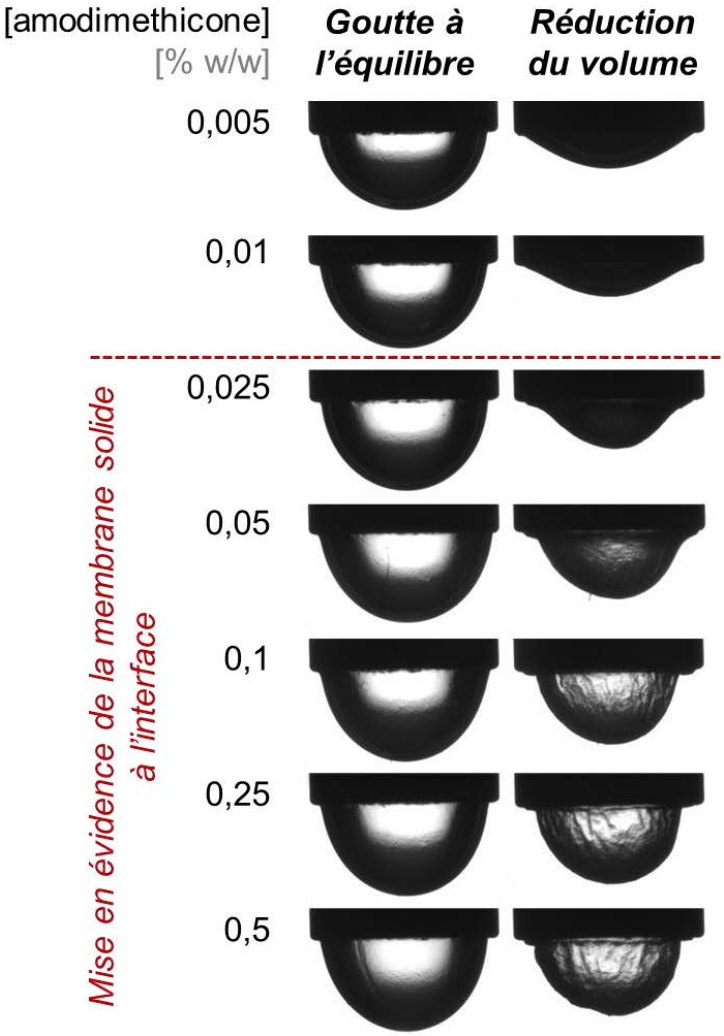


Figure 2.26 — Clichés représentant la forme de la goutte obtenue après stabilisation de la valeur de la tension interfaciale et aspiration de la goutte, pour différentes concentrations d'amodiméthicone dans l'ININ (phase externe). La goutte est constituée d'une solution de carbomer dans l'eau à 0,5 % w/w. Le diamètre externe de l'aiguille est 1,83 mm.

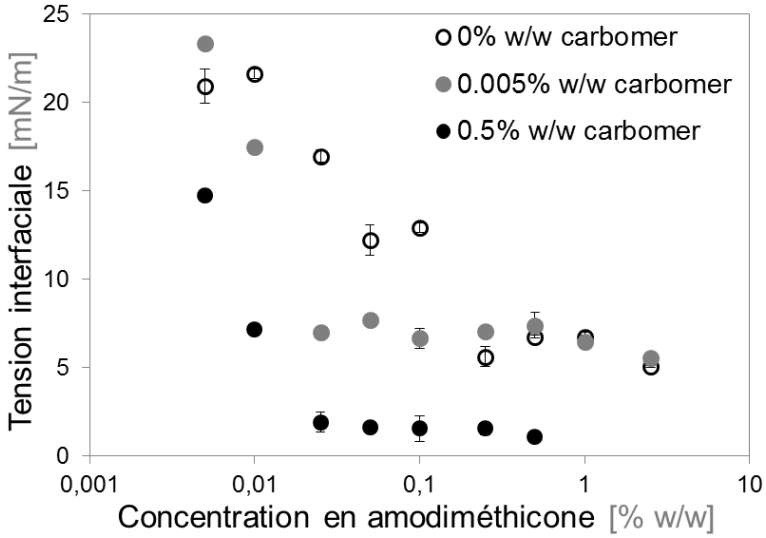


Figure 2.27 — Evolution de la tension interfaciale du système en fonction de la concentration en amodiméthicone dans l'ININ, pour différentes compositions de la phase aqueuse. Lorsque la phase qui constitue la goutte est une solution de carbomer à 0,5 % w/w dans l'eau et la phase organique est uniquement constituée d'ININ, la valeur de la tension interfaciale est de 18,0 ± 0,1 mN.m^{-1}.

Ces résultats montrent que la complexation interfaciale des polyélectrolytes pour former une membrane solide s'accompagne d'une chute de la tension interfaciale du système, ce qui correspond à ce qui avait été obtenu dans le cas du système « dilué » en carbomer (partie 2.5.6). Si nous comparons les valeurs de la tension interfaciale obtenues ici avec les mesures réalisées avec les phases aqueuses sans ou avec très peu de carbomer dans l'eau, il apparaît que la tension interfaciale de saturation est plus faible lorsque la phase aqueuse contient du carbomer à 0,5 % w/w dans l'eau. Par ailleurs, en comparant les systèmes « dilué » et « concentré », la valeur de saturation est atteinte pour les mêmes concentrations en amodiméthicone dans l'ININ (à partir de 0,025 % w/w). Lorsque cette concentration est trop faible, il ne se forme pas de membrane solide homogène à l'interface.

Après avoir considéré l'adsorption et la complexation des polyélectrolytes à l'interface en statique (autrement dit à fréquence nulle), nous considérons à présent la réponse de l'interface soumise à des sollicitations dynamiques.

2.6. Etude dynamique de l'adsorption et de la complexation des polyélectrolytes à l'interface

Nous présentons ici deux types d'études qui sondent le comportement de l'interface en présence des deux polyélectrolytes. Dans un premier temps, nous étudions brièvement le système par magnétophorèse : il s'agit de résultats préliminaires obtenus par une équipe de recherche de l'université d'Eindhoven dans le cadre d'une collaboration avec le LCMD, cette étude est actuellement en cours. Dans un second temps, nous examinons le comportement du système avec les polyélectrolytes complexés à l'aide d'une méthode de rhéologie interfaciale.

2.6.1. Etude par magnétophorèse

Dans le cadre d'une collaboration entre le LCMD et l'université d'Eindhoven (Technische Universiteit Eindhoven), une équipe de recherche (Molecular Biosensing for Medical Diagnostics) étudie actuellement les propriétés de l'interface formée par la complexation de ces deux polyélectrolytes à l'interface eau-huile. Cette équipe utilise une méthode de magnétophorèse [Van Reenen *et al.*, 2013] afin de sonder la viscosité à l'interface en présence de la membrane solide. Cette méthode consiste à étudier la mobilité de particules magnétiques adsorbées à une interface plane eau-huile en présence des polyélectrolytes, lorsqu'un champ magnétique connu est appliqué. En particulier, les interactions entre deux particules magnétiques sont considérées : il s'agit de la magnétophorèse intra-paire, dont le principe est représenté dans la Figure 2.28.

Des particules dont la taille et le moment magnétique sont bien caractérisés sont positionnées à une interface eau-huile plane. L'application d'un champ magnétique perpendiculaire à l'interface

induit la séparation des paires de particules sous l'effet des forces parallèles répulsives dipôle-dipôle. Une force hydrodynamique due à l'entraînement visqueux à l'interface s'oppose à cette séparation. Le mouvement des particules magnétiques est suivi à l'aide d'un microscope. Il est possible de déterminer la viscosité à l'interface à partir de la distance de séparation entre les particules magnétiques.

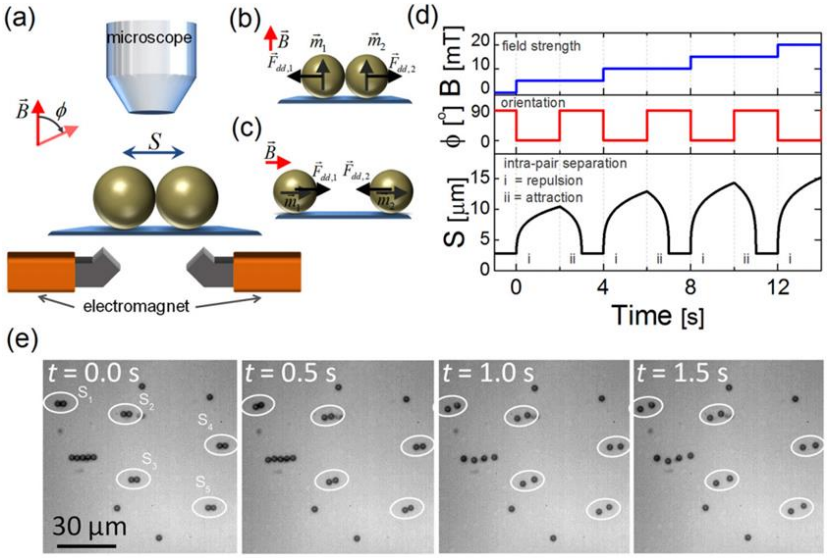


Figure 2.28 —Représentations schématiques de la méthodologie de magnétophorèse. *D'après Van Reenen et al. [2013].*

Dans le cadre de la thèse de Stefano Capelli, les chercheurs de l'équipe étudient actuellement la mobilité de billes magnétiques calibrées pour différentes compositions d'interface : avec ou sans carbomer dans l'eau, selon la force ionique de la phase aqueuse, et pour différentes concentrations d'amodiméthicone dans l'ININ. Il est important de préciser ici que les billes magnétiques utilisées sont fonctionnalisées en surface par des groupements —COOH susceptibles d'interagir avec les groupements —NH_2 de l'amodiméthicone, et ainsi de renforcer leur attachement à l'interface.

Leur étude a notamment permis de révéler que, aussi bien pour une concentration en carbomer dans l'eau donnée (5.10^{-5} % w/w, viscosité identique à celle de l'eau) que sans carbomer, la viscosité de l'interface déterminée à partir des mesures de mobilité n'évolue pas de manière monotone avec la concentration en amodiméthicone dans l'ININ. En l'absence d'amodiméthicone dans l'ININ, la viscosité de l'interface du système est identique à celle de l'eau. Puis, la viscosité de l'interface augmente initialement lorsque la concentration en amodiméthicone dans l'ININ augmente, jusqu'à atteindre un maximum pour une concentration de 0,05 % w/w. Lorsque la quantité d'amodiméthicone augmente davantage (0,5 % w/w), la viscosité diminue et sa valeur correspond à la viscosité de l'huile. Les chercheurs se sont alors intéressés au positionnement des billes magnétiques à l'interface, c'est-à-dire au mouillage quantifié par l'angle de contact formé entre les billes et l'interface. Les mesures ont été réalisées sans carbomer dans la phase aqueuse et sans appliquer de champ magnétique. Ils ont constaté que plus la concentration en amodiméthicone dans l'ININ augmente et plus l'angle de contact augmente : les billes magnétiques pénètrent de plus en plus dans l'huile.

Cela indique que l'amodiméthicone a pour effet de solubiliser en quelque sorte les billes magnétiques dans l'huile. Nous supposons que les molécules d'amodiméthicone s'adsorbent à la

surface des billes et forment des complexes avec les fonctions –COOH de surface. Les interactions entre les particules ainsi obtenues et l'huile sont plus favorables que celles entre les particules et l'eau, ce qui explique l'évolution du mouillage des billes et leur migration à travers l'interface vers la phase organique. Il est possible que ce phénomène de solubilisation ait également lieu avec les microgels de carbomer.

Par ailleurs, les chercheurs ont également considéré un système composé d'une phase organique constituée d'amodiméthicone à 0,5 % w/w dans l'ININ en contact avec une phase aqueuse de carbomer à 0,005 % w/w dans l'eau. Pour ce système, ils ont observé que les particules magnétiques ne sont pas sensibles à l'application d'un champ magnétique : elles sont ancrées de manière fixe à l'interface. Les billes utilisées (Invitrogen Dynabeads M-270 COOH) ont un diamètre d'environ 2,8 µm. Par ailleurs, ils ont également visualisé directement l'aspect de l'interface pour cette composition. La Figure 2.29 présente le système considéré et le cliché de microscopie en champ sombre de l'interface ainsi obtenue :

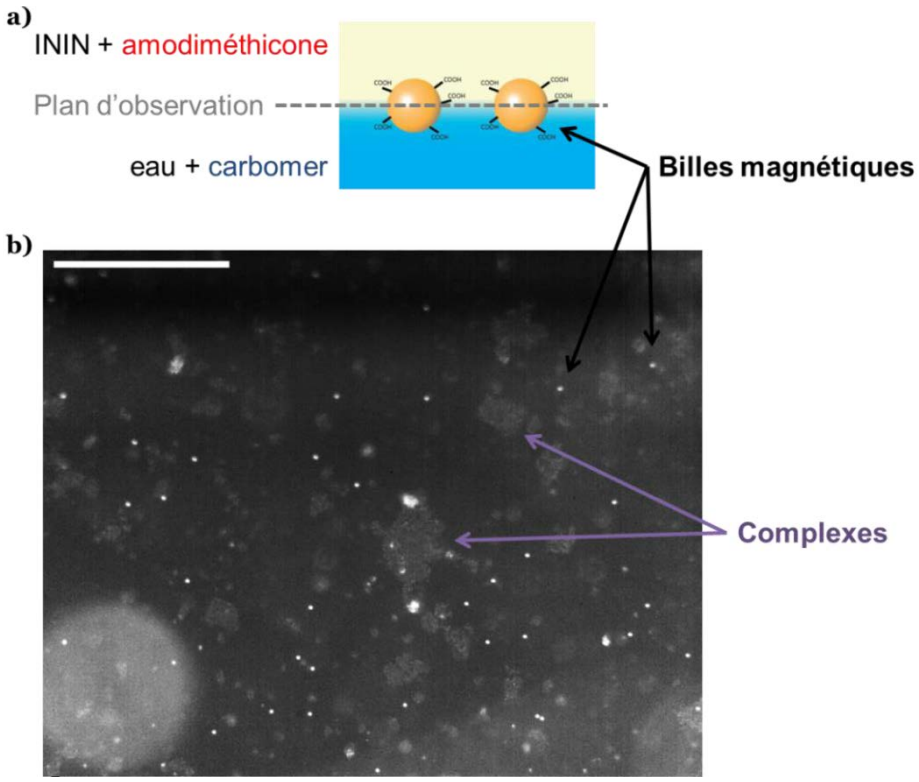


Figure 2.29 – a) Description des conditions expérimentales : observation au niveau d'une interface plane entre une solution de carbomer à 0,005 % w/w dans l'eau et un mélange d'amodiméthicone dans l'ININ à 0,5 % w/w. Des billes magnétiques de diamètre 2,8 µm sont positionnées à l'interface eau-huile (l'angle de contact représenté ne correspond pas à la réalité du système) ;
b) Cliché de microscopie en champ sombre. Barre d'échelle = 200 µm. Les points brillants sont les billes magnétiques, les zones irrégulières correspondent aux complexes. Cliché réalisé quelques minutes après l'assemblage du système (aucune évolution significative du système n'a été observée par la suite).
Expériences et observations réalisées par Stefano Capelli dans le cadre de sa thèse (sous la direction d'Arthur M. de Jong et Menno W. J. Prins).

Ce cliché révèle la présence de zones claires, correspondant aux complexes formés entre les deux polyélectrolytes à l'interface, mais ces zones claires sont réparties de manière hétérogène. Cela signifie que l'interface n'est pas entièrement recouverte par les complexes, qui ne forment donc pas un réseau

percolé. Cette observation confirme l'hypothèse formulée auparavant (partie 2.5.6) : dans la limite d'une faible concentration en carbomer dans l'eau, la réaction de complexation entre les deux polyélectrolytes se fait de manière hétérogène à l'interface.

Nous présentons maintenant notre étude de rhéologie interfaciale.

2.6.2. Etude de la rhéologie interfaciale du système en présence des polyélectrolytes complexés

La présence de composés adsorbés à une interface entre deux phases (deux liquides ou bien un liquide et un gaz) confère des propriétés viscoélastiques à cette surface. C'est-à-dire qu'elle peut présenter une élasticité (capacité à emmagasiner puis restituer de l'énergie après déformation, caractéristique d'un solide) mais également un caractère visqueux (phénomènes dissipatifs, typique d'un liquide) [Oswald, 2005]. Dans le cas de tensioactifs adsorbés sous la forme d'une monocouche sur une surface, la viscoélasticité est caractéristique de la faculté des molécules à se comprimer à l'interface. Cependant, les tensioactifs adsorbés étant en équilibre labile avec les molécules dans le volume (de la phase dans laquelle ils sont solubles), la couche formée possède généralement un comportement similaire à celui d'un fluide [Langevin, 2014]. Dans le cas de l'adsorption de macromolécules ou de complexes, la couche interfaciale formée est considérée comme insoluble dans la (ou les) phase(s) [Langevin *et al.*, 2010]. Ses propriétés rhéologiques vont être dictées par différents paramètres : l'élasticité des macromolécules et celle du réseau qu'elles forment, leur résistance à l'écoulement (en surface) et la mobilité des chaînes (possibilité de réarrangement à l'interface ou au sein des complexes).

Nous avons réalisé une étude de rhéologie interfaciale sur le système contenant les deux polyélectrolytes : la concentration en carbomer dans l'eau dans la phase aqueuse est de 0,005 % w/w et la phase organique est constituée de mélanges d'amodiméthicone dans l'ININ à différentes concentrations. Dans ces conditions, nous avons vu que les polyélectrolytes interagissent entre eux à l'interface mais la quantité de carbomer dans la phase aqueuse est trop faible pour assurer la formation homogène de la membrane (partie 2.5.6). Cependant, ce choix est conditionné par une limitation expérimentale liée à l'appareil dont nous disposons pour réaliser cette étude. En effet, si la concentration en carbomer est trop importante, une telle solution présente une élasticité intrinsèque. Les paramètres rhéologiques mesurés avec notre dispositif ne sont alors pas représentatifs de la membrane elle-même. C'est pourquoi nous n'avons donc pas conduit d'expérience similaire avec le système concentré en carbomer dans l'eau (0,5 % w/w) pour lequel la membrane solide issue de la complexation interfaciale des polyélectrolytes est formée (sous réserve que la quantité d'amodiméthicone dans la phase organique soit suffisante.

Dans cette partie, nous décrivons tout d'abord le principe de la rhéologie interfaciale et la méthode de mesure utilisée. Nous présentons ensuite les résultats obtenus, c'est-à-dire l'évolution des paramètres rhéologiques en fonction de la concentration en amodiméthicone dans l'ININ, la composition de la phase aqueuse constituant la goutte étant fixe.

2.6.2.1. Principe de la rhéologie interfaciale

La rhéologie est l'étude de l'écoulement et de la déformation d'un corps sous l'effet d'une contrainte appliquée, en particulier pour des fluides dont le comportement est intermédiaire entre des solides et des liquides élastiques parfaits [Oswald, 2005]. La rhéologie interfaciale, ou bidimensionnelle, s'intéresse à la déformation d'interfaces liquide-gaz ou liquide-liquide. Il s'agit d'un équivalent en deux dimensions à la rhéologie classique.

Les types de déformations principales que peut subir une interface sont le cisaillement (aire constante mais changement de forme), l'expansion ou dilatation, et la compression (forme constante mais variation de l'aire) [Miller *et al.*, 2010]. Nous considérons ici le cas de la rhéologie dilatationnelle par expansion-compression de l'aire d'interface.

Lorsqu'une interface est soumise à des déformations de compression ou de dilatation, la réponse du système consiste en une variation de la tension interfaciale. Cette réponse est généralement décrite à l'aide du module de dilatation interfaciale $\boldsymbol{\varepsilon}$ [Lucassen *et al.*, 1972], en considérant la tension interfaciale γ et l'aire de l'élément de surface considéré A :

$$\varepsilon = \frac{d\gamma}{d \ln A}$$

Pour des faibles déformations et en considérant A_0 l'aire initiale de l'interface, il est possible de définir la déformation interfaciale $\boldsymbol{\alpha}$ [Ivanov *et al.*, 2005] :

$$\alpha = \frac{\Delta A}{A_0} = \frac{A - A_0}{A_0}$$

Il est également possible d'écrire l'expression de la variation de tension interfaciale sous la forme suivante [Laza-Knoerr *et al.*, 2011] :

$$\Delta\gamma = |\varepsilon| \frac{\Delta A}{A_0}$$

Le module de dilatation interfaciale est homogène à une tension interfaciale, son unité est donc le $N.m^{-1}$.

Ce module de dilatation interfaciale présente deux contributions : une composante élastique **E'** (module élastique) due à l'énergie stockée à l'interface, et une composante visqueuse **E''** (module visqueux ou module de perte) due à la dissipation d'énergie lors de la déformation. Si la déformation de l'interface est réalisée de manière sinusoïdale, ces modules peuvent être déterminés à partir de la valeur absolue du module et de l'angle de phase $\boldsymbol{\delta}$ entre les variations de l'aire et les variations de la tension interfaciale (autrement dit entre la contrainte par rapport à la déformation) [Monteux *et al.*, 2004(a)] :

$$E' = |\varepsilon| \cos(\delta) = \Delta\gamma \frac{A_0}{\Delta A} \cos(\delta)$$

$$E'' = |\varepsilon| \sin(\delta) = \Delta\gamma \frac{A_0}{\Delta A} \sin(\delta)$$

Ces modules sont analogues à ceux considérés pour les systèmes viscoélastiques en rhéologie classique, où G' est le module élastique et G'' le module visqueux [Oswald, 2005].

Le rapport entre les deux modules permet de définir le facteur de perte, ou facteur d'amortissement, représentant la fraction d'énergie dissipée :

$$\frac{E''}{E'} = \tan(\delta)$$

Il existe différentes techniques expérimentales pour réaliser la compression-dilatation de l'interface. Par exemple, Lucassen *et al.* [1972] ont introduit une méthode pour laquelle une interface entre deux liquides est placée dans un récipient possédant trois parois fixes et une paroi mobile. Le déplacement sinusoïdal de cette partie mobile a pour conséquence de comprimer ou de dilater l'aire d'interface. Au laboratoire, nous utilisons la méthode de la goutte oscillante, que nous décrivons à présent.

2.6.2.2. Rhéologie interfaciale dilatationnelle : méthode de la goutte oscillante

Une goutte de liquide est formée dans une phase à laquelle elle est immiscible, à l'extrémité d'une aiguille, comme dans le cas de la méthode de la goutte pendante. La déformation de l'interface entre les deux phases est réalisée en imposant une variation d'aire sinusoïdale à la goutte. L'amplitude de la déformation α et la fréquence des oscillations périodiques **ω** est contrôlée [Russev *et al.*, 2008].

Un système courant pour imposer les oscillations à la goutte est l'utilisation d'un système piézoélectrique qui va comprimer ou dilater un volume du liquide positionné en amont de la goutte mais qui lui est relié : la déformation est transmise à la goutte. La gamme des fréquences qu'il est possible d'imposer à la goutte est limitée par la capacité du logiciel d'acquisition et de traitement des données associé au dispositif.

La goutte formée peut être une goutte pendante ou bien une goutte sphérique (volume plus faible). Le système est observé par rétroéclairage à l'aide d'une caméra équipée d'un objectif. Un logiciel d'analyse d'image extrait le profil de la goutte pendant que les oscillations sont réalisées. Il définit les paramètres géométriques de la goutte pour déterminer les variations d'aire et de tension interfaciale au cours du temps pendant que les oscillations sont appliquées :

$$A(t) = A_0 + \Delta A \cos(\omega t + \varphi_1)$$

$$\gamma(t) = \gamma_0 + \Delta\gamma \cos(\omega t + \varphi_2)$$

γ_0 est la tension interfaciale moyenne et $\delta = \varphi_1 - \varphi_2$. Les paramètres A_0, ΔA, $\Delta\gamma$ et δ sont déterminés. Ainsi, les valeurs des modules élastique et visqueux sont calculées.

De la même manière que pour la méthode de la goutte pendante, les densités des phases doivent être connues ainsi que l'échelle des images (grossissement induit par l'objectif). Il est possible de suivre l'évolution cinétique des paramètres rhéologiques en réalisant plusieurs mesures au cours du temps.

2.6.2.3. Protocole expérimental

Nous étudions la complexation des polyélectrolytes à l'interface entre une goutte de solution de carbomer à 0,005 % w/w dans l'eau, mise en contact avec des mélanges d'amodiméthicone dans

l'ININ à différentes concentrations. Les mélanges utilisés sont les mêmes que pour les mesures de tension interfaciale à l'aide de la goutte pendante (partie 2.5). Nous considérons également le cas de l'ININ pur sans amodiméthicone.

La méthode de la goutte oscillante est appliquée pour une goutte sphérique formée à l'extrémité d'une aiguille. Le système est représenté dans la Figure 2.30 :

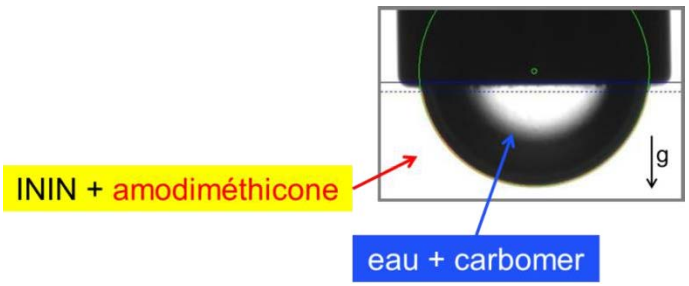


Figure 2.30 – Système pour la mesure des paramètres rhéologiques de la membrane de coacervat entre deux phases contenant les polyélectrolytes par la méthode de la goutte oscillante.

Nous utilisons un tensiomètre (Krüss DSA 30) équipé d'un module de rhéologie (Krüss DS4265 avec un système complémentaire UGR3260). Le logiciel associé au tensiomètre (Krüss SW3262) permet de contrôler les paramètres des oscillations générées et d'analyser les images obtenues de la goutte oscillante. Le principe de fonctionnement du module de rhéologie est décrit en Annexe B.1.

Afin de réaliser les mesures, une goutte de phase aqueuse est formée à l'extrémité d'une aiguille en acier de diamètre externe 1,83 mm. Une cuve en verre optique contenant la phase organique est positionnée en-dessous de l'aiguille sur le plateau mobile. La cuve contenant la phase organique est amenée au contact de la phase aqueuse. Au moment du contact entre les deux phases, un chronomètre est déclenché. Le volume de la goutte est augmenté jusqu'à atteindre la valeur d'environ 0,55 µL. Au cours du temps, les oscillations sont réalisées sur la goutte afin d'étudier l'évolution cinétique des paramètres rhéologiques.

La fréquence des oscillations sinusoïdales appliquées est de 1 Hz, la déformation interfaciale α est fixée à 1 %. Pour chaque mesure, la goutte possède un volume de 0,55 ± 0,02 µL. La déformation est appliquée de telle sorte qu'au moins 10 périodes d'oscillations soient réalisées, ce qui permet au logiciel de calculer les paramètres rhéologiques. Nous reportons ainsi les valeurs calculées de E' et E" en fonction de l'âge de la goutte formée. La valeur moyenne de la tension interfaciale pendant les oscillations est également indiquée, issue de la mesure directe de la pression au sein de la goutte. De plus, le logiciel détermine la valeur effective de la déformation interfaciale : il est donc possible de s'assurer que la consigne appliquée sur α est respectée. Lorsque la déformation est différente de 1,0 ± 0,1 %, la mesure est répétée jusqu'à ce que la déformation α corresponde à la valeur imposée. Pour chaque concentration en amodiméthicone dans l'ININ, le suivi cinétique des valeurs des modules rhéologiques est mesuré sur une période d'au moins 4 heures, puis la goutte est laissée à équilibrer pendant une nuit. Quelques mesures de cinétique sont également réalisées environ 20 heures après la formation de la goutte.

21 heures après le contact des phases, une seconde série de mesures est réalisée sur la goutte. Nous étudions alors l'évolution des paramètres rhéologiques en fonction de la fréquence des

oscillations appliquées. La déformation imposée est toujours α = 1 %. Les fréquences d'oscillations appliquées sont comprises entre 0,05 et 5 Hz. Pour chaque fréquence, les oscillations sont réalisées pour une durée correspondant à au moins 10 périodes, et chaque mesure est réalisée 4 fois. La gamme de fréquence est limitée par la capacité du logiciel de traitement, il n'a pas été possible d'atteindre des fréquences plus élevées.

En comparant les valeurs de la tension interfaciale mesurées avec ce dispositif expérimental avec celles obtenues par la méthode de la goutte pendante (pour les mêmes compositions des phases et pour une même durée de stabilisation), il apparaît que les résultats sont très proches (ils sont présentés en Annexe B.2). Ceci indique que la calibration du dispositif expérimental a été correctement réalisée.

2.6.2.4. Evolution des paramètres rhéologiques en fonction de la concentration en polymère dans l'huile

Pour l'ensemble des concentrations en amodiméthicone dans l'ININ considérées, la composante élastique du module de dilatation interfaciale est prépondérante par rapport à la composante visqueuse (l'écart est au minimum d'un facteur 5 et au maximum d'un facteur 200). Nous discutons seulement ici les résultats concernant la valeur du module élastique E'.

L'évolution cinétique de E' selon la concentration en amodiméthicone dans l'ININ, ainsi que l'effet de la fréquence sur la valeur de E' après environ 21 heures de stabilisation pour les différentes phases organiques considérées sont présentés en Annexe B. Ici nous examinons uniquement les résultats obtenus avec une fréquence d'oscillation de 1 Hz.

De plus, nous rappelons que pour le système « dilué » considéré ici (phase aqueuse de carbomer à 0,005 % w/w dans l'eau), nous avons observé que la formation de la membrane n'est pas homogène sur l'ensemble de l'interface même après 24 heures de stabilisation de la goutte. Les modules élastiques mesurés correspondent donc à un système non interconnecté : les zones avec des complexes à l'interface ne sont pas toutes au contact les unes des autres et ne forment pas un film continu.

Nous présentons dans la Figure 2.31 l'évolution du module élastique E' en fonction de la concentration en amodiméthicone dans l'ININ, pour deux durées de stabilisation de la goutte : 3 heures et environ 21 heures après formation de la goutte de phase aqueuse dans la phase organique.

D'après les résultats du module élastique E' mesurés après 3 heures de stabilisation (symboles en noir sur la Figure 2.31), l'évolution n'est pas monotone avec la concentration en amodiméthicone dans l'ININ. En effet, pour les faibles concentrations, la valeur de E' augmente jusqu'à atteindre un maximum (environ 50 $mN.m^{-1}$) pour une concentration en amodiméthicone dans l'ININ de 0,025 % w/w. Pour les concentrations plus élevées, la valeur de E' diminue lorsque la concentration en amodiméthicone dans l'ININ augmente. Cependant, après 3 heures de stabilisation, le système est toujours en train d'évoluer.

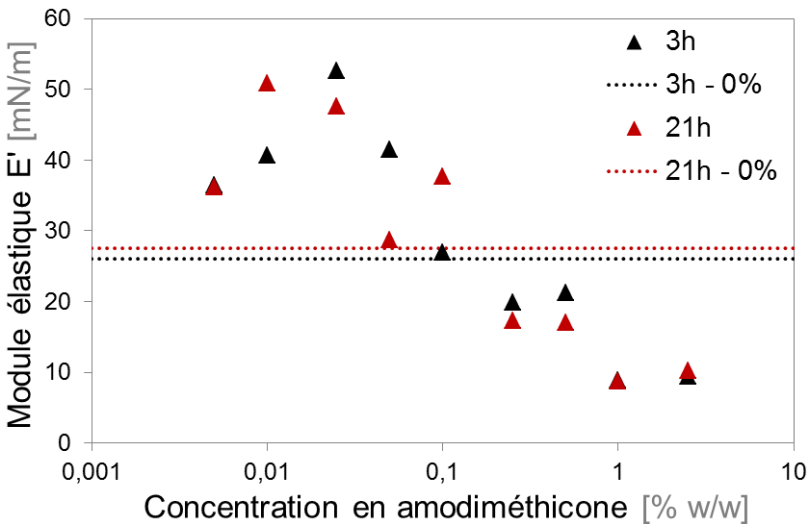


Figure 2.31 —Evolution du module élastique en fonction de la concentration en amodiméthicone dans l'ININ. Résultats expérimentaux mesurés 3 heures (symboles en noir) et environ 21 heures (symboles en rouge) après la formation de la goutte (constituée d'une solution de carbomer à 0,005 % w/w dans l'eau). Lorsque la phase organique est uniquement constituée d'ININ, la valeur du module mesuré dans les mêmes conditions après 3 heures est de 26,0 ± 0,5 $mN.m^{-1}$; après environ 21 heures, elle est de 27,5 ± 0,5 $mN.m^{-1}$. Ces valeurs sont indiquées par les lignes en pointillés (0 % d'amodiméthicone).

Les résultats obtenus environ 21 heures après la formation de la goutte (symboles en rouge sur la Figure 2.31) confirment que l'évolution de E' n'est pas monotone avec la concentration en amodiméthicone dans l'ININ. A partir des résultats en cinétique du module élastique (présentés en Annexe A.1), nous observons que seul le système à 0,005 % w/w d'amodiméthicone dans l'ININ continue d'évoluer 21 heures après la formation de la goutte. La valeur de E' correspondante ne reflète pas l'état stationnaire, le système est limité par la diffusion des molécules d'amodiméthicone vers l'interface.

Pour les concentrations en amodiméthicone dans l'ININ supérieures ou égales à 0,01 % w/w, le système n'évolue plus : les mesures de la tension interfaciale indiquent que dans ces situations la valeur de saturation est atteinte. Il apparaît que la valeur de E' diminue globalement lorsque la concentration en amodiméthicone dans l'ININ augmente, et ce pour des concentrations supérieures ou égales à 0,01 % w/w. Pour les systèmes dont la concentration en amodiméthicone dans l'ININ est supérieure ou égales à 0,25 % w/w, les valeurs de E' sont inférieures à celles obtenues pour un système sans amodiméthicone (phase organique constituée d'ININ pur, seuls les microgels de carbomer sont présents à l'interface). Pour les concentrations de 1 et 2,5 % w/w d'amodiméthicone dans l'ININ, le module élastique semble avoir atteint une valeur d'équilibre (égale à environ 10 $mN.m^{-1}$).

En l'absence d'amodiméthicone, le système possède une élasticité. Les microgels à l'interface peuvent présenter de faibles réarrangements sous l'effet de la déformation appliquée : ils peuvent s'étendre ou se comprimer légèrement. La compressibilité de microgels adsorbés à une interface eau-huile a notamment été constatée dans le cas de microgels de pNIPAM, réticulés ou non ou bien chargés ou non [Pinaud *et al.*, 2014 ; Geisel *et al.*, 2014].

Nous attribuons l'évolution du module élastique lorsque la concentration en amodiméthicone dans l'ININ augmente dans le système au fait que la conformation des macromolécules et leur état d'adsorption à l'interface varie.

En effet, tant que l'interface n'est pas saturée, les molécules d'amodiméthicone s'adsorbent initialement en un ou plusieurs points, puis ont la possibilité de se réarranger afin d'augmenter le nombre de leurs parties hydrophiles ancrées. Ce mécanisme est favorable thermodynamiquement, en raison du gain entropique causé par la libération des molécules d'ININ de la conformation bloquée dans laquelle elles se trouvent lorsqu'elles sont autour des parties polaires de l'amodiméthicone. Autrement dit, les chaînes maximisent leur aire de contact à l'interface pour former plusieurs points d'adsorption et/ou d'interactions électrostatiques avec le carbomer. Ainsi, du fait de l' « étalement » des chaînes de l'amodiméthicone à l'interface, il est probable qu'une même molécule interagisse avec plusieurs microgels de carbomer : il y a des pontages entre les microgels par les molécules d'amodiméthicone. Lorsque la concentration en amodiméthicone augmente, davantage de macromolécules atteignent l'interface et s'y adsorbent pour le recouvrir au maximum : Γ augmente jusqu'à ce que le recouvrement soit total et la tension interfaciale atteint sa valeur de saturation. Nous émettons l'hypothèse que cette situation correspond à la valeur maximale du module élastique : les polyélectrolytes forment un réseau fortement interconnecté à l'interface, la cohésion du système est *a priori* optimale.

Cette configuration, ainsi que celles proposées lorsque la concentration en amodiméthicone dans l'ININ et à l'interface augmente (qui sont discutées ensuite) sont schématisées dans la Figure 2.32 :

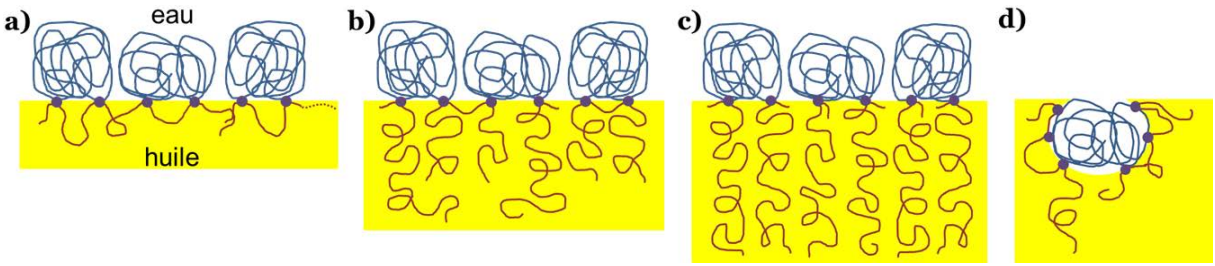


Figure 2.32 — Représentation schématique des configurations proposées des polymères à l'interface eau-huile, dans les cas où l'interface est saturée en amodiméthicone (la tension interfaciale et le module élastique n'évoluent plus dans le temps). Les microgels de carbomer sont représentés en bleu, les molécules d'amodiméthicone en rouge (l'échelle n'est pas respectée) ; les points d'interaction électrostatique entre les deux polyélectrolytes sont représentés en violet.
a) Faible concentration en amodiméthicone à l'interface : les chaînes sont déployées pour occuper une aire maximale et forment des ponts entre les microgels ;
b) Concentration intermédiaire en amodiméthicone à l'interface : la probabilité de former des ponts entre les microgels est plus faible ;
c) Forte concentration en amodiméthicone à l'interface : conformation en « brosses », les microgels de carbomer ne sont plus pontés ;
d) Représentation à l'échelle d'un seul microgel de carbomer : l'amodiméthicone a tendance à le solubiliser dans l'huile.

Quand la concentration augmente davantage alors que l'interface est saturée, les possibilités pour l'amodiméthicone de s'adsorber en de multiples points de l'interface eau-huile et de se réorganiser diminuent, en raison de la gêne stérique induite par les autres macromolécules. Lorsque le nombre total de points d'interactions entre une chaîne d'amodiméthicone et le carbomer diminue, la

probabilité qu'une chaîne interagisse avec différents microgels de carbomer pour les ponter diminue (Figure 2.32-b). Ainsi, la cohésion du système et la valeur du module élastique diminuent également. Dans le cas d'une très forte concentration en amodiméthicone dans l'ININ induisant une importante gêne stérique, le système peut atteindre le cas extrême pour lequel chaque molécule n'est adsorbée à l'interface eau-huile que par un seul point d'ancrage : les molécules adoptent une conformation en « brosses » à l'interface et il n'existe plus de pontages entre les microgels de carbomer (Figure 2.32-c).

Afin d'expliquer le fait que les valeurs de E' obtenues pour les concentrations les plus élevées en amodiméthicone dans l'ININ soient inférieures à celle obtenue lorsque seuls les microgels de carbomer sont présents à l'interface, une hypothèse s'appuyant sur les observations réalisées par l'équipe de l'université d'Eindhoven (partie 2.6.1) est envisagée. Il est possible que les microgels de carbomer soient solubilisés par les molécules d'amodiméthicone. Ils peuvent alors présenter une protrusion dans la phase organique, voire migrer complètement dans l'ININ (Figure 2.32-d). Ce phénomène correspond à une sorte de micellisation ou d'émulsification locale, et conduit à une modification de l'état d'adsorption des microgels à l'interface. Ainsi, il y a une évolution de l'angle de contact que forment les microgels avec l'interface. Par analogie avec des particules adsorbées à une interface eau-huile pour une émulsion de Pickering, nous pouvons considérer que le mouillage des microgels dans l'ININ augmente. Cela expliquerait ainsi la diminution de la valeur du module élastique pour les concentrations en amodiméthicone dans l'ININ les plus élevées.

Lors d'essais préliminaires de rhéologie interfaciale, nous avions constaté un effet de la dynamique d'adsorption et de complexation des polyélectrolytes à l'interface. Une goutte sphérique constituée de carbomer à 0,005 % w/w dans l'eau a été laissée pendant 5 jours dans une phase organique constituée d'amodiméthicone dans l'ININ à 0,05 % w/w. Après ces 5 jours d'immersion, l'interface présente un aspect opaque et semble s'être épaissie. Cette observation est illustrée dans la Figure 2.33 :

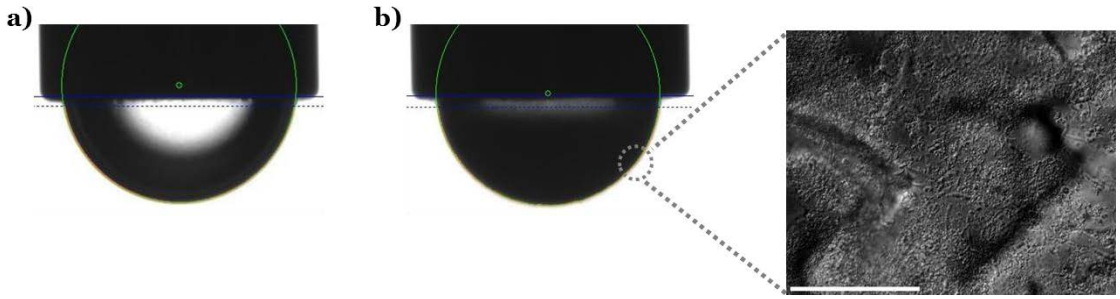


Figure 2.33 – Aspects de l'interface d'une goutte de phase aqueuse de carbomer à 0,005 % w/w dans l'eau formée dans une phase organique d'amodiméthicone à 0,05 % w/w dans l'ININ, pour différents âges de l'interface.
a) Cliché de la goutte environ 7 heures après sa formation ;
b) Cliché de la goutte 5 jours après sa formation et cliché de microscopie optique de la membrane formée (barre d'échelle = 100 µm). La valeur du module élastique obtenue après 5 jours est environ 3 fois plus élevée que celle mesurée 7 heures après la formation de la goutte.

Le film formé correspond à une phase solide homogène, très probablement composée d'un assemblage des complexes de polyélectrolytes à l'interface. Il s'agit en quelque sorte d'un coacervat,

qui s'est constitué dans le temps au fur et à mesure que les polyélectrolytes atteignent l'interface : le volume de phase organique (contenu dans la cuve) peut être vu comme un réservoir d'amodiméthicone.

Cette observation vient appuyer l'hypothèse que la complexation interfaciale des deux polyélectrolytes entraîne un réarrangement de l'adsorption des microgels de carbomer à l'interface : les molécules d'amodiméthicone ont tendance à déplacer les microgels vers la phase organique pour multiplier le nombre des interactions électrostatiques (Figure 2.32-d). La phase solide formée correspond à un réseau dense de complexes de polyélectrolytes.

La dimension dynamique du phénomène est non négligeable : la morphologie du film évolue avec le temps. Cela indique qu'elle dépend de la quantité de macromolécules à l'interface, celle-ci étant limitée par leur vitesse de diffusion (autrement dit leur concentration).

Afin de confirmer et de visualiser ce phénomène supposé d'émulsification locale, différentes méthodologies pourraient être envisagées. L'évolution cinétique de l'épaisseur du film interfacial peut être suivie par ellipsométrie ou réflectométrie. L'observation locale directe par microcopie confocale de l'interface eau-huile dans le cas où l'une des phases est colorée ou bien lorsque les polyélectrolytes sont marqués par fluorescence permettrait de révéler l'incorporation des microgels de carbomer dans la phase organique. Une étude systématique de la mise en contact de gouttes des deux phases, pour différentes concentrations en polyélectrolytes, pourrait ainsi mettre en évidence cette instabilité interfaciale.

2.7. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons présenté notre système d'étude, et mis en évidence l'association des polyélectrolytes utilisés à l'interface eau-huile pour former la membrane. Pris séparément, ils possèdent tous deux la capacité de s'adsorber à une interface eau-huile, si leur concentration est suffisamment importante. La réaction de complexation du carbomer (dans la phase aqueuse) avec l'amodiméthicone (dans la phase organique) a lieu à l'interface. Même dans le cas où les concentrations en polyélectrolytes sont faibles dans les phases, ils interagissent et se complexent. Une stabilisation optimale de l'interface est réalisée lorsque les concentrations en polyélectrolytes sont suffisamment élevées pour conduire à la formation d'une membrane solide homogène, comme une peau autour de la goutte.

Nous avons montré qu'il était possible de fabriquer des émulsions en utilisant la complexation interfaciale comme méthode de stabilisation de l'interface. La présence de la membrane prévient la déstabilisation de l'émulsion en empêchant la coalescence des gouttes. La formation de ce film solide permet *a priori* de stabiliser des gouttes de toutes tailles, sous réserve que les concentrations en polyélectrolytes permettent la formation optimale de la membrane.

Nous allons maintenant présenter la méthode de fabrication de l'émulsion millimétrique, pour laquelle cette technique de complexation interfaciale entre en jeu.

CHAPITRE 3

FABRICATION ET STABILITE DE L'EMULSION MILLIMETRIQUE

3.1. Introduction

L'émulsion millimétrique est fabriquée grâce à une technique de co-écoulement dans un système millifluidique. Ainsi, les gouttes sont produites une à une et leur taille est uniforme. Ce sont des gouttes d'huile dispersées dans une phase aqueuse, stabilisées par une membrane résultant de la complexation interfaciale de deux polyélectrolytes. La taille des gouttes dépend des conditions de l'écoulement des phases dans le procédé de fabrication (vitesse des fluides et dimensions du dispositif), mais également de nombreux facteurs physico-chimiques tels que la tension interfaciale entre les phases ou leurs viscosités respectives. Après la fabrication, l'environnement des gouttes peut être modifié en changeant la composition de la phase aqueuse dans laquelle elles sont dispersées.

Dans ce chapitre, nous présentons le procédé qui permet de fabriquer l'émulsion millimétrique, il s'agit de la technologie NéoBulle™ développée par Capsum. Nous examinons ensuite le matériau obtenu, les NéoBulles (NB) et l'impact de différentes conditions de fabrication sur celles-ci : les paramètres du procédé lui-même (débits des phases, dimensions du dispositif millifluidique) ou bien la formulation. Enfin, nous étudions l'effet de l'environnement physico-chimique des gouttes sur leur stabilité, en faisant varier la force ionique et le pH de la phase aqueuse dans laquelle sont les NB.

3.2. Description du procédé de fabrication : la technologie NéoBulle™

Les gouttes de l'émulsion millimétrique sont produites une à une à l'aide d'un dispositif de co-écoulement multiphasique. La phase organique constitue la phase interne, la phase aqueuse constitue la phase externe. L'écoulement des phases est réalisé au sein d'un dispositif millifluidique développé spécifiquement pour cette application par Capsum.

Dans cette partie, nous décrivons tout d'abord le mécanisme de formation des gouttes d'émulsion grâce au cisaillement en co-écoulement. Nous présentons ensuite le système de phases utilisé pour la fabrication des NB, puis le procédé de fabrication des gouttes d'émulsion millimétrique. La dispersion des gouttes de phase organique dans la phase aqueuse, ainsi que leur stabilisation grâce à la formation de la membrane à l'interface eau-huile sont deux phénomènes qui ont lieu en une seule étape de fabrication.

3.2.1. Emulsification grâce au cisaillement en co-écoulement

Nous détaillons ici la production de gouttes d'émulsion monodisperse obtenue pour une géométrie de « co-flowing » (co-écoulement) en régime « dripping » (ou goutte à goutte), introduite dans le Chapitre 1 (partie 1.4.2). Les gouttes sont formées à l'extrémité d'un tube et se détachent quand elles atteignent une taille telle que l'entraînement dû à l'écoulement de la phase externe est supérieur à la tension interfaciale.

Cette technique a notamment été étudiée par Umbanhowar *et al.* [2000], dans le cas de la production de gouttes monodisperses d'émulsion O/W. La phase externe est une solution aqueuse contenant un tensioactif (le dodécylsulfate de sodium, **SDS**) et différentes huiles sont utilisées comme phase interne pour étudier l'influence de la viscosité et de la tension de surface. L'impact des débits des phases interne et externe est également examiné. Cramer *et al.* [2004] ont également étudié ce mécanisme de formation de gouttes d'émulsion selon les paramètres du co-écoulement, mais pour un système W/O et à différentes échelles.

Le mécanisme d'émulsification comprend deux étapes : tout d'abord le grossissement d'une goutte de phase interne à l'extrémité du tube, puis la formation d'une instabilité capillaire conduisant au détachement de la goutte. En régime goutte à goutte, le débit de la phase interne est généralement faible par rapport à celui de la phase externe. Les forces qui s'exercent sur la goutte sont la tension interfaciale (qui tend à la maintenir accrochée au capillaire) et l'entraînement visqueux dû à la phase externe (qui cisaille la goutte et tend à l'éloigner du capillaire). La nature et les débits des phases étant fixés, la tension interfaciale est également fixe en l'absence de tensioactifs. Dans le cas où des tensioactifs sont présents dans le système, la valeur de la tension interfaciale peut varier au cours de la fragmentation. Elle dépend de leur vitesse d'adsorption à l'interface eau-huile en comparaison avec la durée caractéristique de fragmentation : si l'adsorption des tensioactifs est suffisamment rapide, la valeur de la tension interfaciale est considérée comme fixe. Les paramètres de l'écoulement étant constants, la force d'entraînement augmente lorsque la taille de la goutte augmente. Au fur et à mesure

que la goutte grossit, la force due à la tension interfaciale ne suffit plus à la retenir : un pont capillaire se forme entre la goutte et l'extrémité du tube et elle finit par se détacher. Ces étapes sont représentées dans la Figure 3.1. Après le détachement, la goutte relaxe vers une forme sphérique et est entraînée avec l'écoulement.

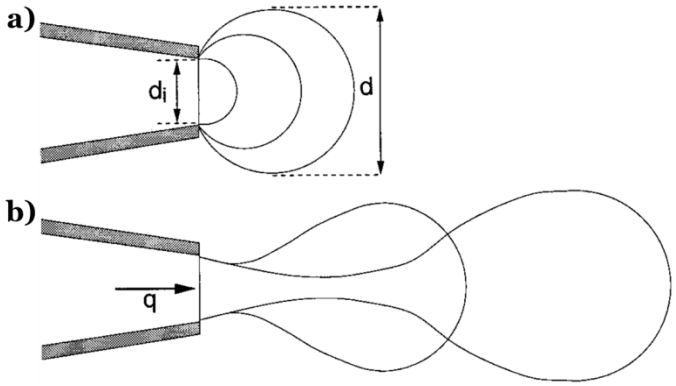


Figure 3.1 — Schémas des étapes d'évolution d'une goutte (la phase externe n'est pas représentée). *D'après Umbanhowar et al. [2000].*
a) Croissance ;
b) Séparation.

Les nombres sans dimension permettant de caractériser l'écoulement pour la formation de gouttes sont le nombre de Reynolds (Re), le nombre capillaire (Ca), mais également le nombre de Bond (**Bo**). Ce nombre sans dimension évalue le ratio entre les forces de gravité et les forces interfaciales, son expression est la suivante :

$$\mathrm{Bo} = \frac{\Delta\rho\ g\ R^2}{\gamma}$$

Dans le système de co-écoulement considéré ici, R correspond au rayon interne du capillaire : $2R = d_i$ sur la Figure 3.1-a. Etant donné les faibles dimensions des capillaires généralement utilisés dans les dispositifs, la valeur de Bo est faible et les effets des forces de gravité sont négligeables. Il est également possible de considérer le nombre de Froude (**Fr**), qui représente la compétition entre l'énergie cinétique d'un fluide par rapport à son énergie potentielle de gravité, son expression est la suivante :

$$\mathrm{Fr} = \frac{v^2}{gR}$$

Plus la vitesse du fluide est grande et moins il sera affecté par les forces de gravité. Dans les conditions d'écoulement considérées dans ce régime goutte-à-goutte en co-écoulement, les forces de gravité sont toujours présentes mais généralement négligeables.

Les études d'Umbanhowar *et al.* [200] et de Cramer *et al.* [2004] ont mis en évidence l'influence de différents paramètres de l'écoulement sur la taille des gouttes obtenues dans ce régime goutte à goutte : il s'agit de paramètres liés à l'écoulement (vitesses des phases) ou à la nature des phases (viscosité, tension interfaciale).

- **Vitesse** : la taille des gouttes formées diminue lorsque la vitesse du fluide externe augmente. En effet, l'équilibre entre les forces opposées (cisaillement et tension

interfaciale) est atteint plus rapidement en raison de l'augmentation de l'entraînement. En conséquence, la phase interne s'accumule sur une durée plus courte et donc la taille des gouttes est plus faible. Par ailleurs, leur diamètre augmente lorsque le débit (et donc la vitesse) de la phase interne augmente ;

- **Viscosité** : lorsque la viscosité de la phase externe augmente, l'entraînement de la goutte est plus important. La séparation va être plus rapide, autrement dit la phase interne s'accumule sur une durée plus courte et donc la taille des gouttes sera plus faible. Plus la viscosité de la phase interne augmente et plus les gouttes vont s'allonger. Autrement dit, la longueur du pont capillaire est plus importante et la durée de l'étape de séparation augmente [Zhang *et al.*, 1997]. Cramer *et al.* [2004] ont cependant observé que la taille des gouttes n'est que peu affectée par l'augmentation de la viscosité de la phase interne ;
- **Tension interfaciale** : les auteurs ont aussi montré l'effet de la variation de ce paramètre en modifiant la quantité de SDS dans la phase continue [Umbanhowar *et al.*, 2000] ou en utilisant différentes phase internes conduisant à différentes valeurs de la tension interfaciale [Cramer *et al.*, 2004]. D'une manière générale, lorsque la tension interfaciale diminue, l'équilibre des forces est atteint plus rapidement et la taille des gouttes formées diminue. Par ailleurs, si le système de phases ne contient pas d'agent stabilisant ou bien si sa concentration est trop faible (ou si la vitesse d'adsorption des tensioactifs est trop lente par rapport aux durées mises en jeu), les gouttes se forment mais coalescent lorsqu'elles se rencontrent. Si la quantité de tensioactifs est suffisante pour bien recouvrir les interfaces (ou bien si l'adsorption est suffisamment rapide), les interfaces seront bien protégées et l'émulsion formée sera plus stable.

La taille des gouttes peut ainsi être parfaitement contrôlée selon les paramètres de l'écoulement. Umbanhowar *et al.* [2000] ont proposé un modèle pour prédire la taille des objets formés dans un régime goutte à goutte en co-écoulement, en considérant l'équilibre des forces s'exerçant sur les gouttes lors de leur formation. Pour un canal de diamètre interne d_i et selon les paramètres de l'écoulement, les auteurs distinguent deux situations. Lorsque le débit de la phase externe q_o est très supérieur à celui de la phase interne q, le diamètre des gouttes d peut être prédit à partir de l'équation suivante :

$$\frac{d}{d_i} \approx 1 + \frac{1}{3Ca}$$

Dans ce régime, le paramètre qui contrôle la taille des gouttes est donc le nombre capillaire, c'est-à-dire la vitesse de la phase externe lorsque la nature des fluides est fixée (viscosité et tension interfaciale du système). Lorsque le débit de la phase interne q ne peut pas être négligé devant q_o, la taille des gouttes est obtenue à partir de l'équation suivante :

$$\frac{d}{d_i} \approx 1 + \left(\frac{q}{q_o}\right)^{\frac{1}{3}} \quad \text{avec} \quad q_0 = \frac{\pi\, {d_i}^2\, \gamma}{3\, \eta_{\text{phase continue}}}$$

De manière générale, le diamètre des gouttes est du même ordre de grandeur que le diamètre interne du capillaire à l'extrémité duquel elles se forment. Les gammes de taille de gouttes considérées

dans les études d'Umbanhowar *et al.* [2000] et de Cramer *et al.* [2004] sont en effet comprises entre 1 et 10 fois la valeur du diamètre du capillaire.

Les dimensions des canaux et des gouttes dans l'étude d'Umbanhowar *et al.* [2000] sont de l'ordre de quelques micromètres mais il est possible de transposer cette méthode à l'échelle millimétrique. L'étude de Cramer *et al.* [2004] rapporte la formation de gouttes jusqu'à 1 mm de diamètre. Shao *et al.* [2013] ont fabriqué des émulsions dont la taille de gouttes atteint 2 mm.

C'est cette méthode d'émulsification grâce au co-écoulement de liquides immiscibles que nous utilisons pour fabriquer l'émulsion millimétrique. Nous présentons à présent les paramètres utilisés : système de phases, dispositif expérimental et conditions de fabrication.

3.2.2. Système de phases

Les polyélectrolytes et leurs dispersants respectifs sont les mêmes que ceux présentés dans le Chapitre 2 (partie 2.4.1) : le polyélectrolyte cationique soluble dans l'huile est l'amodiméthicone, dispersé dans de l'ININ ; le polyélectrolyte anionique est le carbomer, dispersé dans de l'eau ultra-pure (MilliQ).

La phase organique est un mélange d'amodiméthicone à 0,5 % w/w dans l'ININ. Un mélange initial contenant 50 % w/w d'amodiméthicone et 50 % w/w d'ININ est préparé, les masses des deux composés sont successivement pesées. Puis ce mélange est dilué dans de l'ININ pour atteindre la concentration souhaitée (1 g de mélange initial pour préparer 100 g de mélange final à 0,5 % w/w).

La phase aqueuse est une solution de carbomer à 0,5 % w/w dans de l'eau ultra-pure. Elle est préparée en pesant la quantité souhaitée de carbomer puis en ajoutant de l'eau (5 g de carbomer pour préparer 1 kg, soit environ 1 L, de solution à 0,5 % w/w). L'homogénéisation est réalisée par agitation magnétique pendant au minimum 15 heures (une nuit). La solution de carbomer est généralement préparée la veille de la fabrication de l'émulsion millimétrique.

Pour les concentrations considérées, la réaction de complexation interfaciale a immédiatement lieu lors du contact des deux phases. Ainsi, au sein d'un dispositif de co-écoulement, la réaction va modifier le mécanisme de formation des gouttes. Même si les phases sont en écoulement, il est certain que la présence de la membrane formée à l'interface entre les phases perturbe le phénomène de goutte à goutte et conduise à une perte de contrôle de la taille des gouttes, et éventuellement à terme à l'encrassement des canaux (en raison de la présence de la phase solide issue de la complexation interfaciale des polyélectrolytes).

Afin d'éviter cela, une troisième phase est ajoutée dans le système, constituée uniquement d'ININ. Ainsi, elle est entièrement miscible avec la phase interne composée d'amodiméthicone à 0,5 % w/w dans l'ININ. Elle est introduite de manière intermédiaire, entre les phases interne et externe, et permet de retarder la rencontre des polyélectrolytes à l'interface eau-huile.

3.2.3. Co-écoulement à 3 voies et complexation interfaciale en ligne

Capsum a développé un dispositif millifluidique permettant l'écoulement colinéaire des trois phases. Il est en résine époxy, fabriqué sur mesure à l'aide d'une méthode de stéréolithographie [Melchels *et al.*, 2010]. Il possède trois entrées, une pour chacune des phases, et une sortie qui permet de collecter les gouttes formées.

La phase interne constituée d'amodiméthicone dans l'ININ est appelée **IF** (inner fluid). La phase intermédiaire d'ININ pur est appelée **MF** (middle fluid). La phase externe constituée de carbomer dans l'eau ultra-pure est appelée **OF** (outer fluid). Nous notons $\mathbf{Q_{IF}}$, $\mathbf{Q_{MF}}$ et $\mathbf{Q_{OF}}$ les débits respectifs des phases d'IF, de MF et d'OF.

Le procédé fonctionne dans un régime goutte à goutte. En effet, le débit de la phase organique ($Q_{IF} + Q_{MF}$) est généralement faible par rapport au débit de la phase externe aqueuse (Q_{OF}). Les gouttes sont formées une à une à l'extrémité du canal d'injection de la phase organique (IF et MF), et sont ensuite entraînées avec l'écoulement de la phase externe (OF). Les conditions générales de fabrication de l'émulsion seront présentées par la suite. La dépendance de la taille des gouttes obtenues en fonction des paramètres de l'écoulement (débits des phases et dimensions des canaux) sera également développée.

Les phases sont injectées dans le dispositif grâce à des pousses-seringues (Harvard apparatus PHD 2000) qui permettent de contrôler les débits. Les phases sont placées dans des seringues reliées au dispositif millifluidique via des tubes souples en silicone. La sortie du dispositif est orientée verticalement vers le haut et elle est connectée à un tube de collecte afin de récupérer l'émulsion millimétrique en aval du procédé de fabrication dans un flacon.

La Figure 3.2 présente des clichés du montage expérimental.

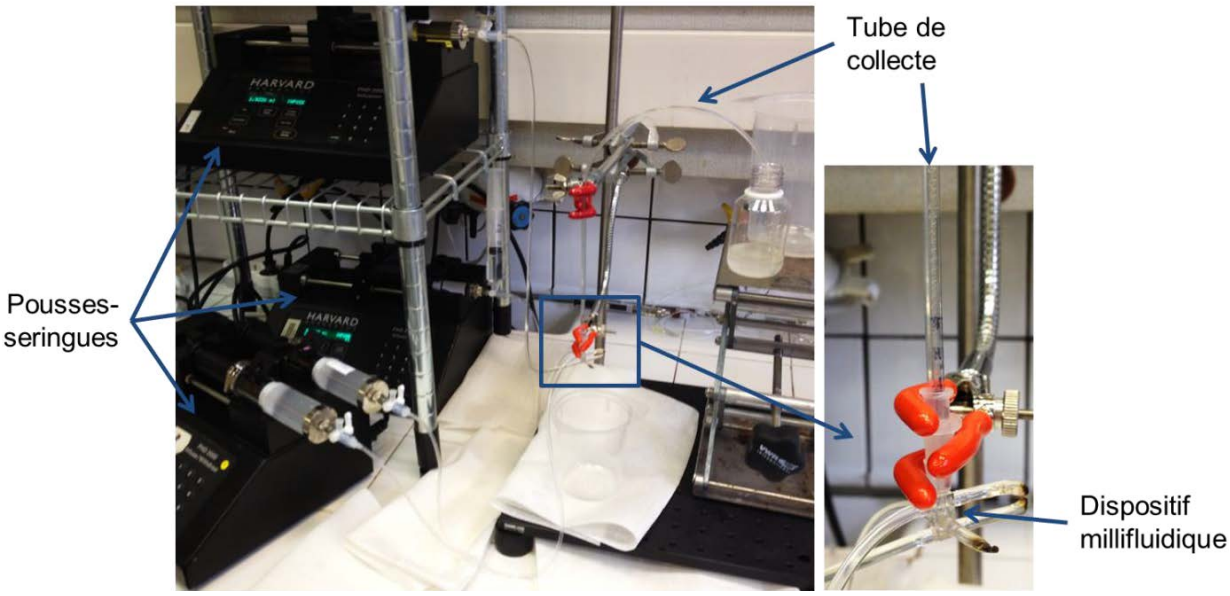


Figure 3.2 — Clichés du dispositif expérimental permettant la fabrication des NB.

Notons que, malgré le fait que les NB soient entraînées dans le flux d'OF, leur vitesse diminue lorsqu'elles atteignent le « coude » du tube de collecte. Elles sont ainsi au contact les unes des autres. Cependant, elles ne coalescent pas en raison de la présence de la membrane de polymère. Considérons à présent le mécanisme de complexation interfaciale en ligne.

L'émulsification et la stabilisation des gouttes sont réalisées en une seule étape de fabrication. Comme nous l'avons mentionné précédemment, la présence de la phase intermédiaire d'ININ pur (MF) permet de retarder la rencontre entre les deux polyélectrolytes à l'interface eau-huile. Ainsi, les gouttes sont formées en régime goutte à goutte [Umbanhowar *et al.*, 2000] sans perturbations liées à la réaction de complexation.

Au fur et à mesure qu'une goutte s'éloigne de l'extrémité du canal, l'amodiméthicone diffuse vers l'interface eau-huile. La réaction de complexation conduisant à la formation de la membrane a alors lieu lorsque les deux polyélectrolytes se rencontrent et interagissent. Ainsi, les gouttes sont formées une à une et il n'y a pas de contact entre elles pendant la formation de la membrane. En effet, après le détachement elles sont entraînées par le flux de phase externe, il n'y a donc pas de coalescence possible.

La Figure 3.3 représente ce procédé de complexation en ligne :

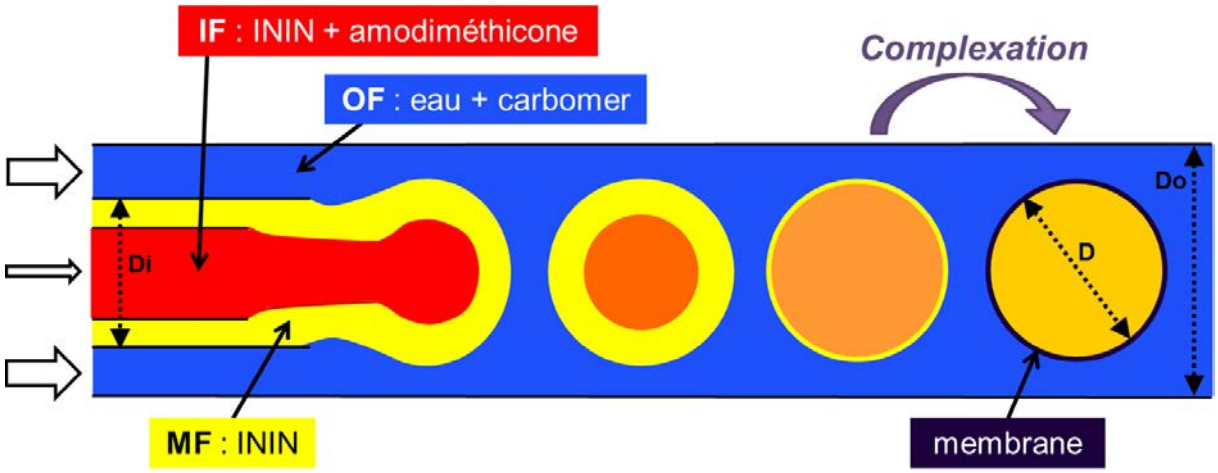


Figure 3.3 — Représentation schématique du procédé de fabrication des NéoBulles : diffusion de l'amodiméthicone puis complexation interfaciale des deux polyélectrolytes sous écoulement, en aval de l'émulsification réalisée à l'aide d'un co-écoulement à 3 voies en régime goutte à goutte. Nous indiquons également les dimensions du dispositif : Di est le diamètre du canal d'injection de la phase organique ; Do est le diamètre du canal d'injection de la phase externe et dans lequel s'écoulent les gouttes formées ; D est le diamètre des gouttes.

Une fois que la réaction de complexation interfaciale a eu lieu, les interfaces sont protégées par la membrane. Même si par la suite les gouttes sont au contact, dans le tube de collecte ou dans le flacon, elles ne vont pas fusionner.

Ce procédé permet donc, en une seule étape, d'obtenir une émulsion calibrée de gouttes d'huile dans une phase aqueuse, stabilisées par une membrane. Ce sont les NéoBulles (NB).

3.2.4. Conditions générales de fabrication des NéoBulles

Nous présentons ici les conditions spécifiques utilisées pour fabriquer des NB au laboratoire. Sauf indication contraire, les NB considérées pour les expérimentations décrites dans la suite de ce manuscrit sont fabriquées selon ces paramètres.

Les dimensions du dispositif millifluidique utilisé sont les suivantes : le diamètre du canal d'injection de la phase organique (IF et MF) **Di** est de 0,6 mm ; le diamètre du canal dans lequel sont formées les NB **Do** est de 1 mm.

Les compositions et les débits des différentes phases sont résumés dans le Tableau 3.1 :

Tableau 3.1 — Nature, composition et débit des phases pour la fabrication des NéoBulles.

Phase	Composition [% w/w]		Débit [mL.h^{-1}]
IF	amodiméthicone ININ	0,5 99,5	7,5
MF	ININ	100	2,5
OF	carbomer eau ultra-pure	0,5 99,5	100

Les rapports des débits des phases sont donc :

$$\frac{Q_{MF}}{Q_{IF}+Q_{MF}} = \frac{2,5}{10} = \frac{1}{4} \quad ; \quad \frac{(Q_{IF}+Q_{MF})}{(Q_{IF}+Q_{MF})+Q_{OF}} = \frac{10}{110} = 0,09$$

La concentration finale en amodiméthicone dans l'ININ au sein des gouttes est donc de 0,375 % w/w après l'étape de dilution avec la MF.

D'après les valeurs des débits, il faut 1 heure pour produire 10 mL de gouttes d'huile de l'émulsion millimétrique. Lors de la fabrication d'échantillon, le procédé est généralement maintenu en fonctionnement pendant plusieurs heures. La fraction volumique en phase dispersée de l'émulsion millimétrique collectée est de 0,09 soit 9 %.

Ce procédé de fabrication et ces conditions ont été développés par Capsum. Il est certain que pour une fabrication à l'échelle industrielle des NB en vue de leur utilisation pour des applications en cosmétique, le taux de production doit être fortement augmenté. Le procédé industriel est donc différent de celui présenté ici, et se base sur la parallélisation de multiples dispositifs millifluidiques identiques.

Les NéoBulles constituent les gouttes d'huile de l'émulsion millimétrique, elles sont stabilisées par la complexation interfaciale de l'amodiméthicone et du carbomer qui forment une membrane solide. Elles sont stables pendant plusieurs mois à température ambiante. Le matériau est décrit en détail dans la partie suivante.

3.3. Matériau obtenu : les NéoBulles

Nous décrivons dans un premier temps l'émulsion millimétrique de NéoBulles dans le cas général correspondant aux paramètres décrits précédemment. Nous examinons ensuite l'évolution de la taille des gouttes selon les paramètres du procédé : lorsque les conditions de débits sont modifiées, puis lorsque les dimensions des canaux du dispositif changent.

3.3.1. Description du matériau

Dans le flacon de collecte, les NB fabriquées crèment vers la surface. Elles forment une couche relativement compacte au sein de laquelle elles sont au contact. Leur organisation évoque un arrangement cristallin hexagonal, reflet de la monodispersité de l'émulsion millimétrique. La Figure 3.4 montre un cliché d'un échantillon laissé à décanter :

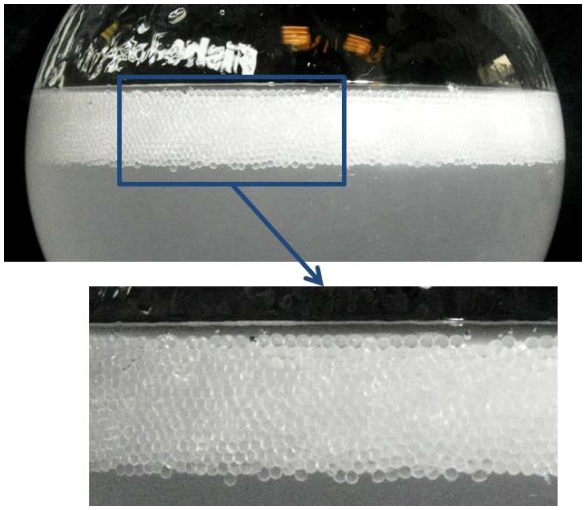


Figure 3.4 — Echantillon de NéoBulles ayant crémé.

Compte tenu de leur dimension, les NB sont très sensibles aux forces de gravité. Afin, de conserver une distribution homogène des gouttes au sein du volume d'émulsion il serait nécessaire de viscosifier la phase externe. Cette méthode est utilisée à Capsum, en exploitant la capacité des microgels de carbomer à gonfler avec l'augmentation du pH. Ainsi, l'ajout d'une base faible (par exemple la TEA) permet au carbomer de s'étendre et de former un réseau gélifié au sein duquel sont piégées les gouttes. L'étape de neutralisation du carbomer par une base faible peut être réalisée en ligne sur le procédé de fabrication, en introduisant en aval de la formation des gouttes une quatrième phase constituée d'une solution aqueuse de base. Pour les émulsions ainsi obtenues, les gouttes ne sont pas au contact les unes des autres, il ne peut alors pas y avoir de coalescence.

Dans notre étude, nous travaillons sans viscosifier la phase externe. Les gouttes sont donc au contact les unes des autres. Cependant, elles ne coalescent pas : la protection des interfaces par la membrane permet d'éviter la fusion des gouttes entre elles, malgré l'importante aire de contact

développée à cette échelle. Par ailleurs, si nous considérons l'interface, les microgels de carbomer entourent les gouttes en périphérie. La présence du polyélectrolyte portant des groupements acides ionisés induit des répulsions électrostatiques entre les gouttes, ce qui participe à la stabilisation de l'émulsion vis-à-vis de la coalescence.

La taille des NB est déterminée en réalisant des clichés de microscopie optique (microscope inversé Olympus IX71, équipé d'une caméra digitale Nikon DXM1200) et en analysant les images grâce au logiciel ImageJ. Le diamètre des gouttes est déterminé sur un échantillon de 30 gouttes au minimum (la moyenne et l'écart-type sur les mesures des diamètres sont calculés).

La Figure 3.5 montre un cliché de microcopie optique des NB :

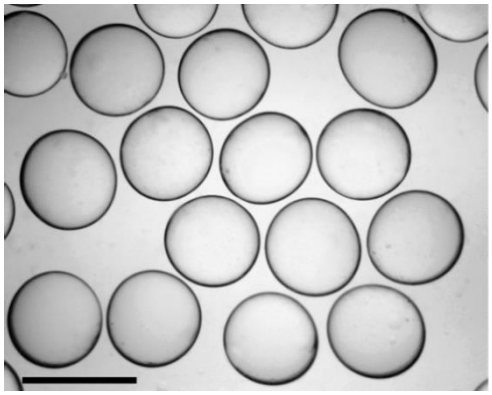


Figure 3.5 — Cliché de microcopie optique des NéoBulles. Barre d'échelle = 1 mm.

Pour le système dans les conditions générales de fabrication présentées précédemment, le diamètre moyen des gouttes obtenues est d'environ 850 µm. Cette valeur moyenne varie légèrement entre 830 et 870 µm selon les différentes productions. Dans tous les cas, le rapport entre l'écart-type et la moyenne est d'environ 5 %. Cette faible polydispersité est due au fait que la collecte est réalisée sur des temps longs (plusieurs heures en général) et il existe des fluctuations de débits inhérentes au fonctionnement des pousses-seringues.

Nous considérons à présent l'influence des paramètres du procédé, dans les cas où la nature et la composition des phases sont constantes. Ainsi, nous étudions l'influence des débits (autrement dit des vitesses) respectifs des phases organique et aqueuse, ainsi que des dimensions des canaux du dispositif millifluidique.

3.3.2. Effet de la valeur des débits des phases

Nous examinons tout d'abord l'effet de la modification des débits des phases sur la taille des NB. Dans ce but, différents échantillons sont préparés à l'aide du dispositif dont les dimensions des canaux sont Di = 0,6 mm et Do = 1 mm, en faisant varier les débits. Les compositions des phases sont les mêmes que celles présentées dans le Tableau 3.1. La valeur du rapport $Q_{MF}/(Q_{IF} + Q_{MF})$ est maintenue

constante à 0,25. Pour chaque condition, le régime est laissé à s'établir pendant quelques minutes puis un échantillon d'environ 4 mL d'émulsion est collecté dans un flacon en verre. Le diamètre moyen **D** des gouttes ainsi obtenues est déterminé par analyse de clichés de microscopie optique.

Nous considérons l'influence de la valeur de Q_{OF}, en la faisant varier entre 20 et 200 mL.h^{-1}. Différentes valeurs de la somme des débits de phase organique (Q_{IF} + Q_{MF}) sont considérées : 5, 10 et 20 mL.h^{-1}. Les résultats obtenus sont présentés dans la Figure 3.6 :

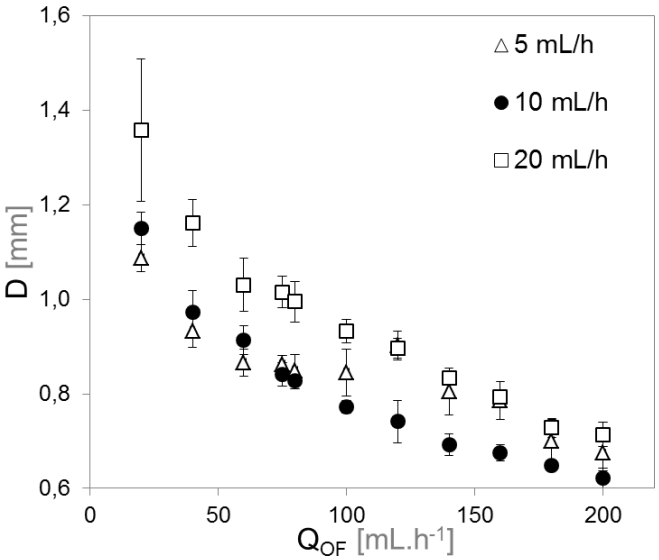


Figure 3.6 — Evolution du diamètre moyen D des NB en fonction de la valeur du débit de la phase externe Q_{OF}, pour différents débits de phase organique (Q_{IF} + Q_{MF}). Di = 0,6 mm.

Il apparaît que lorsque le débit de la phase externe augmente, la taille des NB diminue. Ce phénomène s'explique par le fait que, lorsque le débit du fluide externe augmente, sa vitesse augmente également, et avec elle le cisaillement induit par l'écoulement. La goutte qui se forme va se détacher plus rapidement lorsqu'elle est davantage cisaillée, ce qui explique la diminution de la taille. La taille des NB augmente également lorsque le débit de phase organique augmente. Ces résultats sont en accord avec les mécanismes hydrodynamiques mis en jeu au sein d'un dispositif d'émulsification microfluidique sous cisaillement en régime goutte à goutte [Umbanhowar *et al.*, 2000 ; Cramer *et al.*, 2004]. De plus, avec le dispositif millifluidique, il est possible d'obtenir une émulsion millimétrique de NB dont la gamme de taille s'étend de 0,6 à 1,5 mm, soit correspondant environ à l'intervalle [Di ; 2 Di].

Nous allons maintenant nous intéresser à l'influence de la taille des canaux du dispositif millifluidique.

3.3.3. Effet des dimensions du dispositif millifluidique

Nous fabriquons des NB à l'aide de différents dispositifs présentant des dimensions variées des canaux. Les cas considérés correspondent aux couples de valeurs (Di ; Do), (exprimés en mm)

suivants : (0,6 ; 1), il s'agit du dispositif de référence utilisé dans le cas général pour fabriquer les NB ; (0,8 ; 2,3) ; (1 ; 1,4) ; (1 ; 2,3).

Nous considérons différents débits de phases organique et aqueuse : la valeur du débit total de phase organique (Q_{IF} + Q_{MF}) est égale à 10 et 20 mL.h^{-1}, la valeur du rapport $Q_{MF}/(Q_{IF} + Q_{MF})$ étant maintenue constante à 0,25 ; les valeurs de Q_{OF} sont de 60, 75 et 100 mL.h^{-1}. Le diamètre moyen D des NB ainsi obtenues est déterminé. L'évolution de D en fonction de la valeur du rapport $(Q_{IF} + Q_{MF})/Q_{OF}$ est présentée dans la Figure 3.7 :

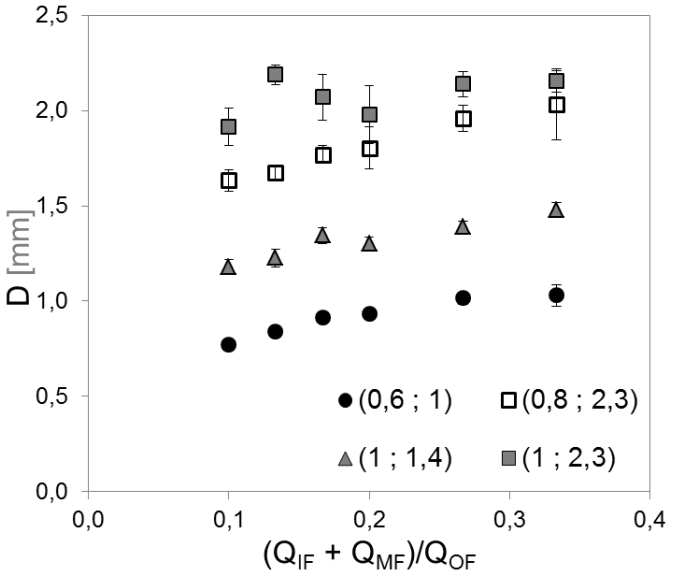


Figure 3.7 — Evolution de la taille des NB obtenues en fonction du rapport des débits dans le dispositif millifluidique et selon la dimension des canaux. Chaque condition est représentée par le couple (Di ; Do), soit les valeurs respectives des diamètres en mm des canaux du dispositif : le canal d'injection de la phase organique et celui dans lequel les goutte sont formées.

Nous observons que la modification des dimensions Di et Do a un impact sur la taille des NB. Si nous comparons en particulier les résultats obtenus pour les conditions de dimensions des couples (0,8 ; 2,3) et (1 ; 2,3) (symboles carrés sur la Figure 3.7), il apparait que lorsque Di augmente, la taille des NB augmente également (les autres paramètres de fabrication étant égaux). Si nous comparons à présent les résultats des couples (1 ; 1,4) et (1 ; 2,3) (symboles gris sur la Figure 3.7), nous observons que la valeur de Do a également un impact sur la taille des NB : lorsque Do augmente, la taille des NB augmente également (les autres paramètres de fabrication étant égaux).

Ces deux observations sont dues au fait que, à débit identique, la vitesse de la phase considérée diminue lorsque la section du canal dans lequel elle s'écoule augmente. La diminution de la vitesse de la phase considérée induit alors une augmentation de la taille des gouttes. Ces résultats sont cohérents avec ceux obtenus par Cramer *et al.* [2004].

Nous avons exploré la gamme de taille accessible pour la fabrication de NéoBulles, les conditions considérées ici ont permis de produire des gouttes dont le diamètre est compris entre 0,6 et 2,2 mm environ. En contrôlant les paramètres du procédé, il est possible de prédire la taille des gouttes de l'émulsion obtenue. Nous allons maintenant considérer l'influence de la formulation, c'est-à-dire la nature et la composition des phases.

3.4. Impact de la formulation sur le procédé de fabrication

Nous nous penchons à présent sur l'effet de la composition des phases, en particulier les concentrations des polyélectrolytes. Nous cherchons ainsi à déterminer la gamme de formulation pour laquelle il est possible de fabriquer des NB. Nous abordons aussi brièvement le cas où d'autres composés sont intégrés à la formulation des NB : solubilisés dans la phase aqueuse ou bien encapsulés dans les gouttes d'huile de l'émulsion millimétrique.

3.4.1. Effet de la concentration en polymère dans l'eau

Nous considérons tout d'abord l'effet de la concentration en carbomer dans l'OF. Différentes solutions aqueuses de carbomer sont préparées, en faisant varier la concentration de 0,1 à 1 % w/w. Plus la concentration en carbomer dans l'eau augmente et plus les solutions sont visqueuses. Ces solutions sont ensuite utilisées dans le procédé de fabrication des NB en tant qu'OF, en maintenant constantes les autres conditions telles que présentées dans le Tableau 3.1. Nous observons de manière qualitative l'influence de ce paramètre sur la fabrication des gouttes. Dans ce but, nous considérons principalement l'aspect des gouttes au niveau du canal de sortie du dispositif (lorsqu'elles entrent dans le tube de collecte), c'est-à-dire que nous étudions si la formation est homogène et similaire à ce qui est généralement observé dans le procédé, ou bien si la situation est différente.

Les résultats sont synthétisés dans la Figure 3.8 :

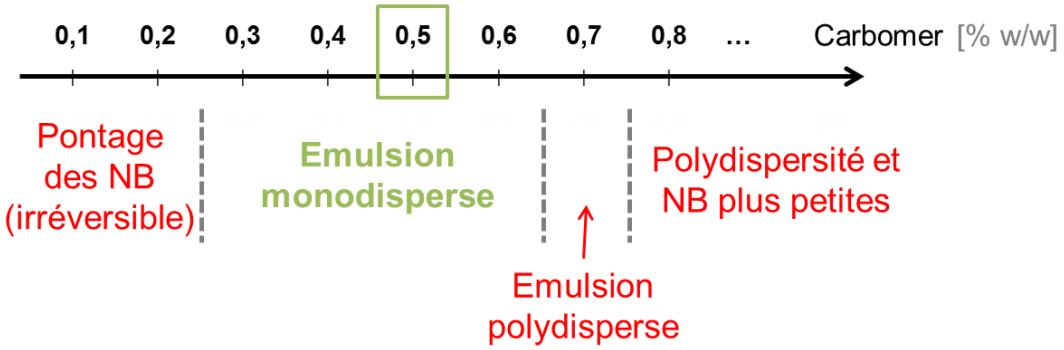


Figure 3.8 — Synthèse des résultats expérimentaux pour l'étude de l'influence de la concentration en carbomer dans l'eau pour l'OF. La concentration généralement utilisée dans le procédé de fabrication des NB est entourée en vert (0,5 % w/w).

Pour des concentrations de carbomer dans l'eau de 0,1 et 0,2 % w/w, nous observons que la production goutte à goutte en sortie du dispositif se fait bien mais qu'au fur et à mesure de leur progression dans le tube de collecte, les gouttes ont tendance à « coller » entre elles dès qu'elles sont au contact dans le tube, puis dans le flacon de collecte. Ce phénomène d'association de gouttes entre elles dès le tube de collecte est davantage marqué dans le cas de l'OF à 0,1 % w/w de carbomer dans l'eau. Les gouttes s'associent par « pontage », c'est-à-dire que leurs membranes respectives sont liées. Ce phénomène est représenté dans la Figure 3.9 :

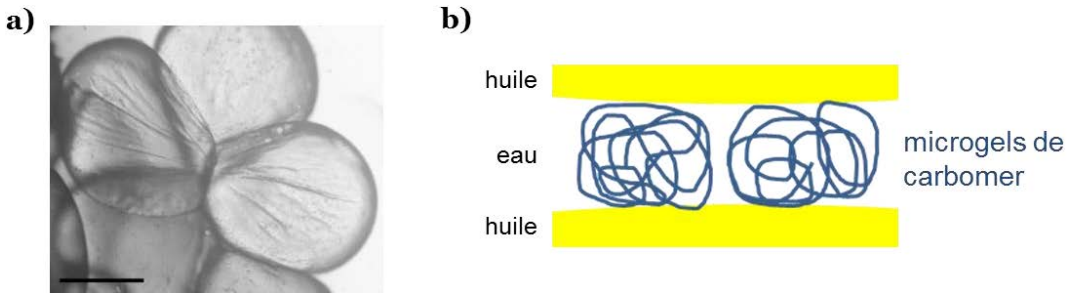


Figure 3.9 — Illustration du phénomène de pontage.
a) Cliché de microscopie optique présentant un exemple de NB adhésives (barre d'échelle = 500 µm) ;
b) Schématisation de microgels de carbomer pontant deux NB (les molécules d'amodiméthicone dans la phase organique ne sont pas représentées).

Le cliché de microscopie optique de la Figure 3.9-a met en évidence le pontage : des plis sont visibles sur les membranes des NB observées, témoins de l'existence de contraintes liées aux points d'accroche entre les deux gouttes. La concentration en carbomer est plus faible que dans la situation de fabrication généralement considérée, donc la quantité de polyélectrolyte disponible pour former la membrane est moins importante. De plus, la viscosité de la solution d'OF est également plus faible (les viscosités des différentes solutions n'ont pas été mesurées en rhéologie). Cette diminution de la viscosité a pour conséquence que les NB circulant dans le tube de collecte ont la possibilité de se rapprocher davantage. La probabilité de contact des membranes est alors plus importante. La combinaison de ces deux effets (concentration et hydrodynamique) ainsi que l'instabilité plus marquée dans le cas de la concentration la plus faible nous indique que la formation de la membrane est plus lente lorsque la concentration en carbomer dans l'OF diminue. En effet, l'interface des gouttes n'est pas assez rapidement protégée par la membrane pour éviter l'association des gouttes. Il est intéressant de noter que le contact entre les NB conduit à un pontage, et non à un phénomène de coalescence. Nous avançons l'hypothèse que ce pontage résulte du fait que des macromolécules de carbomer peuvent être engagées dans la formation de la membrane de deux gouttes à la fois (Figure3.9-b). Cela assure le maintien de zones pontées, par plusieurs points d'association à l'interface. De plus, étant donné la taille des microgels, les interfaces liquides ne sont *a priori* pas au contact. Afin de sonder la réversibilité de ce phénomène, nous avons placé des NB des échantillons obtenus avec ces OF dans une solution plus concentrée en carbomer dans l'eau (0,5 % w/w). Les NB ne se redispersent pas, le mécanisme de pontage est donc irréversible.

Lorsque la concentration en carbomer dans l'eau est comprise entre 0,3 et 0,6 % w/w, la fabrication des NB se fait bien et les gouttes n'adhèrent pas entre elles. Elles présentent une bonne monodispersité. Ceci nous indique que la concentration suffisante pour former une membrane homogène est de l'ordre de 0,25 % w/w de carbomer dans l'eau pour l'OF, les autres conditions du procédé de fabrication étant fixes.

Lorsque la concentration de carbomer dans l'eau est supérieure ou égale à 0,7 % w/w, il n'est plus possible de former une émulsion millimétrique monodisperse. En effet, les NB fabriquées à cette concentration de carbomer dans l'eau présentent une importante polydispersité. Les NB fabriquées avec une OF à 0,8 % w/w de carbomer dans l'eau sont polydisperses et surtout elles sont beaucoup plus petites comparées à celles obtenues dans le cas général. La diminution de la taille est due au fait

que la viscosité est plus importante, et donc le cisaillement induit par le flux d'OF au sein du dispositif augmente. Afin d'expliquer la polydispersité des gouttes, nous émettons l'hypothèse que le régime goutte à goutte n'est pas stable et que la transition vers un régime « jetting » peut avoir lieu (ceci n'est pas directement observable au niveau du dispositif expérimental).

La gamme de concentration en carbomer dans l'eau de l'OF pour laquelle la fabrication de NB est possible (vis-à-vis des autres conditions considérées, présentées dans le Tableau 3.1) est donc comprise entre 0,3 et 0,6 % w/w.

Nous allons à présent considérer l'influence de la concentration en amodiméthicone dans l'IF.

3.4.2. Effet de la concentration en polymère dans l'huile

Une solution d'amodiméthicone dans l'ININ à 5 % w/w est préparée (soit 10 fois plus concentrée que la solution d'IF généralement utilisée dans le procédé de fabrication) et ensuite utilisée dans le procédé en tant qu'IF. Différents échantillons de NB sont fabriqués, en faisant varier le ratio entre les débits d'IF et de MF de sorte que la concentration finale en amodiméthicone dans les gouttes varie dans une gamme comprise entre 0,01 et 10 fois celle généralement utilisée. La MF est de l'ININ pur et l'OF est une solution de carbomer dans l'eau à 0,5 % w/w. Les ratios des débits de phase organique et de phase aqueuse sont identiques à la situation générale de fabrication des NB : $(Q_{IF} + Q_{MF})/Q_{OF} = 0,1$. Pour chaque condition de fabrication (modification de Q_{IF} et Q_{MF}, Q_{OF} étant constant), le régime est laissé à s'établir pendant quelques minutes puis un échantillon d'environ 20 mL d'émulsion est collecté dans un flacon. Une fois fabriqués, les échantillons sont laissés statiques à température ambiante. Leur aspect est étudié qualitativement (des clichés des flacons sont réalisés 2 semaines après la fabrication).

Pour l'ensemble des cas considérés, les gouttes se forment bien en sortie du dispositif. Il n'y a pas de phénomène de pontage ou de coalescence des NB entre elles au sein du tube de collecte. Cependant, si le procédé est utilisé en l'absence d'amodiméthicone (soit une phase organique constituée uniquement d'ININ), le mécanisme de formation des gouttes n'est pas non plus modifié (absence de phénomènes de pontage ou de coalescence dans le tube de collecte). La viscosité de la phase aqueuse externe permet de limiter l'approche et le contact direct entre les interfaces de différentes gouttes lorsqu'elles sont sous écoulement dans le tube. Cependant, une fois dans le flacon de collecte, les gouttes sont directement au contact et coalescent car les interfaces eau-huile ne sont pas protégées. Dans le cas des échantillons fabriqués en faisant varier la quantité d'amodiméthicone dans la phase organique, le mécanisme de formation des gouttes n'est pas non plus affecté, c'est pourquoi nous nous intéressons à l'aspect des NB dans le flacon de collecte. Nous déterminons ainsi si l'émulsion est toujours stable et monodisperse après 2 semaines ou bien si les échantillons présentent une déstabilisation partielle : apparition de gouttes plus grosses issues de la fusion de deux gouttes ou plus (coalescence) ou bien apparition d'une couche d'huile en surface.

Les résultats sont synthétisés dans la Figure 3.10 :

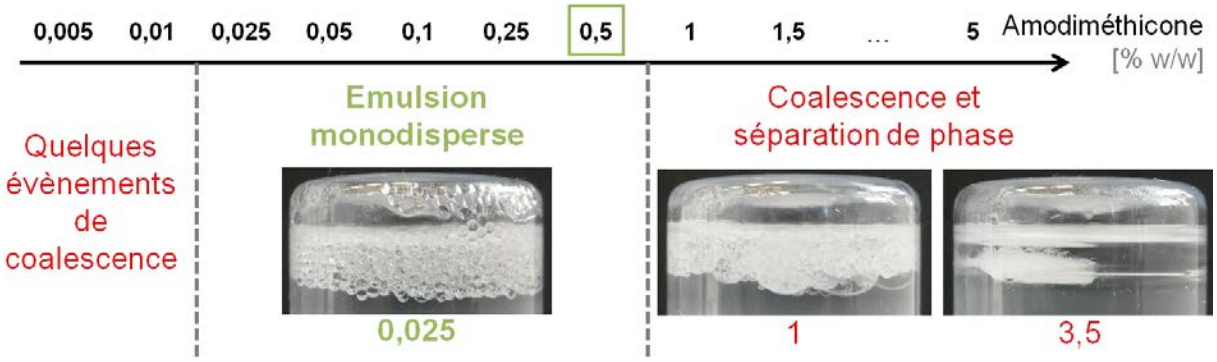


Figure 3.10 —Synthèse des résultats expérimentaux pour l'étude de l'influence de la quantité d'amodiméthicone dans l'ININ pour l'IF. La concentration généralement utilisée dans le procédé de fabrication des NB est entourée en vert (0,5 % w/w). Les clichés présentent quelques exemples de l'aspect des échantillons.

Pour les échantillons préparés avec 0,005 et 0,01 % w/w d'amodiméthicone dans l'ININ pour l'IF, nous observons la présence de quelques évènements de coalescence. La quantité de grosses gouttes (issues de la fusion de deux gouttes initiales entre elles) est plus importante pour l'échantillon fabriqué avec la plus faible concentration en amodiméthicone dans la phase organique. La fusion de deux gouttes est possible lorsqu'elles sont au contact et si leurs interfaces respectives ne sont pas entièrement protégées par la membrane. La quantité d'amodiméthicone est donc trop faible pour assurer la formation d'une membrane homogène pour ces deux échantillons. Nous supposons que la formation des grosses gouttes est issue d'un processus de type coalescence limitée, comme celui observé pour des émulsions de Pickering : les gouttes vont fusionner entre elles tant que la totalité de l'aire d'interface n'est pas protégée [Arditty *et al.*, 2003].

Les échantillons fabriqués avec les concentrations comprises entre 0,025 et 0,25 % w/w sont stables et donc d'aspect identique à l'émulsion millimétrique de NB obtenue dans le cas général.

Finalement, pour les échantillons obtenus avec une quantité plus importante (concentrations en amodiméthicone dans l'ININ pour l'IF de 1 jusqu'à 5 % w/w), les émulsions ne sont pas stables. Dans le cas de l'échantillon fabriqué avec une concentration en amodiméthicone de 1 % w/w dans l'ININ, nous visualisons la présence de très grosses gouttes. Les membranes apparaissent également plus opaques (blanchissement). Dans le cas des échantillons préparés avec une quantité plus importante d'amodiméthicone, nous observons la séparation des phases : une couche d'huile s'est formée à la surface de l'échantillon. Nous visualisons également la présence d'un amas blanc correspondant à la phase solide des polyélectrolytes complexés. Les clichés des échantillons préparés avec les concentrations de 1 et 3,5 % w/w en amodiméthicone dans l'ININ sur la Figure 3.10 illustrent ces phénomènes. Dans ces conditions, la déstabilisation est également due à la coalescence des gouttes, pouvant donc conduire à la séparation totale des phases en fonction de la quantité d'amodiméthicone présente. La fusion des gouttes n'est ici pas due à une protection insuffisante des interfaces. En effet, les concentrations en polyélectrolytes sont suffisantes pour que la membrane se forme à l'interface. La déstabilisation est donc directement liée à l'excès d'amodiméthicone au sein des NB.

Comme cela a été précédemment discuté dans le Chapitre 2 (partie 2.6.2.4), cet excès d'amodiméthicone dans la phase organique induit une modification de la conformation des

macromolécules et de leur état d'adsorption à l'interface. La probabilité qu'une chaîne d'amodiméthicone interagisse avec différents microgels de carbomer pour les ponter diminue lorsque la concentration en polyélectrolyte dans l'huile diminue : le système présente une conformation en « brosses ».

La déstabilisation de l'émulsion millimétrique de NB sous l'effet d'une importante concentration en amodiméthicone dans la phase organique a également été constatée et étudiée par Amélie Pujol dans le cadre de sa thèse [2015]. Elle émet l'hypothèse que lorsque la concentration en polyélectrolyte dans l'ININ augmente, l'accumulation de macromolécules d'amodiméthicone adsorbées induit une contrainte géométrique à l'interface et provoque une modification de la courbure. Par analogie avec les émulsions stabilisées avec des tensioactifs pour lesquelles la loi de Bancroft s'applique, la courbure favorable au système impose le sens de l'émulsion. Ici, la courbure favorable ne correspond alors pas à celle d'une émulsion directe. En cas de nucléation d'un pore entre deux gouttes, la conformation des molécules au niveau du pore est alors dans un environnement favorable du point de vue de la courbure. Cela se traduit par une diminution de la barrière énergétique d'activation pour la création d'un pore de taille critique conduisant à la coalescence des gouttes [Leal-Calderon *et al.*, 2007]. Ainsi, plus la quantité d'amodiméthicone dans les gouttes augmente et plus la coalescence est favorisée, ce qui entraîne l'augmentation de la taille des gouttes et éventuellement la séparation totale des phases.

Si nous considérons les travaux de recherche de Stefano Capelli (université d'Eindhoven) présentés dans le chapitre précédent (partie 2.6.1), il est également possible que les molécules d'amodiméthicone solubilisent les microgels de carbomer par un phénomène de micellisation ou d'émulsification locale. Cela a pour conséquence de modifier leur état d'adsorption et donc la structure de la membrane des NB. Nous rappelons que la concentration en carbomer dans la phase continue est élevée, donc en théorie la membrane polymérique peut être en quelque sorte cicatrisée : un microgel remplace celui qui a été solubilisé. Si la quantité d'amodiméthicone dans l'huile est suffisamment élevée, il peut à son tour être solubilisé et ainsi de suite. Ce phénomène induit une déstabilisation du système à l'échelle de l'émulsion : des grosses gouttes apparaissent jusqu'à la séparation totale des phases.

L'opacification des membranes pour les échantillons qui présentent encore des gouttes (cliché de l'échantillon préparé avec le ratio de 2 sur la Figure 3.10) ainsi que la présence de l'amas solide blanc pour les échantillons présentant une séparation totale des phases (par exemple l'échantillon préparé avec le ratio de 7) sont attribuées à ce phénomène de solubilisation des microgels de carbomer par l'amodiméthicone. En effet, l'épaisseur de la membrane polymérique augmente sous l'effet de l'inclusion des microgels : les complexes de polyélectrolytes forment un réseau interconnecté dense. Il est possible que la structure de la phase solide ainsi formée ressemble à celle d'un coacervat.

La Figure 3.11 représente schématiquement les différentes situations envisagées pour expliquer l'effet de déstabilisation de l'émulsion millimétrique lorsqu'une importante quantité d'amodiméthicone est présente dans l'ININ au sein des NB :

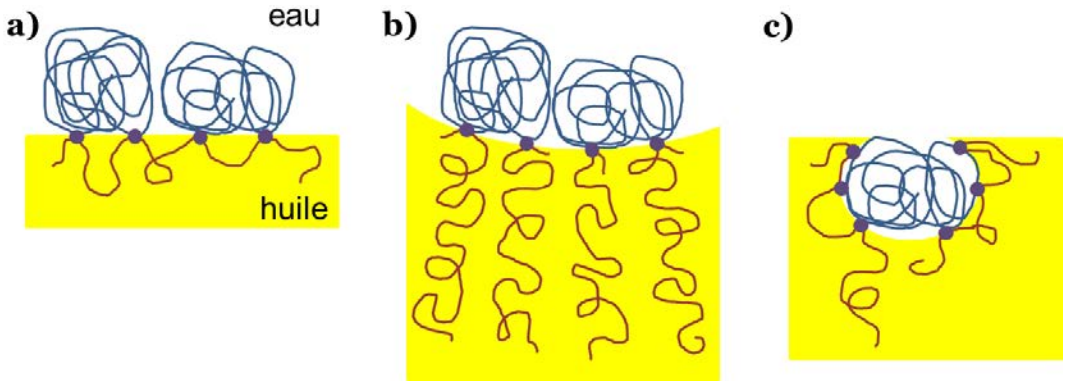


Figure 3.11 — Schéma des configurations proposées de l'état d'adsorption des polymères complexés à l'interface. Les microgels de carbomer sont représentés en bleu, les molécules d'amodiméthicone en rouge (l'échelle n'est pas respectée) ; les points d'interaction électrostatique entre les deux polyélectrolytes sont représentés en violet.
a) Faible concentration en amodiméthicone à l'interface (cependant elle est suffisante pour former une membrane solide homogène) ;
b) Forte concentration en amodiméthicone à l'interface : conformation en « brosses » et modification locale de la courbure ;
c) Représentation à l'échelle d'un seul microgel de carbomer : l'amodiméthicone a tendance à le solubiliser dans l'huile.

A partir de ces observations, nous déterminons qu'il est possible de fabriquer des émulsions de NB monodisperses et stables pour des quantités d'amodiméthicone dans l'ININ plus faibles que celles généralement utilisées (Tableau 3.1), notamment jusqu'à 20 fois moindre.

3.4.3. Ajout d'autres composés dans la formulation des NéoBulles

Nous étudions ici un système « modèle » où chaque constituant entrant dans la formulation des NB a un rôle dans l'obtention du matériau final : seuls les phases et les polyélectrolytes permettant la formation de la membrane sont utilisés. Cependant, dans le cadre de leur utilisation industrielle en cosmétique par Capsum, la formulation des NB est plus complexe. En effet, en plus des matières présentées ici, d'autres composés peuvent être ajoutés à la fois dans la phase aqueuse et dans la phase organique. Par exemple, une base faible est ajoutée à la phase aqueuse afin de la viscosifier et d'obtenir un gel dans lequel les NB sont piégées et ainsi dispersées de manière homogène au sein de l'échantillon. D'autres composés hydrophiles peuvent également être intégrés à la phase aqueuse, par exemple des actifs cosmétiques ou des colorants. En ce qui concerne la phase organique, des composés hydrophobes peuvent être ajoutés à la composition des phases IF et/ou MF : ils se trouveront encapsulés à l'intérieur des gouttes de l'émulsion millimétrique et libérés lors de l'utilisation du produit. Il peut s'agir d'actifs cosmétiques, de colorants, ou encore de parfums.

La complexification de la formulation peut induire l'apparition d'interactions entre des composés et les polyélectrolytes, qui peuvent alors gêner la fabrication ou la stabilité des NB. En effet, si l'un des polyélectrolytes va préférentiellement interagir avec un autre composé, la complexation interfaciale pour former la membrane ne se fera pas de manière optimale. Il est nécessaire de réaliser des tests préliminaires de compatibilité entre les matières et les polyélectrolytes. Cela peut permettre d'identifier des composés totalement incompatibles avec le procédé de complexation interfaciale, ou

bien de définir le seuil de concentration acceptable pour limiter les interactions défavorables à la formation de la membrane. Cependant, une formulation cosmétique présente en moyenne une trentaine d'ingrédients : il peut se produire un effet « cocktail » du fait de la combinaison de plusieurs composés qui conduiront ensemble à l'apparition d'interactions avec les polyélectrolytes, non détectées lorsqu'ils sont considérés séparément. Au-delà des interactions directes avec les polyélectrolytes, l'ajout de composés peut aussi modifier les propriétés physico-chimiques des phases : viscosité ou tension interfaciale par exemple. Cela peut alors se répercuter sur le procédé de fabrication des NB au sein du dispositif millifluidique et conduire à des gouttes de caractéristiques différentes vis-à-vis de celles obtenus avec le système « modèle », par exemple en ce qui concerne leur taille. Par ailleurs, même si le procédé de fabrication n'est pas affecté, il est possible que la présence d'autres composés modifie la stabilité dans le temps des émulsions.

Au cours de cette thèse, nous ne nous sommes pas focalisés sur ces effets car nous avons majoritairement travaillé sur le cas du système modèle : NB fabriquées avec uniquement les polyélectrolytes et leurs solvants respectifs. Cependant, nous avons réalisé quelques essais de compatibilité entre des compositions parfumantes (mélanges complexes de composés organiques odorants fournis par la maison de parfum Givaudan) et le procédé de fabrication des NB. Les résultats de cette étude ne sont pas reportés ici pour des raisons de confidentialité, cependant nous présentons certaines observations qui révèlent des caractéristiques intéressantes de la membrane.

Nous avons notamment remarqué que la présence de certains des mélanges de parfum (intégrés dans la composition de l'IF) modifie le procédé de fabrication des NB et peut par exemple conduire à l'obtention d'émulsions polydisperses. En particulier, l'interaction entre l'amodiméthicone et certains constituants de ces mélanges a été mise en évidence, mais cela ne suffit pas à expliquer les effets sur le procédé.

Nous avons également constaté que pour certains des mélanges de parfums intégrés dans les gouttes de l'émulsion millimétrique, il se produit une migration des molécules de la phase organique vers la phase aqueuse. Ce phénomène a été visualisé à partir de l'évolution de la couleur de la phase continue d'échantillons conservés à température ambiante ainsi qu'à 45°C. Dans le cas du système « modèle » sans parfum, les phases sont incolores et les NB également. Certains des parfums utilisés présentent une légère teinte jaune, ainsi l'IF correspondante et les NB obtenues sont également teintées. Pour certains des échantillons de NB fabriqués avec ces parfums colorés, nous avons observé une coloration de la phase continue aqueuse (initialement incolore, observation réalisée un mois après la date de fabrication). La coloration observée est parfois plus intense lorsque les échantillons ont été conservés dans une étuve à 45°C. Cela signifie que des molécules présentes dans le parfum ont traversé la membrane des NB. Ceci nous indique que la membrane ne forme pas une barrière physique infranchissable par les composés organiques. Bien qu'il s'agisse d'un film solide, certaines molécules ont la capacité de passer à travers. Une condition nécessaire est que les molécules en question possèdent une certaine solubilité dans l'eau. Par ailleurs, il existe probablement un seuil en taille de molécules au-delà duquel elles ne peuvent pas traverser la membrane.

Nous n'avons pas étudié plus avant cet aspect de la membrane, ni l'influence de la complexification de la formulation des NB. En effet, nous avons fait le choix de considérer uniquement les NB fabriquées avec le système « modèle », c'est-à-dire les polyélectrolytes dans leurs solvants respectifs.

Après la fabrication des NB, la phase continue aqueuse contient toujours un important excès de carbomer. Nous avons mis au point un protocole de « rinçage » des gouttes afin d'éliminer au maximum ce carbomer en excès, il est décrit dans la partie suivante.

3.5. Protocole de rinçage de l'émulsion à l'eau ultra-pure

Lorsque les NB sont fabriquées dans les conditions générales du procédé (Tableau 3.1) et collectées, la phase continue est encore très concentrée en carbomer : une partie des macromolécules est engagée dans la formation de la membrane, mais il en reste une importante quantité en solution. Cela est notamment visible sur les clichés de la Figure 3.4 : la phase continue n'est pas transparente mais un peu opaque. Afin de pouvoir étudier les caractéristiques des NB dans des conditions modèles, c'est-à-dire lorsque la phase continue est de l'eau, il est nécessaire d'éliminer l'excès de carbomer présent dans les échantillons d'émulsion. Dans ce but, un protocole de rinçage des gouttes a été mis en place.

Les propriétés importantes des NB qui doivent être prises en compte ici est d'une part que les gouttes crèment vers la surface, et d'autre part qu'elles sont relativement fragiles car sensibles au cisaillement. En effet, lorsqu'un échantillon de gouttes directement collecté est doucement cisaillé au doigt, leur membrane se rompt et l'huile est libérée. Cette caractéristique est exploitée pour l'utilisation des NB en cosmétique : la membrane est détruite lors du passage à travers la pompe juste avant l'application sur la peau. Cependant, le rinçage des gouttes suppose le remplacement de la phase continue concentrée en carbomer par de l'eau ultra-pure, ainsi qu'une homogénéisation du système par mélange. Le protocole mis en place doit minimiser les contraintes subies par les gouttes pour éviter qu'elles soient détériorées par cette étape.

Nous avons choisi de travailler avec un dispositif uniquement rempli de liquide, c'est-à-dire sans air : des bulles d'air pourraient en effet induire du cisaillement supplémentaire au sein de l'émulsion lors des étapes d'homogénéisation. En raison de la différence de densité entre les gouttes d'huile et l'eau et pour des raisons pratiques de remplissage, nous avons utilisé un dispositif possédant deux parties séparées par une membrane en Nylon dont la taille des pores est de 100 µm. Nous avons adapté un système généralement utilisé pour la filtration (Millipore Steriflip) qui présente l'avantage de pouvoir être vissé directement sur les embouts de deux tubes à centrifugation de 50 mL (VWR Collection) et de les connecter ensemble de manière étanche. Les fonds coniques des tubes ont été modifiés (perçage et collage d'une vanne) afin de pouvoir les relier à un système de circulation d'eau ultra-pure contrôlé par une pompe péristaltique (Watson-Marlow 323S).

Le système est rempli et les différentes pièces sont connectées ensemble en immersion dans un grand volume d'eau ultra-pure (MilliQ). Environ 10 mL d'émulsion millimétrique concentrée (l'excès de phase continue de l'échantillon collecté est préalablement aspiré au maximum) sont également placés dans l'un des tubes. Cette étape permet une première dilution de la phase continue : si nous considérons que la fraction volumique en NB dans l'échantillon concentré est d'environ 0,65 alors le volume de phase continue correspondant à une solution de carbomer dans l'eau à 0,5 % w/w est d'environ 3,5 mL dans la quantité d'émulsion introduite ; le volume total contenu dans le dispositif (eau et NB) est d'environ 100 mL (dilution par 25 environ). Après le remplissage, le dispositif est placé sur un agitateur rotatif « soleil » (Labinco LD79) pendant 15 minutes, la vitesse de rotation est de 5 tours par minute. Cette étape permet l'homogénéisation du système : les NB sont en mouvement sous l'effet combiné de la rotation du dispositif et de la gravité. Notons « A » cette phase de mélange. Le dispositif est ensuite positionné verticalement avec le tube contenant les NB situé en bas, de sorte que les gouttes crèment contre la membrane. Le dispositif est alors connecté au système de circulation d'eau et la pompe est actionnée afin de faire s'écouler de l'eau ultra-pure : l'injection est réalisée en haut du dispositif et l'aspiration en bas. La Figure 3.12 représente le dispositif dans cette configuration :

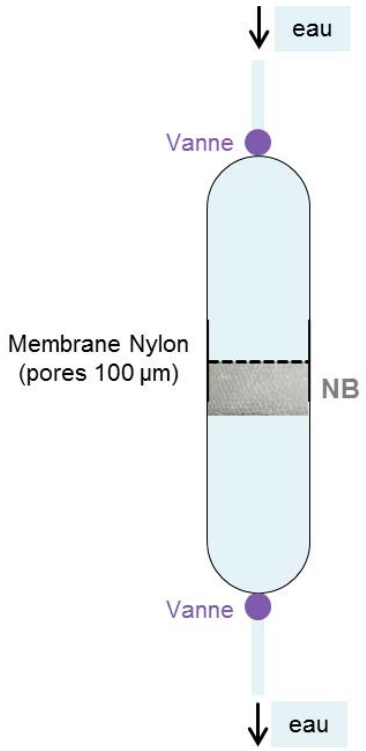


Figure 3.12 —Représentation schématique du dispositif utilisé pour rincer les NB. Elles sont piégées contre la membrane en Nylon pendant que de l'eau ultra-pure circule.

Un volume de 50 mL d'eau ultra-pure est injecté, à un débit de 100 mL.h^{-1} (cette valeur de débit permet la circulation d'eau à travers l'empilement des NB à une vitesse modérée, sans provoquer de phénomène de digitation). Cette phase d'injection est désignée par la lettre « B ».

L'ensemble du protocole de rinçage consiste, une fois le dispositif rempli, en l'enchaînement suivant : ABABA, soit une première étape d'homogénéisation suivie de deux séquences répétées

d'injection puis d'homogénéisation. Les NB sont ensuite récupérées dans un flacon contenant de l'eau ultra-pure.

Le protocole est répété pour rincer l'ensemble des NB d'un échantillon fabriqué. Nous pouvons vérifier par microcopie optique que les gouttes n'ont pas été abimées par le processus : le diamètre moyen est très proche de celui mesuré avant le rinçage. D'un point de vue macroscopique, les NB rincées crèment beaucoup plus rapidement car la viscosité de la phase continue a été réduite.

Cette étape de rinçage conduit à une dilution très importante et donc à une forte diminution de la concentration en carbomer dans la phase continue aqueuse. Cependant nous ne pouvons pas affirmer que nous avons éliminé tout le carbomer en excès. Le pH de la phase continue de l'émulsion millimétrique, après rinçage des NB, est d'environ 5, quelle que soit la fraction volumique en NB dans l'émulsion. Cela indique que les molécules de carbomer présentes à la périphérie des gouttes pour former la membrane, et éventuellement quelques-unes libres en solution, participent au pH de la phase continue (acidification).

Pour les expériences dans les parties suivantes de ce chapitre explorant l'influence de la composition de la phase continue, mais également dans les chapitres suivants, les NB sont rincées selon ce protocole. En vue de leur utilisation elles sont conservées dans un flacon en verre et dans un volume d'eau. Il est possible de « concentrer » l'émulsion en aspirant au maximum l'excès d'eau présent en-dessous de la couche des gouttes qui ont crémé.

3.6. Impact de la composition physico-chimique de la phase externe

Nous examinons maintenant l'effet de l'environnement physico-chimique des NB, en modifiant la composition de la phase continue dans laquelle elles se trouvent. Nous étudions l'influence de la force ionique et du pH de la phase aqueuse.

Les interactions mises en jeu pour la formation de la membrane par les deux polyélectrolytes sont de nature électrostatique. La présence d'ions dans la phase continue peut induire une modification de ces interactions, par écrantage des charges [Bungenberg de Jong *et al.*, 1929]. Cela peut impacter la conformation du carbomer en solution et ses interactions avec l'amodiméthicone, et donc modifier la membrane. En théorie, plus la force ionique de la phase continue augmente et plus les interactions sont écrantées, jusqu'à atteindre la dissociation totale des complexes.

Par ailleurs, la modification du pH de la phase continue peut changer le taux d'ionisation des fonctions acides portées par le carbomer, ainsi que celui des fonctions amines de l'amodiméthicone adsorbée à l'interface eau-huile. Cela peut donc également modifier les interactions entre le carbomer et l'amodiméthicone : le nombre total de points d'interactions électrostatiques au sein du complexe diminue lorsque le degré d'ionisation de l'un des polyélectrolytes diminue.

3.6.1. Effet de la force ionique

Les NB sont mises en contact avec des solutions de différentes concentrations en sel et nous observons qualitativement l'effet de la force ionique **I** sur les gouttes, d'un point de vue macroscopique. Avec c_i la concentration en ion présent (en mol.L^{-1}) et z_i la valence de l'ion, l'expression de la force ionique, en mol.L^{-1}, est :

$$I = \frac{1}{2}\sum_i c_i z_i^2$$

Dans un premier temps nous utilisons du chlorure de sodium (NaCl), puis dans un second temps du chlorure de magnésium ($MgCl_2$). Pour le NaCl, $z_{Na^+} = z_{Cl^-} = 1$ donc la force ionique correspond directement à la concentration molaire en NaCl en solution. Dans le cas du $MgCl_2$, $z_{Mg^{2+}} = 2$, la force ionique est ainsi égale au triple de la concentration molaire de $MgCl_2$ en solution.

3.6.1.1. Protocole expérimental

Les NB utilisées sont fabriquées dans les conditions décrites dans le Tableau 3.1, et en ajoutant un colorant bleu dans l'IF (phat blue DC 6204). Elles sont ensuite rincées avec de l'eau ultra-pure (MilliQ). Une solution mère de NaCl (Fluka Chemika) dans l'eau ultra-pure à 0,1 g.mL^{-1} est préparée (soit environ 1,7 mol.L^{-1}). Elle est ensuite utilisée pour préparer différentes solutions filles par dilution : la gamme de concentration en NaCl dans l'eau des solutions disponibles est comprise entre 0,017 et 1,7 mol.L^{-1}.

Un échantillon de 2 mL de chaque solution est placé dans une cuve en plastique (Brand, section carrée de 10x10 mm). Ensuite, une masse de 0,070 ± 0,005 g (pesée sur une balance de précision) de NB colorées concentrées est déposée à la surface de la solution. Cette quantité de NB introduite conduit à la formation initiale d'une monocouche de gouttes en haut de l'échantillon. L'ajout de l'émulsion millimétrique aux solutions de NaCl entraîne une légère dilution causée par la phase continue de l'émulsion concentrée introduite en même temps que les NB. Cependant, les volumes et les quantités considérées pour la préparation de ces échantillons conduisent à un effet négligeable de cette dilution : des essais préalables de mesure de l'osmolarité (osmomètre cryoscopique Gonotec Osmomat 030) ont conduit à des résultats quasiment identiques avant et après ajout des NB dans les différentes solutions. Les cuves sont fermées avec un bouchon afin d'éviter toute évaporation. Les échantillons ne sont pas homogénéisés afin d'éviter de cisailler les NB. Ainsi, les phénomènes potentiellement observés sont uniquement dus à la quantité de sel présente en solution.

Nous étudions de manière qualitative l'aspect macroscopique des échantillons plusieurs jours après la date de leur préparation. Nous regardons si les gouttes sont encore toutes intactes ou bien si leur membrane a été détruite. Il est en effet aisé de voir si le nombre de gouttes a diminué et si une couche d'huile (teintée en bleu) s'est formée en surface. Il est alors possible de déterminer à partir de quelle force ionique l'émulsion est déstabilisée. Pour certains échantillons, la déstabilisation est très rapide, mais nous attendons plusieurs jours pour nous assurer que le système est à l'équilibre. Des

clichés de la surface des échantillons illustrent les observations, ils sont réalisés deux semaines après la date de préparation des échantillons.

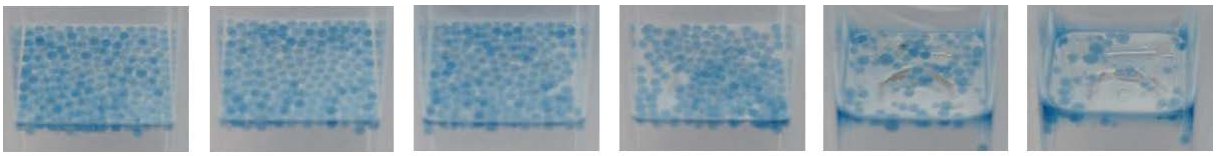
3.6.1.2. Seuil de déstabilisation de l'émulsion

Nous observons que les NB préparées avec des solutions de NaCl dans l'eau correspondant à des forces ioniques inférieures ou égale à 0,86 mol.L^{-1} sont intactes. Cela signifie que la membrane est toujours présente. Pour une force ionique d'environ 1 mol.L^{-1}, nous pouvons distinguer que quelques gouttes ont été détruites : la couche de NB en surface de l'échantillon a un aspect un peu clairsemé. Pour les échantillons préparés pour des forces ioniques de 1,37 et 1,71 mol.L^{-1}, une importante proportion des NB a été détruite : environ 75 et 90 % respectivement. Pour les trois échantillons présentant une destruction partielle des NB, la membrane d'une partie des gouttes a été détruite sous l'effet de la présence de sel. La gamme de concentrations de NaCl dans l'eau considérée ici ne permet pas d'observer une totale séparation de phase de l'émulsion, il reste toujours une proportion de gouttes intactes.

Le Tableau 3.2 et la Figure 3.13 présentent quelques conditions expérimentales et les clichés des échantillons correspondant, mettant en évidence l'existence d'une concentration critique en sel nécessaire pour déstabiliser l'émulsion de NB :

Tableau 3.2 — Présentation des conditions de préparation de quelques échantillons : concentration en NaCl dans l'eau et force ionique correspondante.

Echantillon	**(1)**	**(2)**	**(3)**	**(4)**	**(5)**	**(6)**
[NaCl] [g.mL^{-1}]	0,02	0,04	0,05	0,06	0,08	0,1
I [mol.L^{-1}]	0,34	0,68	0,86	1,03	1,37	1,71



(1) **(2)** **(3)** **(4)** **(5)** **(6)**

Figure 3.13 —Clichés des échantillons obtenus avec les solutions décrites dans le Tableau 3.2.

La concentration seuil en NaCl dans l'eau à partir de laquelle nous observons une destruction partielle des NB est d'environ 1 mol.L^{-1}. Comme mentionné précédemment, cela est donc dû à la diminution des attractions électrostatiques entre les polyélectrolytes en raison de l'écrantage de leurs charges respectives par les ions en solutions. En comparaison avec le cas initial où les NB sont dans de l'eau ultra-pure, cette diminution des attractions électrostatiques est présente pour l'ensemble des forces ioniques considérées, mais dans des mesures moindres. La concentration seuil entraînant l'écrantage critique des liaisons électrostatiques entre les polyélectrolytes à l'interface de manière

irréversible et ainsi une déstabilisation partielle de l'émulsion est donc d'environ 1 mol.L^{-1} d'après nos observations.

Nous avons réalisé le même type d'expériences, mais avec un sel différent, l'objectif de cette démarche étant de s'assurer que la déstabilisation est bien due uniquement à la force ionique de la phase continue de l'émulsion. Ainsi, le même protocole expérimental est réalisé, mais cette fois en utilisant comme sel du $MgCl_2$ (Aldrich, Magnesium chloride hexahydrate). La même gamme de concentrations molaires dans l'eau est considérée. La valeur de I est trois fois plus importante avec ces solutions par rapport au cas avec NaCl. Pour une même concentration molaire, l'écrantage des charges est ainsi plus important. De la même manière que précédemment, nous observons l'aspect de l'émulsion millimétrique lorsque le système est à l'équilibre.

Les résultats obtenus avec le $MgCl_2$ sont similaires à ceux avec NaCl : la force ionique correspondant au seuil de déstabilisation apparent est également d'environ 1 mol.L^{-1}. L'effet de la présence de sel dans la phase continue de l'émulsion millimétrique dépend bien uniquement de la force ionique de la phase continue et non pas de la nature des ions en solution.

Nous avons ici montré qu'il est possible de détruire la membrane des NB en les mettant en contact avec une phase continue contenant du sel. La force ionique seuil au-delà de laquelle une déstabilisation de l'émulsion millimétrique apparaît est d'environ 1 mol.L^{-1}. Cette valeur est cohérente avec l'ordre de grandeur de la concentration critique en sel nécessaire pour dissoudre un coacervat [Norde, 2011].

Les interactions électrostatiques mises en jeu pour la formation de la membrane par complexation des polyélectrolytes dépendent également du nombre de charges qu'ils portent le long de leurs chaînes, autrement dit leur taux d'ionisation. Nous allons maintenant étudier l'impact du pH de la phase continue, paramètre qui influence l'état de charge des polyélectrolytes.

3.6.2. Effet du pH

L'effet du pH de la phase continue de l'émulsion millimétrique de NB est exploré, en considérant la stabilité macroscopique de l'émulsion. Nous rappelons que le pH mesuré dans la phase continue d'une émulsion de NB rincées puis conservées dans l'eau ultra-pure est d'environ 5. Etant donnée la structure chimique des microgels de carbomer, ils sont présents à la périphérie de l'interface mais toutes les fonctions acides qu'ils portent ne sont pas ionisées. De plus, parmi celles ionisées, toutes ne sont pas engagées dans la complexation avec l'amodiméthicone. Même si les NB ont été rincées, la phase continue possède donc toujours un caractère un peu acide. En l'absence de composés affectant le pH d'une solution, les groupements fonctionnels des microgels de carbomer (non engagés dans la complexation avec l'amodiméthicone) peuvent coexister à l'état —COOH et —COO$^-$. Si le pH de la phase continue de l'émulsion millimétrique est modifié, le taux d'ionisation des fonctions acides des macromolécules de carbomer est également modifié. En solution, les microgels de carbomer possèdent la capacité de gonfler lorsqu'ils sont neutralisés par une base, c'est-à-dire lorsque le pH du système est

augmenté [Rodriguez *et al.*, 1994 ; Borrega *et al.*, 1999]. L'augmentation du pH entraîne l'augmentation du taux d'ionisation des fonctions acides, et donc une augmentation des répulsions électrostatiques intra et intermoléculaires. Les chaînes des microgels s'étendent dans le volume de solvant et cela a pour conséquence de former un réseau gélifié et d'accroître la viscosité du système.

L'augmentation du pH de la phase continue de l'émulsion millimétrique aura donc en théorie pour effet de faire gonfler les microgels situés en périphérie de l'interface eau-huile et engagés dans la formation de la membrane. Cette modification de leur conformation peut avoir un effet sur la stabilité de l'émulsion. De plus, l'ionisation des fonctions amines des molécules d'amodiméthicone adsorbées à l'interface peut également être impactée par le pH de la phase continue de l'émulsion de NB.

3.6.2.1. Protocole expérimental

Les NB utilisées sont fabriquées dans les conditions décrites dans le Tableau 3.1 et rincées avec de l'eau ultra-pure (MilliQ). Des solutions mères d'hydroxyde de sodium (NaOH) et d'acide chlorhydrique (HCl) à 1 mol.L^{-1} dans l'eau ultra-pure sont préparées. Des solutions filles sont obtenues par dilutions successives afin d'obtenir une gamme de solutions de concentrations comprises entre 5.10^{-7} et 1.10^{-1} mol.L^{-1} en espèce dans l'eau. Le cas avec les solutions mères n'est pas considéré car à la concentration de 1 mol.L^{-1} dans l'eau l'effet de la force ionique se superpose à l'effet du pH. Les pH des solutions sont mesurés à l'aide d'un pHmètre (Horiba D22). 10 ± 0,01 g de solution sont placées dans des flacons en verre, puis 0,40 ± 0,01 g de NB concentrées sont versées dans la solution. Les échantillons sont doucement homogénéisés. L'ajout des NB induit une faible dilution des échantillons. Le lendemain de leur préparation, le pH de la phase continue est à nouveau mesuré. L'aspect macroscopique des échantillons est observé.

3.6.2.2. Observations

A partir des mesures du pH des échantillons, nous constatons que pour ceux fabriqués avec les solutions de NaOH, le pH diminue après l'ajout des NB. La Figure 3.14 met en évidence cet effet, pour des échantillons dont la concentration initiale en NaOH est comprise entre 5.10^{-7} et 1.10^{-2} mol.L^{-1}.

La faible dilution induite par l'ajout de l'émulsion concentrée de NB est trop faible pour permettre à elle seule d'expliquer ce phénomène. Ce résultat est dû à la présence des microgels de carbomer à la périphérie des gouttes. Les fonctions acides qu'ils portent réagissent avec la base, ce qui a pour effet de diminuer le pH.

Cette variation du pH suite à l'ajout des NB est également constatée pour les échantillons préparés avec HCl, mais uniquement pour les faibles concentrations (entre 5.10^{-7} et 5.10^{-5} mol.L^{-1} dans l'eau). La quantité d'acide ajoutée par l'introduction des NB et du carbomer à leur périphérie est significative par rapport à celle initialement présente dans l'échantillon.

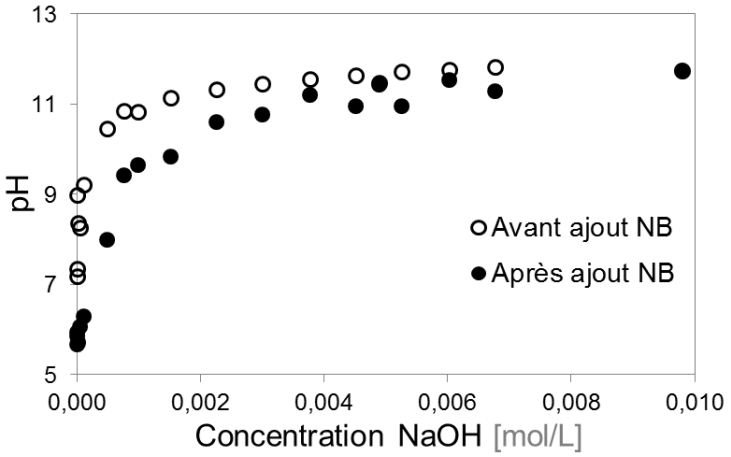


Figure 3.14 —Evolution du pH des échantillons en fonction de la concentration initiale en NaOH dans l'eau, avant et après ajout des NB.

Pour les échantillons dont le pH est inférieur ou égal à 4, nous observons la coalescence d'une partie des NB. En effet, nous pouvons voir que quelques grosses gouttes sont apparues dans les échantillons : elles sont issues de la fusion de plusieurs NB entre elles (deux ou plus). Leur nombre augmente lorsque le pH de l'échantillon diminue. Cet effet est dû à la modification du taux d'ionisation des groupements portés par les microgels de carbomer. En effet, plus le pH diminue et plus la forme —COOH est prédominante par rapport à la forme ionisée —COO $^-$. Cela a pour conséquence une diminution du nombre d'interactions électrostatiques avec l'amodiméthicone. Ainsi, cette diminution des interactions attractives entre les polyélectrolytes favorise l'occurrence de phénomènes de coalescence entre gouttes. Il est à noter que la valeur du pKa des monoacides carboxyliques et acryliques est de l'ordre de 4 - 5, proche de la valeur seuil de déstabilisation constatée ici.

Pour les échantillons dont le pH est supérieur à 4 (que les NB soient dans des solutions d'HCl dans l'eau ou bien dans des solutions de NaOH dans l'eau), les NB sont intactes. Au fur et à mesure que le pH de la phase continue augmente, le taux d'ionisation des groupements fonctionnels des microgels de carbomer augmente. Cela a pour conséquence d'augmenter la rigidité des chaînes du carbomer, en raison des interactions électrostatiques répulsives inter et intramoléculaires : les microgels adoptent une conformation plus étendue. Cela peut avoir pour effet de diminuer le nombre global de points d'interactions électrostatiques entre le carbomer et l'amodiméthicone. Cependant, l'effet de gonflement des microgels de carbomer dû à la neutralisation des fonctions acides par l'ajout de la base NaOH ne semble pas avoir d'effet sur la stabilité du système. En effet, le fait que les échantillons d'émulsions de NB soient toujours stables pour les pH élevés indique que la membrane est *a priori* toujours présente, c'est-à-dire que les interactions électrostatiques attractives entre les polyélectrolytes sont maintenues. La taille des gouttes est uniforme, il n'y a pas eu de coalescence. D'après ce type d'expérience, il n'est cependant pas possible de conclure avec certitude sur le taux d'ionisation des groupements amines des molécules d'amodiméthicone adsorbées à l'interface eau-huile.

Ces observations indiquent ainsi qu'il existe un pH seuil de déstabilisation de l'émulsion : lorsque la phase continue possède un pH inférieur ou égal à 4, la membrane des gouttes est altérée et des phénomènes de coalescence ont lieu.

3.7. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons présenté la méthode permettant de fabriquer l'émulsion millimétrique grâce à un dispositif millifluidique. Le procédé utilisé conduit à la production de gouttes calibrées et dont le diamètre peut être varié de manière contrôlée selon des paramètres simples : débits des phases et dimensions du dispositif.

La stabilisation des interfaces avec la membrane résultant de la complexation des polyélectrolytes permet d'éviter la coalescence des NB et donc la séparation des phases du système. Un échantillon d'émulsion, conservé tel quel après fabrication ou bien rincé à l'eau ultra-pure, peut rester stable à température ambiante pendant plusieurs mois.

La nature des interactions au sein de la membrane rend les gouttes sensibles à la formulation : composition des phases et paramètres physico-chimiques de l'environnement dans lequel elles se trouvent. L'influence de la quantité d'amodiméthicone présente au sein des gouttes a notamment été mise en évidence : si elle est trop élevée, cela induit la déstabilisation du système, pouvant aller jusqu'à la séparation totale des phases. Nous avons également montré l'impact de la force ionique et du pH de la phase continue sur la stabilité de l'émulsion millimétrique. La présence d'ions en solution a pour effet d'écranter les charges portées par les polyélectrolytes, mais également de modifier leur conformation à l'interface, et donc la structure de la membrane. Il existe une force ionique seuil d'environ 1 $mol.L^{-1}$ à partir de laquelle l'émulsion est déstabilisée : l'écrantage des charges est tel que les interactions attractives électrostatiques entre les polyélectrolytes sont supprimées et la membrane est détruite (dissolution du complexe à l'interface). Le pH de la phase continue modifie le taux d'ionisation des microgels de carbomer. Lorsque l'environnement des gouttes possède un pH inférieur à 4, nous avons observé des phénomènes de coalescence : les interactions électrostatiques diminuent et l'émulsion est déstabilisée. Lorsque le pH de la phase continue est supérieur à 4, les gouttes sont intactes et l'émulsion est stable. En particulier, lorsque le pH est supérieur à 5 (valeur du pH de l'émulsion millimétrique après avoir été rincée à l'eau ultra-pure), les gouttes sont intactes et la conformation des polyélectrolytes est probablement modifiée, de même que la structure de la membrane.

Dans la suite de cette thèse, nous allons caractériser l'émulsion millimétrique de NB. Nous allons nous intéresser aux propriétés mécaniques de la membrane des gouttes en considérant deux échelles différentes et deux types de sollicitations : tout d'abord nous allons examiner le comportement d'une collection de gouttes (émulsion concentrée) sous compression ; ensuite nous étudierons le comportement de gouttes uniques sous écoulement.

CHAPITRE 4

CARACTERISATION D'UNE COLLECTION DE GOUTTES SOUS COMPRESSION

4.1. Introduction

Les NB forment une nouvelle sorte d'émulsion, à la fois de par leur dimension à l'échelle millimétrique, et également en raison de la méthode de stabilisation de l'interface eau-huile grâce à la membrane solide issue de la complexation interfaciale des polyélectrolytes. Nous avons souhaité explorer leurs propriétés comme cela a été réalisé pour les émulsions classiques.

Une caractéristique intéressante des émulsions est l'existence d'une élasticité intrinsèque pour des systèmes concentrés. [Princen, 1986 ; Princen *et al.*, 1987 ; Mason *et al.*, 1995, 1997]. Malgré le fait que les émulsions ne soient constituées que de liquides, elles peuvent présenter un comportement semblable à un solide élastique [Leal-Calderon *et al.*, 2007]. Lorsqu'une pression est exercée sur des gouttes d'émulsion, leur fraction volumique Φ augmente. Si cette fraction volumique est supérieure à 64 % (compacité maximale pour un empilement aléatoire de sphères), les gouttes se déforment. Lorsqu'elles sont déformées, les gouttes perdent leur forme sphérique pour adopter des configurations polyédriques et cela a pour conséquence de créer de l'aire d'interface. De l'énergie de surface est ainsi stockée [Mason *et al.*, 1995].

Lorsqu'une émulsion est comprimée à une fraction volumique supérieure à la valeur critique de 64 %, une pression osmotique apparaît dans le système. Elle s'oppose à l'augmentation de l'aire d'interface des gouttes, c'est-à-dire à l'augmentation de l'énergie de surface. Elle est analogue à la pression osmotique considérée dans les solutions conventionnelles [Cabane *et al.*, 2007]. Pour

l'illustrer, il faut considérer un système composé de deux réservoirs, l'un contenant une émulsion concentrée et l'autre la phase continue, les deux parties étant séparées par une membrane mobile semi-perméable (laissant passer la phase continue mais pas les gouttes d'émulsions). Ce système est schématisé dans la Figure 4.1 :

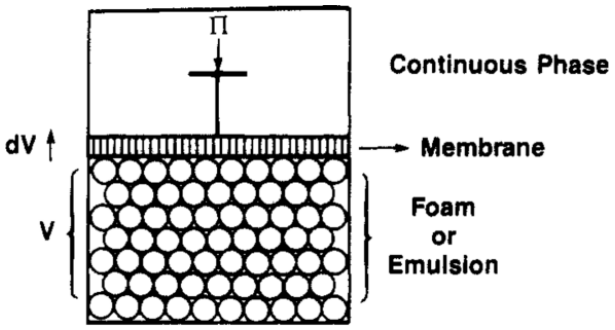


Figure 4.1 — Représentation schématique d'un système avec une membrane semi-perméable séparant une émulsion concentrée de sa phase continue. La phase dispersée peut également être constituée de bulles d'air dans le cas d'une mousse. *D'après Princen [1986].*

Si l'émulsion est comprimée, il se forme un flux de phase continue à travers la membrane afin de « diluer » le système et donc de prévenir l'augmentation de l'énergie de surface. Pour stopper ce flux et maintenir la déformation des gouttes d'émulsions, il est nécessaire d'appliquer une pression externe sur la membrane. Cette pression est la pression osmotique du système (notée **Π**). Elle est égale à la force par unité de surface exercée par la phase dispersée sur la membrane. Autrement dit, elle correspond à la force à appliquer pour augmenter d'une unité l'interface des gouttes d'émulsions. Dans le système représenté dans la Figure 4.1, elle correspond à la force appliquée sur le piston pour déplacer la membrane et diminuer le volume de la phase continue dans l'émulsion d'une unité dV. La pression osmotique augmente avec la fraction volumique [Princen, 1986 ; Princen *et al.*, 1987]. L'évolution de Π en fonction de Φ est déterminée par la structure et la déformation des gouttes d'émulsions. Elle constitue l'équation d'état d'une émulsion Π(Φ).

L'élasticité des émulsions concentrées existe donc parce que les gouttes sont déformées. Lorsque Π dépasse la pression de Laplace existant au sein des gouttes, des facettes se forment entre des gouttes voisines. Lorsque Π est telle que Φ s'approche de 1, le système ressemble à une « mousse biliquide ». Lorsque les gouttes sont comprimées, l'énergie de surface stockée conduit à l'existence d'un module élastique de l'émulsion. Ce module disparaît dans le cas d'une émulsion diluée qui s'écoule comme un liquide [Mason *et al.*, 1997].

La valeur maximale de la fraction volumique atteinte dans une émulsion hautement concentrée dépend de nombreux facteurs : la taille des gouttes, l'épaisseur à l'équilibre des films de phase continue entre les gouttes, l'angle de contact entre les gouttes et la déformation maximale qu'elles peuvent supporter [Princen, 1979 ; Princen *et al.*, 1980]. Lorsque la pression osmotique externe appliquée est trop importante et que les gouttes ne sont plus capables de se déformer davantage, les films de phase continue entre les gouttes rompent. Il peut alors se produire des phénomènes de coalescence entre gouttes. La conséquence est une augmentation de leur taille, sans modification de Φ. Cette rupture des gouttes peut également conduire à la séparation de phase complète ou à l'inversion de l'émulsion.

De nombreuses études ont été conduites sur l'étude de la compressibilité et de l'élasticité des émulsions [Morse *et al.*, 1993 ; Lacasse *et al.*, 1996 (b)], considérant notamment l'étape de drainage de la phase continue [Bhakta *et al.*, 1995] ou encore l'influence de la force ionique dans le cas d'émulsions directes stabilisées par des tensioactifs ioniques [Buzza *et al.*, 1993].

Dans ce chapitre, nous étudions le comportement d'une collection de NB lorsqu'elles sont soumises à une pression osmotique externe. Nous présentons dans un premier temps les différents moyens de réaliser la compression osmotique d'une émulsion. Deux méthodes ont été sélectionnées pour comprimer l'émulsion millimétrique.

Nous réalisons la compression pour des NB fabriquées dans les conditions générales (telles que présentées dans le Tableau 3.1). Nous considérons également des cas pour lesquels les paramètres de formulation sont modifiés : gouttes fabriquées avec différentes concentrations d'amodiméthicone dans l'IF, ou modification physico-chimique de la phase continue après l'étape de rinçage.

4.2. Méthodes de compression d'émulsion

Il existe différentes méthodes pour comprimer une émulsion, et donc augmenter sa fraction volumique et sa pression osmotique. Nous considérons également les techniques associées de mesure des paramètres (Φ et Π) au sein des émulsions comprimées.

Le moyen le plus simple de comprimer une émulsion est de la soumettre au champ gravitationnel terrestre. Si les densités des phases continue et dispersée sont différentes, les gouttes vont crémer ou sédimenter. Dans le cas d'une émulsion O/W pour laquelle l'huile est moins dense que l'eau, les gouttes vont migrer vers le haut de l'échantillon. Si nous considérons une colonne d'émulsion possédant une hauteur Z, la phase continue est drainée à travers les interstices entre les gouttes. Un gradient de pression s'établit le long de la colonne d'émulsion : il est dû à la poussée des gouttes vers le haut (le long d'un axe vertical z orienté vers le haut), autrement dit à la gravité. Le drainage de la phase continue s'arrête lorsque le système est à l'équilibre osmotique, c'est-à-dire lorsque la pression due à la gravité compense la pression osmotique due à la déformation des gouttes. Si nous imaginons une surface horizontale située à une hauteur z de la colonne d'émulsion, la force orientée vers le haut que subit cette surface est égale à la pression osmotique locale et elle correspond à la poussée d'Archimède (buoyant force) de l'ensemble des gouttes situées sous cette surface [Princen, 1986]. L'expression de la pression osmotique à cette hauteur z est :

$$\Pi(\Phi) = \Delta\rho\, g \int_0^z \Phi(z)\, dz$$

En raison de la compression, il existe également un gradient de fraction volumique : Φ augmente le long de la colonne d'émulsion. Les gouttes situées tout en bas de la colonne ($z = 0$) ne sont pas comprimées et donc pas déformées ($\Phi(0) \sim 0{,}64$) ; les gouttes tout en haut de l'émulsion ($z = Z$) subissent la compression et la déformation maximale ($\Phi(Z)$ tend vers 1).

Afin de déterminer l'équation d'état Π(Φ), il est nécessaire de pouvoir mesurer la fraction volumique en phase dispersée selon la hauteur z. Princen *et al.* [1987] ont réalisé la compression d'une colonne d'émulsion directe monodisperse par la gravité. Dans leur étude, l'émulsion est stabilisée par un tensioactif anionique et la taille des gouttes est de l'ordre de 45 µm. Les auteurs ont laissé la colonne s'équilibrer (drainage de la phase continue) puis ils ont mesuré indirectement la fraction volumique en prélevant des échantillons de faible volume à différentes hauteurs le long de la colonne. Les échantillons ont ensuite été centrifugés pour séparer les phases et ainsi déterminer la fraction volumique correspondant à une hauteur connue. Maestro *et al.* [2013] ont mis au point une méthode de mesure locale de la fraction volumique, directement au sein d'une émulsion ou d'une mousse concentrée (dans les deux cas, la phase continue est une solution aqueuse contenant un tensioactif cationique). Le système (émulsion ou mousse reposant sur une couche de phase continue) est placé dans une colonne équipée de quatre paires d'électrodes (dont une de référence au niveau de la couche de phase continue) positionnées à différentes hauteurs et qui permettent de mesurer la conductivité de l'échantillon. La fraction volumique est calculée à partir de ce paramètre. Le profil de conductivité selon la hauteur est mesuré en déplaçant la colonne par injection ou aspiration de phase continue.

La compression d'une émulsion par la gravité est simple à réaliser mais nécessite d'attendre que le système ait atteint son équilibre (fin du drainage de la phase continue). Par ailleurs, afin de mesurer l'évolution de la fraction volumique en fonction de la hauteur, il est nécessaire de « manipuler » la colonne d'émulsion équilibrée en la déplaçant verticalement. Il est possible que cela entraine des mouvements et des réarrangements des gouttes au sein du système, et donc des variations de Φ par rapport à sa valeur réelle d'équilibre.

La compression d'une émulsion à l'aide d'un piston mobile permettant de déplacer une membrane semi-perméable, telle que représentée dans le système modèle de la Figure 4.1, est *a priori* réalisable. En effet, la force appliquée sur le piston pour déplacer la membrane et diminuer le volume total de l'émulsion concentrée correspond à la pression osmotique du système concentré à l'équilibre, c'est-à-dire lorsque le drainage de la phase continue est terminé. Si différentes forces sont appliquées, il est possible de déterminer l'évolution de la fraction volumique, et ainsi l'équation d'état. La condition nécessaire à la réalisation de cette méthode est l'utilisation d'un piston sans aucune friction avec les parois.

Rolland [2013] a pu réaliser une telle expérience en comprimant des capsules d'environ 500 µm constituées d'un cœur huileux et avec une membrane d'alginate, dispersées dans de l'eau. Les microcapsules étaient comprimées en appliquant différentes masses sur un piston. La section du piston était légèrement inférieure à la section du réservoir, ce qui permettait à la phase continue d'être évacuée tout en maintenant les microcapsules confinées pour les comprimer. La détermination de la fraction volumique était effectuée à partir de la variation de l'épaisseur du réservoir contenant les microcapsules en fonction de la masse appliquée. Les microcapsules utilisées étaient peu déformables et leur diamètre était inférieur à l'écart entre le bord du piston et la paroi du réservoir, le dispositif était donc bien semi-perméable.

Höhler *et al.* [2008] se sont également inspirés du modèle de piston avec une membrane semi-perméable de Princen [1986] pour mettre au point un dispositif expérimental permettant de

comprimer des mousses. L'application de la pression osmotique ne se fait pas par l'application d'une force à l'aide d'un piston sur une membrane semi-perméable : l'extraction de la phase continue à travers une membrane fixe est réalisée par une aspiration basée sur le principe des vases communicants. Le principe de l'expérience et le schéma du montage utilisé sont présentés dans la Figure 4.2 :

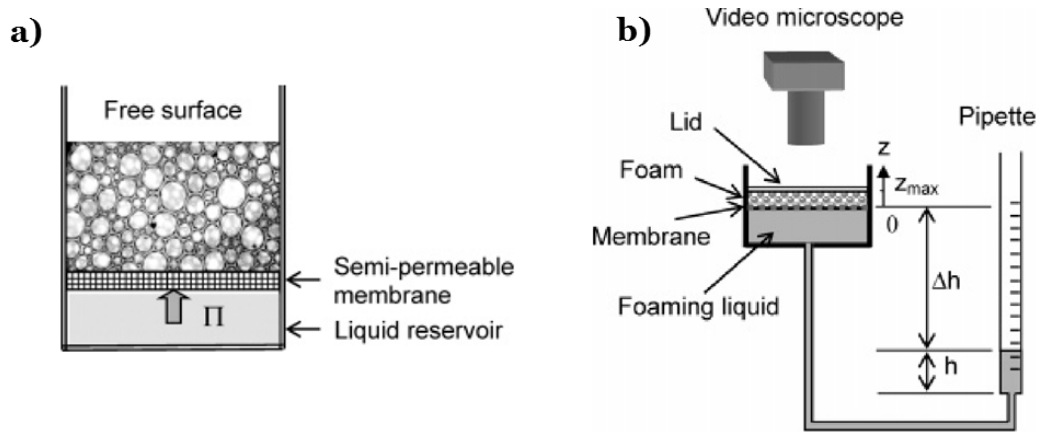


Figure 4.2 — Méthode de compression osmotique d'une mousse par aspiration de la phase continue à travers une membrane semi-perméable. *D'après Höhler et al. [2008].*
a) Représentation de l'expérience pour mettre en valeur la pression osmotique Π au sein d'une mousse, de manière analogue au piston (Figure 4.1) ;
b) Vue schématique du dispositif expérimental, appelé « osmomètre à membrane ».

Cette procédure permet d'imposer une pression et de mesurer directement le volume de liquide extrait. En effet, la pipette (Figure 4.2-b) est mobile verticalement et son déplacement (abaissement) entraîne l'extraction de phase continue à travers la membrane. Lorsque le système atteint l'équilibre (fin du drainage), la variation de volume induite par le déplacement est directement déterminée par la lecture sur la pipette graduée, ce qui permet donc de déterminer la variation de fraction volumique. Par ailleurs, la pression osmotique du système équilibré est également déterminée directement, grâce à la différence de hauteur Δh entre le niveau de la membrane et le niveau de stabilisation du liquide dans la pipette. Cette méthode correspond à l'assèchement d'une mousse. Les auteurs l'ont utilisée pour déterminer l'équation d'état du système (bulles monodisperses de 300 µm de diamètre stabilisées à l'aide d'un tensioactif cationique), mais également pour observer la transition de structure d'une mousse cristalline.

Pour ces deux techniques présentées, il est nécessaire de connaître précisément la fraction volumique initiale de l'échantillon introduit dans le dispositif. Elles permettent également de décomprimer le système en diminuant de manière contrôlée la force appliquée, et donc d'observer si la compression est réversible ou non (même évolution de Π(Φ) ou bien apparition d'une hystérèse).

Etant donné que la compression correspond à la concentration de l'émulsion par réduction du volume de phase continue, il est possible de l'effectuer par une méthode d'évaporation graduelle contrôlée. Dans le cas d'une émulsion directe, la perte d'eau par évaporation provoque un gradient de l'épaisseur des films entre les gouttes. En effet, la compression des gouttes induit leur déformation et la réduction des dimensions du réseau interconnecté de phase continue entre les gouttes (films et bords de Plateau). La pression osmotique tend à s'opposer à l'évaporation. Si la compression est

suffisante pour conduire à la coalescence de gouttes, la formation d'un film d'huile (non volatile) à la surface de l'émulsion prévient toute évaporation d'eau supplémentaire.

Aranberri *et al.* [2004] ont ainsi étudié le taux d'évaporation de la phase continue d'une émulsion directe concentrée, à l'aide d'un dispositif gravimétrique. Feng *et al.* [2013] ont utilisé cette méthode afin d'étudier le mécanisme d'inversion de phase pour des émulsions directes exposées à l'évaporation de la phase continue. Cette méthode par assèchement peut être réalisée en contrôlant l'humidité dans la phase gazeuse avec laquelle l'émulsion est en contact, mais la détermination de $\Pi(\Phi)$ n'est pas aisée.

La compression osmotique peut également être réalisée grâce à la pression osmotique de solutions. Cette méthode est basée sur le phénomène d'osmose, c'est-à-dire l'échange de molécules d'eau entre l'échantillon et un réservoir à travers une membrane semi-perméable, afin d'atteindre l'équilibre des potentiels chimiques [Cabane *et al.*, 2007]. Si la solution dans le réservoir possède un potentiel chimique supérieur à celui de l'échantillon, l'eau va traverser la membrane (de l'échantillon vers le réservoir) et le flux s'arrête lorsque les deux potentiels chimiques sont égaux. Le réservoir contient généralement une solution de polymère dont la pression osmotique en fonction de sa concentration dans l'eau est connue car calibrée [Parsegian *et al.*, 1986 ; Bonnet-Gonnet *et al.*, 1994]. La membrane utilisée est une membrane de dialyse dont la taille des pores (le seuil de coupure) empêche le passage des pelotes de polymère ainsi que celui des objets d'intérêt de l'échantillon (gouttes par exemple).

Si l'échantillon est une émulsion directe, ce phénomène a donc pour effet d'augmenter sa fraction volumique. L'équilibre est atteint lorsque la pression osmotique au sein de l'échantillon permet de stopper le flux d'eau. D'un point de vue pratique, une émulsion directe est placée dans un sac de dialyse, puis le tout est immergé dans un volume de liquide constitué d'une solution de polymère de pression osmotique connue. Le système est homogénéisé par agitation magnétique et laissé à équilibrer pendant quelques jours (la solution du réservoir est changée régulièrement). La compression de l'émulsion est donc réalisée et le système atteint son état d'équilibre. La détermination de Φ à l'équilibre peut être réalisée en pesant l'échantillon d'émulsion avant et après compression afin de calculer la quantité d'eau extraite, mais la manipulation de l'échantillon n'est pas toujours aisée. De plus, il est possible d'observer directement si la compression imposée a induit une déstabilisation de l'émulsion. En effet, dans le cas d'une émulsion directe monodisperse pour laquelle le mûrissement d'Ostwald est exclu (lorsque la diffusivité et la solubilité de l'huile sont quasiment nulles dans l'eau), la modification de la taille des gouttes est due uniquement à des phénomènes de coalescence causés par la compression. Cette méthode a par exemple été utilisée pour déterminer le diagramme de stabilité d'une émulsion directe, selon la pression osmotique appliquée ainsi que le potentiel chimique du tensioactif utilisé pour stabiliser l'émulsion [Bibette *et al.*, 1992], et également selon la taille initiale des gouttes de l'émulsion monodisperse [Bibette, 1992].

Enfin, la compression d'une émulsion peut être réalisée par centrifugation. Cette méthode est un test accéléré de sa stabilité [Narsimhan, 1992]. La gamme de pressions accessibles est plus importante

que dans le cas d'une compression dans le champ de pesanteur terrestre car les forces gravitationnelles sont augmentées grâce à l'accélération centrifuge.

Si nous considérons une émulsion concentrée placée dans un tube, il existe un gradient de fraction volumique lié au gradient de pression hydrostatique au sein de l'émulsion sous l'effet de la gravité et en raison de la différence de densité entre les phases, comme présenté précédemment. Lorsque les gouttes d'émulsion sont exposées à une force centrifuge, ce gradient de pression est exacerbé, les gouttes sont davantage tassées et déformées. La phase continue est drainée au fond du tube (dans le cas où elle est plus dense que l'huile). De la même manière que pour les précédentes méthodes, le drainage s'arrête lorsque le système est à l'équilibre osmotique et le gradient de pression s'accompagne d'un gradient de fraction volumique. Les fractions volumiques en huile les plus élevées sont situées en haut du tube. Les gouttes sont forcées à se déformer et à prendre la forme de polyèdres, séparés par des films de phase continue. Si la déformation induite par la centrifugation est trop importante, les gouttes d'émulsion sont détruites et une couche d'huile macroscopique apparaît en haut de la colonne d'émulsion. Cela correspond à une séparation de phase.

La pression osmotique le long de la colonne d'émulsion centrifugée peut être calculée de la même manière que pour une émulsion dans le champ gravitationnel, l'accélération de pesanteur g est simplement remplacée par l'accélération due à la centrifugation.

Le schéma de principe de cette méthode est représenté dans la Figure 4.3 :

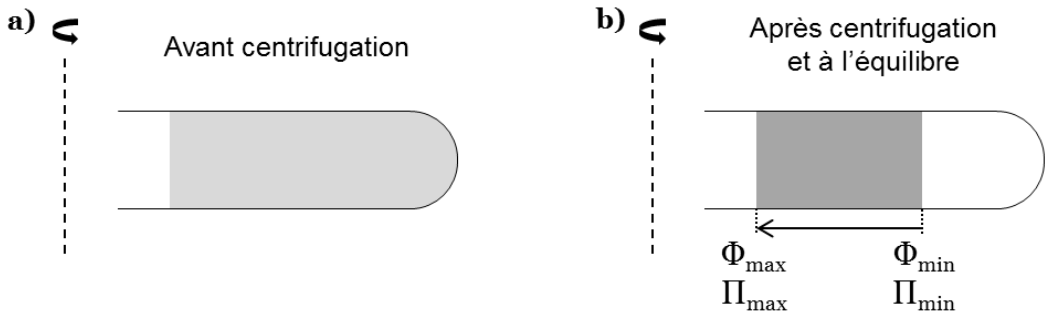


Figure 4.3 — Représentation schématique de la méthode de compression osmotique d'une émulsion par centrifugation. Cas d'une émulsion directe pour laquelle la densité de l'huile est inférieure à celle de l'eau. *Adapté de Arditty [2004].*
a) Avant centrifugation : l'émulsion n'est soumise qu'au champ de pesanteur g ;
b) Après centrifugation : l'émulsion a été comprimée, de la phase continue a été drainée au fond du tube.

Cette méthode de compression d'émulsion par centrifugation est couramment employée pour sonder les propriétés interfaciales d'émulsions. Par exemple, Hahn *et al.* [1979] ont étudié le mécanisme de séparation de phase pour des émulsions directes stabilisées par différents tensioactifs. Narsimhan [1992] a déterminé la métastabilité thermodynamique d'émulsions directes concentrées stabilisées par des protéines. Arditty *et al.* [2005] ont quant à eux considéré le cas d'émulsions de Pickering. Sonneville-Aubrun *et al.* [2000] ont utilisé cette méthode pour fabriquer des mousses biliquides à partir d'émulsions, la centrifugation permettant le drainage de la phase continue pour l'obtention de systèmes extrêmement concentrés. Ils ont pu étudier l'épaisseur des films résiduels de phase continue en fonction de la pression appliquée par la centrifugation. La compression par centrifugation a également été utilisée pour étudier le phénomène de coalescence. Par exemple, Van

Aken *et al.* [2000] ont comparé la stabilité d'émulsions stabilisées par des protéines ou par des tensioactifs ioniques. Plus récemment, Krebs *et al.* [2013] ont développé une méthode qui couple la centrifugation et la microscopie, pour une observation directe des phénomènes ayant lieu au sein d'une colonne d'émulsion à deux dimensions (monocouche de gouttes).

Parmi ces différentes méthodes, nous avons sélectionné celles applicables à notre émulsion millimétrique.

Nous avons notamment tenté de reproduire les dispositifs utilisés par Rolland [2013] et par Höhler *et al.* [2008] mais ceux-ci se sont révélés inadaptés à notre système. En effet, dans le cas du dispositif avec le piston mobile, les NB sont très déformables et passent dans l'interstice entre le piston et la paroi, même si cet écart est plus petit que leur diamètre. Dans le cas du dispositif avec la membrane fixe, nous avons considéré différentes tailles de pores de membrane mais avec les incréments de pression les gouttes avaient tendance à être aspirées et détruites en passant à travers cette membrane.

La méthode de compression dans le champ de gravité telle que décrite par Princen *et al.* [1987] a été choisie dans un premier temps, de par la simplicité de sa mise en œuvre. Dans un second temps, et afin d'atteindre des pressions plus élevées, la méthode de compression par centrifugation a été appliquée à notre matériau.

4.3. Compression sous champ gravitationnel

L'émulsion millimétrique de NB dans l'eau est soumise à une compression due à son propre poids : le champ de pesanteur force les gouttes à crémer. Lorsque l'équilibre est atteint, l'évolution de la fraction volumique en fonction de la hauteur $\Phi(h)$ est déterminée. Le calcul de $\Pi(\Phi)$ est alors possible, c'est-à-dire la détermination de l'équation d'état de l'émulsion millimétrique.

La mesure de $\Phi(h)$ est réalisée par prélèvements d'échantillons d'émulsion équilibrée le long de la colonne, comme décrit par Princen *et al.* [1987].

4.3.1. Protocole expérimental

Les NB utilisées sont fabriquées dans les conditions décrites dans le Tableau 3.1 et la phase continue est remplacée par une solution de carbomer à 0,05 % w/w dans l'eau, soit 10 fois moins concentrée que l'OF. Elles sont placées dans une burette graduée en verre (Fisherbrand FB50051 de 50 ou 100 mL, de section fixe et mesurant environ 70 cm de hauteur), dont la partie basse contient une solution identique à la phase continue de l'émulsion. Le remplissage se fait progressivement et en s'assurant qu'aucune bulle d'air n'est piégée au sein de la colonne. Le haut de la burette est bouché afin de prévenir l'évaporation de la phase continue. La burette est connectée à une ampoule à décanter contenant de l'eau. Le dispositif est représenté dans la Figure 4.4 :

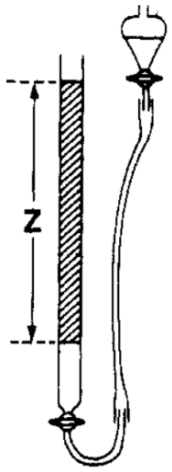


Figure 4.4 — Schéma du système de compression : l'émulsion millimétrique (en hachuré) constitue une colonne de hauteur Z dans une burette. *D'après Princen et al. [1987].*

Différentes hauteurs de colonne ont été considérées. La position du front de l'interface entre l'émulsion et la phase continue est observée, elle évolue de manière notable dans les heures suivant l'installation de la colonne : diminution de la hauteur totale de la colonne d'émulsion en raison de la compression. Au total, l'émulsion est laissée à équilibrer pendant au moins 6 semaines. La hauteur totale de la colonne d'émulsion comprimée est alors relevée, le volume total de crème peut ainsi être calculé. L'émulsion est ensuite doucement poussée vers le haut de la burette grâce à la pression hydrostatique induite par le déplacement de l'ampoule à décanter (principe des vases communicants). Des petits échantillons (environ 500 µL) sont collectés en haut de la colonne dans des tubes (VWR superclear micro-centrifuged tubes with attached caps, 650 µL) à l'aide de pipettes Pasteur. L'épaisseur d'échantillonnage est d'environ 5 mm pour la burette de 50 mL (section d'environ 1 cm²) et 2,8 mm pour la burette de 100 mL (section d'environ 1,8 cm²). Les premiers échantillons collectés correspondent aux états les plus comprimés de l'émulsion ; les derniers échantillons collectés sont les moins comprimés.

Les tubes sont centrifugés (Thermo Scientific Heraeus Biofuge Primo R, équipée d'un rotor libre #7592) pendant 25 minutes à 5000 tours par minute. Cela permet de séparer totalement les phases de l'émulsion millimétrique. Pour chaque échantillon, les volumes des phases sont mesurés à partir de leurs hauteurs respectives dans les tubes, afin de calculer la fraction volumique en huile. L'erreur systématique sur la mesure des hauteurs est de 1,5 mm au maximum, ce qui induit une erreur maximale sur la valeur de Φ ainsi déterminée de l'ordre de 5 %. Le volume total de l'ensemble des échantillons collectés est comparé au volume total de la colonne avant les prélèvements, ce qui permet d'estimer la perte occasionnée lors des transvasements par les pipettes (supposé homogène, entre 10 et 15 µL par prélèvement au total). Il est possible de réattribuer à chaque tube de prélèvement sa position le long de la colonne, et ainsi de tracer l'évolution de Φ en fonction de la hauteur h (h = 0 correspondant au bas de la colonne).

La pression osmotique peut également être calculée :

$$\Pi(\Phi) = \Delta\rho\ g\ h\ \left(\Phi_{\text{moyen}}(0 \rightarrow h)\right) \quad \text{avec} \quad \Phi_{\text{moyen}}(0 \rightarrow h) = \frac{\sum_0^h V_{\text{huile}}}{\sum_0^h V_{\text{total}}}$$

Pour notre système, la valeur de $\Delta\rho$ est de 138 kg.m^{-3}.

Différentes colonnes pour différentes hauteurs d'émulsions sont considérées : de 25 à 60 cm de haut. Dans le cas d'une colonne d'émulsion de 60 cm de hauteur, la pression maximale en haut de colonne est d'environ 7.10^{-3} bar.

4.3.2. Observations

Nous présentons tout d'abord dans la Figure 4.5 les résultats de Φ(h) obtenus pour des colonnes d'émulsion millimétrique d'environ 60 et 23 cm de hauteur, après 6 semaines de stabilisation. Les différentes colonnes échantillons sont distinguées selon la burette utilisée (volumes de 50 et 100 mL désignés par V100 et V50 respectivement) et la hauteur totale de la colonne d'émulsion (par exemple H60 pour une colonne de 60 cm de haut). Nous traçons également à titre de comparaison les données expérimentales obtenues par Princen *et al.* [1987] pour une émulsion directe monodisperse stabilisée par un tensioactif anionique et dont la taille des gouttes est de l'ordre de 45 µm.

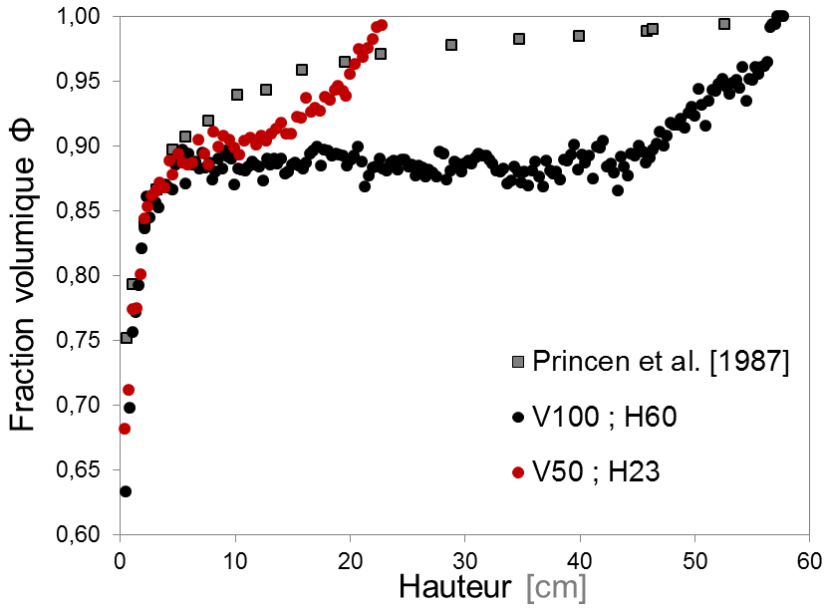


Figure 4.5 — Evolution de la fraction volumique en huile en fonction de la hauteur pour des colonnes d'émulsion comprimée dans le champ gravitationnel pendant 6 semaines : mesures pour l'émulsion millimétrique de NB (gouttes de 850 µm de diamètre environ, phase aqueuse constituée d'une solution de carbomer à 0,05 % w/w dans l'eau) pour deux hauteurs de colonnes différentes, en comparaison avec les résultats expérimentaux obtenus par Princen *et al.* [1987] pour une émulsion classique.

Les deux courbes expérimentales de Φ(h) obtenues présentent trois régimes distincts. Tout d'abord, la fraction volumique augmente fortement avec la hauteur jusqu'à atteindre la valeur de 0,85 - 0,90 à environ 5 cm. Ensuite, Φ n'évolue globalement pas pour une certaine épaisseur d'émulsion (entre 5 et 45 cm environ pour la colonne de 60 cm de haut ; entre 5 et 15 cm environ pour la colonne de 23 cm). Enfin, il apparaît un troisième régime en haut de colonne : la fraction volumique semble augmenter de manière linéaire jusqu'à tendre vers 1 tout en haut de la colonne.

Le premier régime est analogue au comportement d'une émulsion classique, mais le profil d'évolution de Φ(h) pour l'émulsion millimétrique constituée des NB dans une solution de carbomer à

0,05 % w/w dans l'eau est très différent de celui obtenu par Princen *et al.* [1987] pour une colonne d'émulsion classique (de hauteur comparable). Cette différence de comportement peut être due à la nature même de l'émulsion, mais également aux paramètres du protocole. En effet, l'étape de prélèvement des échantillons entraîne un déplacement de la colonne d'émulsion, ce qui peut conduire à des réarrangements des NB au sein de l'échantillon. Cet artefact serait notamment responsable de la légère dispersité des résultats de la valeur de Φ à laquelle le système présente une stabilisation. Par ailleurs, la présence des microgels de carbomer adsorbés à l'interface et également libres dans la phase continue peut s'opposer à la compression : en raison de leur taille, ils limitent la distance minimale de rapprochement entre les NB. Cette hypothèse permettrait ainsi d'expliquer que la fraction volumique présente une stabilisation autour de 0,85 - 0,90. En effet, si la couche des microgels de carbomer adsorbés est prise en compte, ainsi que ceux dans la phase continue, cela correspondrait alors à une fraction volumique effective proche de 1.

En ce qui concerne le dernier régime, il apparaît pour une hauteur plus faible (c'est-à-dire une pression plus faible) dans le cas de la colonne de 23 cm de haut par apport à celle de 60 cm : il existe donc un effet de la hauteur de la colonne d'émulsion. Les conditions expérimentales étant les mêmes mis à part ce paramètre, l'évolution de Φ(h) devrait être la même quelle que soit la hauteur de la colonne d'échantillon. La différence entre les deux courbes indique alors que le profil de Φ(h) obtenu par cette méthode expérimentale ne reflète pas le comportement à l'équilibre du système et qu'il existe un biais expérimental. Il est possible que la composition locale de la phase continue en haut de la colonne change. Nous émettons l'hypothèse qu'il y a un effet d'évaporation du solvant si l'étanchéité du bouchon est altérée avec le temps. Cela pourrait alors entraîner la déshydratation des microgels de carbomer. Leur conformation serait alors plus compacte, ce qui permettrait aux NB d'être davantage comprimées (elles peuvent se rapprocher davantage) : la fraction volumique en huile augmente. Les molécules d'eau en haut de la colonne doivent ainsi diffuser à travers l'épaisseur d'émulsion comprimée. Il se peut également que les microgels en solution soient drainés par sédimentation à travers le réseau de phase continue entre les gouttes.

Tout en haut des colonnes d'émulsion millimétrique, le système est analogue à une mousse biliquide. L'observation de colonnes préparées dans des conditions identiques mais laissées en place pendant beaucoup plus longtemps a révélé qu'a terme le système se déstabilise : une couche d'huile apparaît en haut de colonne, signe que les membranes des NB les plus comprimées finissent par se rompre.

Nous nous focalisons maintenant sur les résultats de Π(Φ) calculés pour différentes colonnes (largeur et hauteur différentes) aux faibles pressions (bas de colonne). L'ensemble des résultats expérimentaux est représenté dans la Figure 4.6.

Les différentes courbes présentent des légères variations au niveau de la compression initiale (les résultats pour (V50 ; H40) se distinguent) et également au niveau de la valeur de Φ à laquelle le système présente une stabilisation (entre 0,90 et 0,95 pour (V100 ; H25) soit un peu plus élevée que pour les autres).

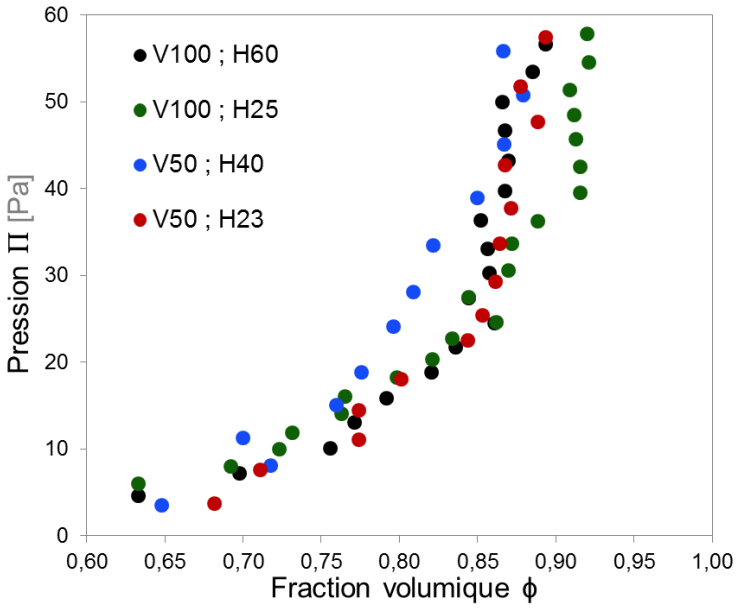


Figure 4.6 — Evolution de la pression osmotique en fonction de la fraction volumique pour une émulsion millimétrique de NB (la phase continue est une solution de carbomer dans l'eau à 0,05 % w/w). Cas de différentes colonnes d'émulsion, résultats expérimentaux mesurés après 6 semaines de stabilisation.

Nous utilisons le modèle développé par Lacasse *et al.* [1996 (a)] et Mason *et al.* [1997] afin de déterminer le paramètre qui représente le module élastique de surface du système. Pour les émulsions classiques, ce paramètre correspond à la tension interfaciale du système. Le modèle considère que les interactions entre les gouttes (sphères molles compressibles) sont répulsives, et elles interagissent par paires : les gouttes sont déformées lorsque la distance qui les sépare est inférieure à la somme de leurs rayons non déformés. L'énergie totale du système est la somme des énergies des paires qui interagissent. Le modèle tient également compte de l'aspect désordonné de la structure des gouttes au sein de la colonne (l'arrangement n'est pas parfaitement cristallin). Dans le cas d'une compression uniforme, la pression osmotique calculée à partir de ce modèle est de la forme :

$$\Pi(\Phi) = B\,\Phi^2(\Phi - \Phi_c)^{\alpha-1} \quad \text{avec} \quad B = \frac{\gamma}{R}\,\frac{k\alpha z_c}{2a_{cell}}\,\frac{1}{{\Phi_c}^{1+\alpha}}$$

Φ_c est la valeur critique de la fraction volumique correspondant à l'empilement compact aléatoire de gouttes (0,64) ; R est le rayon des gouttes de l'émulsion ; k est une constante représentant l'amplitude du potentiel d'interaction ; α représente l'ordre du système ; z_c et a_{cell} sont des paramètres correspondant au système cristallin adopté par les gouttes lorsqu'elles sont comprimées, z_c est la coordinence d'une goutte et a_{cell} est à une constante caractéristique du réseau cristallin considéré. Pour un système cubique centré (**cc**), $z_c = 8$ et $a_{cell} = 2/(3^{3/2})$; pour un système cubique faces centrées (**cfc**), $z_c = 12$ et $a_{cell} = 2^{5/2}$ [Mason *et al.*, 1997].

Nous déterminons la valeur du coefficient B qui permet de modéliser les données expérimentales dans la limite des faibles Φ à l'aide d'une courbe d'ajustement. Elles sont obtenues pour α = 2 et α = 2,4 (systèmes respectivement ordonné et désordonné). A titre d'exemple, nous présentons dans la Figure 4.7 les données expérimentales de la colonne (V50 ; H23) avec les courbes d'ajustement pour les différents α. Les valeurs du paramètre B déterminé pour les différentes colonnes sont reportées dans le Tableau 4.1.

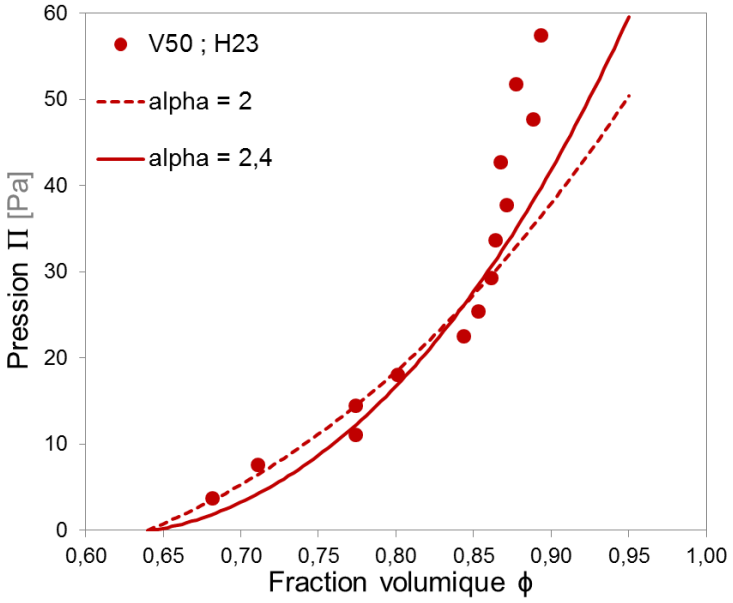


Figure 4.7 — Résultats expérimentaux et courbes d'ajustement pour la colonne (V50 ; H23), dans la limite des faibles Φ.

Tableau 4.1 — Détermination du coefficient B pour les différentes colonnes échantillons, à partir de l'ajustement des résultats expérimentaux et pour différentes valeurs de α.

Colonne échantillon		V100 ; H60	V100 ; H25	V50 ; H40	V50 ; H23
Coefficient B [Pa]	***α = 2***	184	200	295	180
	α = 2,4	365	360	355	340

A partir des coefficients B obtenus, plusieurs approximations sont faites afin d'extraire la valeur du paramètre γ pour les différentes colonnes. Nous supposons que les gouttes sont dans une configuration cristalline fixe et nous négligeons les possibilités de réarrangement du système sous l'effet de la compression. Nous considérons successivement les systèmes cc et cfc. La valeur du paramètre k est fixée à 1. Le diamètre moyen des gouttes est 850 µm.

Les résultats ainsi calculés sont reportés dans le Tableau 4.2 :

Tableau 4.2 — Détermination du paramètre γ pour les différentes colonnes échantillons, à partir des coefficients B calculés pour différentes valeurs de α et différents systèmes cristallins.

Colonne échantillon	**Paramètre γ** [mN.m^{-1}]			
	α = 2		***α = 2,4***	
	cc	cfc	cc	cfc
V100 ; H60	15,8	9,7	21,8	13,4
V100 ; H25	17,2	10,5	21,5	13,2
V50 ; H40	25,3	15,5	21,2	13,0
V50 ; H23	15,4	9,5	20,3	12,5

Selon le système cristallin considéré, l'ordre de grandeur du module élastique de surface ainsi déterminé est d'environ 10-20 $mN.m^{-1}$.

Un autre système permettant une lecture directe de l'évolution de la fraction volumique en fonction de la hauteur, sans manipulation de la colonne d'émulsion a été mis au point. La méthode est basée sur la mesure de l'évolution de la densité optique (**DO**) selon la hauteur, dans le cas où la phase continue est colorée avec un composé qui absorbe la lumière afin de mettre en évidence le gradient de compression. Cependant, ce dispositif s'est révélé inadapté à la détermination précise de l'évolution de $\Pi(\Phi)$ pour l'émulsion millimétrique. Les valeurs de Φ calculées sont très faibles, nous attribuons cela à la difficulté de colorer la phase continue de l'émulsion sans colorer en même temps la membrane polymérique des NB.

La méthode et les résultats expérimentaux correspondants sont présentés dans l'Annexe C. Ils ont cependant permis de confirmer l'existence des trois régimes distincts de l'évolution de $\Phi(h)$, et ce malgré l'absence de carbomer dans la phase continue. En effet, il s'agissait ici d'eau ultra-pure (NB rincées avec le protocole présenté dans la partie 3.5). La présence des microgels de carbomer à l'interface, autrement dit l'épaisseur de la membrane, limite le rapprochement des NB et donc la compression de l'émulsion millimétrique.

Nous allons à présent considérer une méthode de compression d'émulsion accélérée, la pression n'est plus appliquée simplement par la gravité mais par centrifugation.

4.4. Compression par centrifugation

Nous réalisons la compression par centrifugation de colonnes d'émulsions constituées de NB. Dans un premier temps, nous considérons les NB fabriquées dans les conditions générales (Tableau 3.1). Nous comparons ensuite les résultats obtenus pour des conditions différentes de formulation (modification des paramètres de fabrication, puis modification de la composition physico-chimique de la phase continue).

4.4.1. Protocole expérimental

Les NB utilisées sont fabriquées dans les conditions décrites dans le Tableau 3.1 et rincées avec de l'eau ultra-pure (MilliQ). Elles sont placées dans des tubes de 2 mL (Eppendorf Safe-Lock Tube). Un volume d'eau (400 µL) est préalablement versé dans le tube afin que la section de la colonne d'émulsion soit constante (pas de NB dans le culot du tube). Sauf indication contraire, une masse de 1,1000 ± 0,0010 g d'émulsion concentrée est introduite dans chaque tube. Ces tubes échantillons sont préparés au moins la veille du jour où ils subissent un cycle de centrifugation. La durée entre la fabrication des NB et leur centrifugation est d'environ 4 semaines (une quantité importante de NB est

fabriquée pour pouvoir conduire l'étude, ce qui induit un temps conséquent consacré au protocole de rinçage).

Nous utilisons une centrifugeuse (Sigma 3-16P) équipée d'un rotor libre (Sigma 11180) avec des modules adaptés aux tubes (Sigma 17353). Les tubes sont centrifugés pendant une durée fixe et à une accélération définie. L'appareil indique à la fois la vitesse de rotation (en nombre de tours par minute) et l'accélération correspondante (exprimée en g, l'accélération gravitationnelle terrestre). Sauf indication contraire, chaque condition de centrifugation est réalisée en triple : 3 échantillons différents sont centrifugés simultanément.

Selon la vitesse de centrifugation, deux situations sont observées : soit l'émulsion a été simplement comprimée, soit il s'est produit une rupture d'une partie de l'émulsion. Dans le cas de la compression sans rupture, la fraction volumique en gouttes au sein de la colonne d'émulsion augmente : en raison de l'accélération subie, les gouttes se rapprochent et la phase continue est drainée. Dans le cas de la rupture, une partie de l'émulsion se rompt et cela libère une quantité d'huile qui forme une couche en haut de l'échantillon. Nous supposons que les NB détruites sont celles situées en haut de la colonne d'émulsion, c'est-à-dire celles qui subissent en théorie la compression maximale. Il est également possible que des phénomènes de rupture aient lieu dans le volume puis que l'huile soit drainée vers le haut de l'échantillon sous l'effet de la centrifugation.

Afin de quantifier les effets de la compression due à la centrifugation, des clichés des tubes sont réalisés avant et immédiatement après le cycle de centrifugation (caméra PixeLINK PL-B741U équipée d'un objectif Nikon Micro-NIKKOR 55 mm f/2.8 ; éclairage des tubes par une lampe Phlox LedW-BL 50x50 SLLUB). Il existe une durée de manipulation incompressible (comprise entre 2 et 5 minutes environ) entre l'arrêt de la centrifugeuse et la réalisation des clichés. A partir des images obtenues, nous mesurons les hauteurs des colonnes d'émulsions (logiciel ImageJ 1.47v). Nous estimons l'erreur maximale sur la mesure de ces hauteurs à environ 0,4 mm (elle est principalement due à la « rugosité » du front de l'émulsion au niveau de l'interface entre les NB et la phase continue en bas de colonne).

Selon les cas, ces paramètres sont définis comme suit : $\mathbf{h_o}$ est la hauteur de la colonne d'émulsion initiale ; $\mathbf{h_f}$ est la hauteur finale de la colonne d'émulsion après compression ; $\mathbf{h_{huile}}$ est la hauteur d'huile libérée par la rupture de l'émulsion. Dans le cas où il y a séparation de phase, la hauteur de la colonne d'émulsion résiduelle est également désignée par h_f. La Figure 4.8 représente les trois situations rencontrées.

Dans le cas où l'émulsion est comprimée sans rupture, nous définissons le facteur de compression comme étant le rapport entre les hauteurs de la colonne d'émulsion après et avant centrifugation. Dans le cas où il y a rupture de l'émulsion et séparation de phase, nous définissons le taux de rupture comme étant le rapport entre la hauteur d'huile après centrifugation et la hauteur de la colonne d'émulsion avant centrifugation. Ces ratios sont exprimés en %. Leurs expressions sont :

$$\text{facteur de compression} = \frac{h_f}{h_0} \quad \text{et} \quad \text{taux de rupture} = \frac{h_{huile}}{h_0}$$

La section du tube est constante sur toute la hauteur de la colonne d'émulsion, donc les hauteurs mesurées reflètent l'évolution de l'état de concentration du système. La valeur du facteur de compression peut être comprise entre 100 % (compression initiale dans le champ gravitationnel) et 64 % (cas de compression maximale correspondant à une mousse biliquide, en supposant que toute l'eau a été drainée et que la fraction volumique initiale de la crème est de 0,64). La valeur du taux de rupture peut être comprise entre 0 % (compression sans rupture) et 64 %.

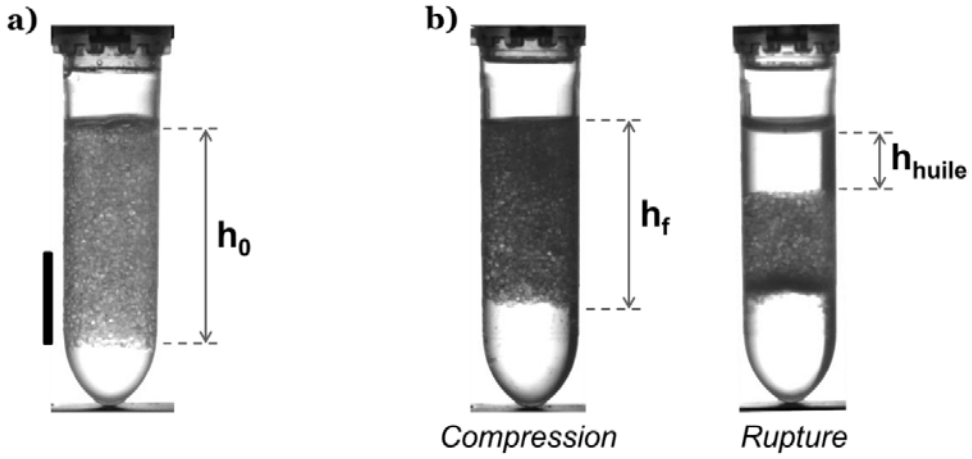


Figure 4.8 — Clichés des tubes contenant l'émulsion millimétrique pour les mesures en centrifugation, et représentation des hauteurs mesurées selon les différentes situations. Barre d'échelle = 1 cm.
a) Avant centrifugation ;
b) Après centrifugation. Deux cas sont possibles : l'émulsion est comprimée, ou bien elle se rompt et le système se sépare entre une phase constituée uniquement d'huile et une phase correspondant à l'émulsion résiduelle.

En raison de l'erreur sur la mesure des hauteurs à partir des clichés, il existe également une erreur maximum sur l'évaluation des ratios de ces hauteurs.

4.4.2. Effet de la durée de centrifugation

Dans un premier temps, nous considérons différentes durées de centrifugation des échantillons : l'accélération due à la centrifugation est fixée à 500 g et les échantillons sont soumis à des cycles de centrifugation de différentes durées. Pour une telle accélération et aux durées considérées, les échantillons sont comprimés sans rupture. La valeur du facteur de compression h_f/h_0 est calculée pour chaque échantillon, les résultats obtenus sont présentés dans la Figure 4.9.

Lorsque la durée de centrifugation des échantillons augmente, le facteur de compression n'évolue pas, il est compris entre 86 et 90 % quelle que soit la durée du cycle de centrifugation. Cela indique que l'étape de drainage de la phase continue est réalisée rapidement. Cependant, les résultats présentent parfois une importante variation de la valeur de ce facteur de compression pour une même condition de centrifugation (valeur importante de l'écart-type calculé d'après l'analyse de trois échantillons). Nous attribuons cette variation au fait que les échantillons ne sont pas rigoureusement identiques. Même si la quantité d'émulsion introduite dans les tubes lors de leur préparation est contrôlée, la fraction volumique initiale en NB peut légèrement varier. Par ailleurs, ces gouttes ne sont

pas parfaitement monodisperses (polydispersité d'environ 5 %) et les variations de la taille des NB peuvent influer sur leur organisation au sein de la crème comprimée. Ainsi, il y a une hétérogénéité de la déformation des gouttes.

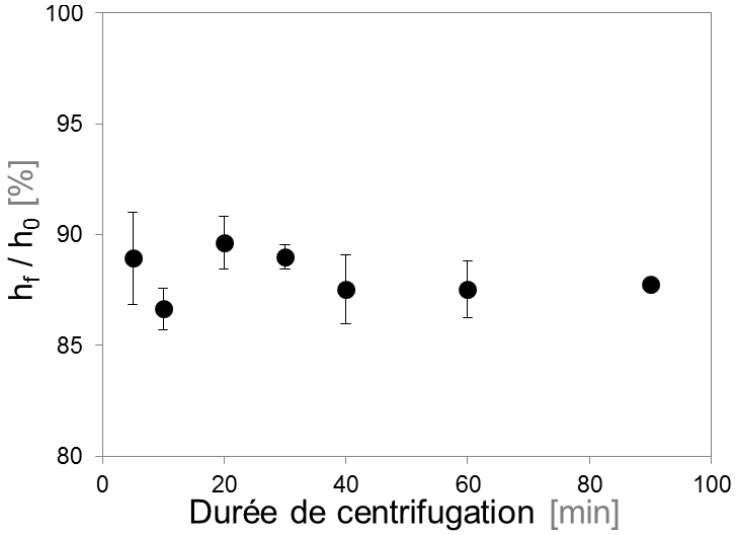


Figure 4.9 — Evolution du facteur de compression en fonction de la durée de centrifugation (pour chaque condition, valeur moyenne et écarts-types pour 3 échantillons). L'accélération est de 500 g.

Pour le reste de l'étude en centrifugation, nous travaillons à durée de centrifugation fixe, égale à 30 minutes.

4.4.3. Relaxation et seuil de plasticité

Lorsque l'émulsion est comprimée sans qu'il y ait de séparation de phase, nous sondons la capacité des NB à se déformer. La nature de cette déformation peut-être élastique (réversible) ou plastique (irréversible), et peut dépendre de l'intensité de la compression subie par l'émulsion. En effet, si la hauteur de la colonne d'émulsion augmente après avoir subi le cycle de centrifugation, cela correspond à une relaxation de la contrainte de compression. Si cette hauteur h_f augmente au cours du temps jusqu'à redevenir égale à h_0, cela signifie que la déformation des gouttes est élastique. Si h_f augmente mais relaxe à une hauteur inférieure à h_0, la déformation des gouttes n'est pas totalement réversible. Enfin, si h_f n'évolue pas dans le temps, l'ensemble des gouttes a subi une déformation plastique.

Ainsi, nous étudions la relaxation de la hauteur de la colonne d'émulsion après avoir subi un cycle de centrifugation à des accélérations telles qu'il n'y a pas de séparation de phase. Dans ce but, des clichés des échantillons centrifugés sont réalisés au cours du temps et l'évolution du facteur de compression est déterminée. Cela nous permet d'étudier la cinétique de relaxation éventuelle de la colonne d'émulsion.

Dans un premier temps, afin de suivre très précisément la relaxation, un échantillon est centrifugé à 100g puis une série de clichés est réalisée avec un intervalle de temps de 2 minutes entre

chaque prise d'image. Il est à noter que cet échantillon diffère des NB préparées dans les conditions générales telles que décrites précédemment : l'IF utilisée pour la production des NB contenait 5 fois moins d'amodiméthicone dans l'ININ (soit une concentration de 0,1 % w/w au lieu de 0,5 % w/w).

Le temps t = 0 est défini au moment de l'arrêt de la centrifugeuse. La durée entre l'arrêt de la centrifugation et la mise en place de l'échantillon sur le support pour réaliser les clichés est réduite au maximum : la première image est prise à t = 1 minute. Pour chaque cliché, le facteur de compression est calculé. La Figure 4.10 représente l'évolution de ce facteur de compression au cours du temps. Les résultats expérimentaux sont ajustés à l'aide d'une équation de la forme suivante :

$$\frac{h_f}{h_0} = \frac{h_f}{h_{0_{max}}} - \left(\frac{h_f}{h_{0_{max}}} - K\right) e^{-t/\tau}$$

K est un paramètre correspondant à la valeur minimale du taux de compression, laissé libre pour l'ajustement ; τ est le temps caractéristique de relaxation du système.

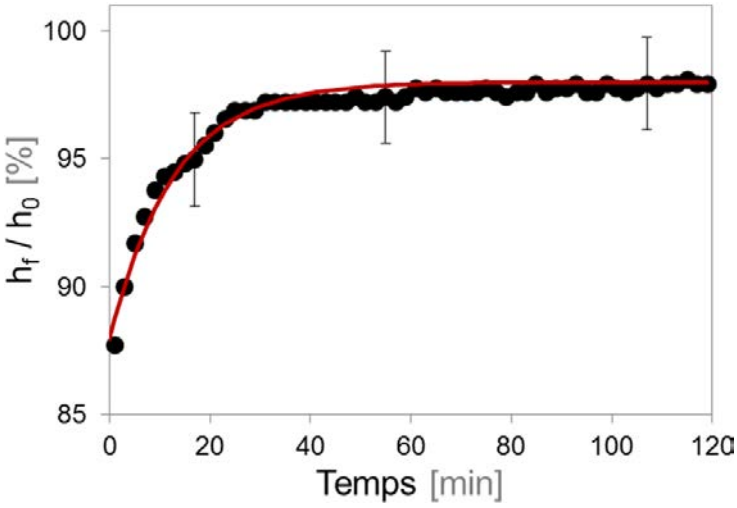


Figure 4.10 —Evolution du facteur de compression en fonction du temps (symboles en noir), après l'arrêt de la contrainte de compression pour un échantillon centrifugé à 100 g pendant 30 minutes. Pour quelques points, nous indiquons les barres d'erreur liées à l'incertitude sur la détermination des hauteurs à partir des clichés. Nous traçons également la courbe d'ajustement de forme exponentielle (en rouge). Cet échantillon a été fabriqué avec une IF contenant 5 fois moins d'amodiméthicone dans l'ININ que pour les NB du système témoin.

Il apparaît que, pour un échantillon ayant subi un cycle de centrifugation de 30 minutes à 100 g, la hauteur de l'émulsion relaxe et se stabilise environ 90 minutes après l'arrêt de la centrifugeuse. La valeur du facteur de compression calculée 1 minute après l'arrêt de la centrifugation est de 87,7 %. La valeur de ce facteur augmente rapidement dans les premières minutes qui suivent le début de la mesure, puis la cinétique de relaxation ralentit. Après stabilisation, la valeur de ce facteur est de 97,8 % (une mesure a été réalisée à t = 18 h, la valeur obtenue est également de 97,8 %). L'ajustement des données expérimentales conduit à une valeur du temps caractéristique τ d'environ 13 minutes. Pour le système considéré ici et dans ces conditions de centrifugation, l'émulsion relaxe mais ne retrouve pas son état initial.

Dans un second temps, le suivi a été réalisé avec des intervalles de temps entre les clichés d'environ 3 heures et pour les échantillons ayant subi une accélération de 20, 100, 200 ou 500 g

pendant un cycle de centrifugation de 30 minutes. Les NB correspondent à celles obtenues dans les conditions générales de fabrication (0,5 % w/w d'amodiméthicone dans l'ININ pour l'IF). Chaque condition est réalisée en triple. Le temps t = 0 est défini comme étant le moment où les clichés sont pris au sortir de la centrifugeuse. Comme nous venons de l'illustrer, il est certain que la relaxation de la hauteur de la colonne d'émulsion, si elle a lieu, débute dès l'arrêt de la centrifugation. De plus, le temps de manipulation entre l'arrêt de la centrifugeuse et la réalisation des premiers clichés (entre 2 et 5 minutes environ) des tubes induit une incertitude sur la mesure du facteur de compression à t = 0.

Il est apparu que la valeur du taux de compression mesurée après 3 heures restait par la suite constante au cours du temps. Cela indique que la relaxation est plus rapide que l'intervalle de temps que nous avons initialement considéré. Le Tableau 4.3 représente les résultats des facteurs de compression mesurés à t = 0 ; t = 3 h et t = 6 h. Pour chaque vitesse de centrifugation, la valeur moyenne et l'écart-type pour 3 échantillons sont calculés.

Tableau 4.3 — Relaxation de la hauteur de la colonne d'émulsion après la centrifugation (cycle de 30 minutes). Valeurs moyennes et écarts-types calculés pour 3 échantillons.

Accélération [g]	**Facteur de compression h_f/h_o** [%]		
	t= 0	***t= 3 h***	***t= 6 h***
20	91,9 ± 0,6	101,7 ± 1,4	101,7 ± 1,1
100	92,9 ± 0,9	100,9 ± 1,1	100,6 ± 0,2
200	92,8 ± 3,1	94,8 ± 3,1	94,8 ± 2,6
500	89,0 ± 0,6	94,2 ± 1,5	94,1 ± 1,0

Pour des accélérations de 20 et 100g, la hauteur de la colonne d'émulsion relaxe pour revenir à la valeur initiale h_0. Les facteurs de compression calculés à t = 3 et 6 h sont supérieurs à 100% mais les écarts constatés correspondent à l'erreur sur la mesure à partir des clichés. A 20 et 100 g, la déformation subie par l'ensemble des gouttes sous compression est élastique. Pour des accélérations de 200 et 500 g, la hauteur de la colonne d'émulsion relaxe mais se stabilise à une valeur inférieure à h_0. La déformation subie par les gouttes pour de telles compressions n'est pas purement élastique et présente une composante plastique. Ces observations nous indiquent qu'il existe un seuil de plasticité mesurable : il se situe entre 100 et 200 g d'accélération, lorsque le cycle de centrifugation est de 30 minutes.

Nous considérons à présent les résultats obtenus lorsque l'accélération subie par les échantillons en centrifugation conduit à la rupture partielle de l'émulsion.

4.4.4. Rupture de la membrane et séparation de phase

Lorsque la contrainte de compression est trop importante, la membrane d'une partie des gouttes de l'émulsion ne peut plus se déformer davantage : elle rompt et une partie de l'émulsion présente une séparation de phase. Cela se traduit par l'apparition d'une couche d'huile (d'épaisseur h_{huile}) en haut de

l'échantillon. Les gouttes situées en haut de colonne sont celles qui subissent la pression la plus élevée, l'huile est libérée lorsque leur membrane se rompt. Il est intéressant de noter que l'interface entre la colonne d'émulsion restante et la couche d'huile est nette et plane. Ainsi, la rupture de la membrane des gouttes se fait *a priori* sans fusion de deux ou plusieurs gouttes entre elles, autrement dit sans réelle coalescence. En effet, si la compression conduisait à la fusion de plusieurs NB, des gouttes plus grosses seraient visibles en haut de la colonne d'émulsion résiduelle. Par ailleurs, la libération de l'huile s'accompagne de l'apparition de débris de membranes solides (qui protégeaient initialement les gouttes). Sous l'effet de l'accélération par la centrifugation, ils migrent à travers l'émulsion vers le bas de la colonne. Il est possible qu'une petite proportion d'huile soit piégée au sein de ces débris, la densité résultante est inférieure à celle de l'eau et ils ne migrent pas dans le culot du tube. La présence de ces débris est mise en évidence par l'apparition d'une couche plus dense (plus sombre sur les clichés) au bas de la colonne d'émulsion. La Figure 4.11 illustre ces phénomènes :

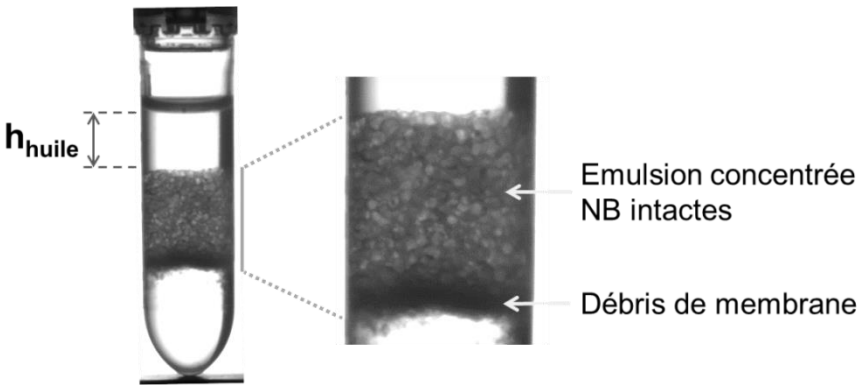


Figure 4.11 — Cliché avec agrandissement de l'aspect d'un échantillon centrifugé présentant une rupture partielle de l'émulsion. L'interface entre la couche d'huile libérée et les gouttes d'émulsion intactes est nette. Les débris de membranes ont migré au bas de la colonne d'émulsion (couche plus sombre sur le cliché).

Nous allons ici nous intéresser en détail à ce phénomène de séparation de phase du système.

4.4.4.1. Taux de rupture

Nous considérons l'évolution du taux de rupture en fonction de la vitesse de centrifugation. Les échantillons sont centrifugés pendant 30 minutes à différentes accélérations. Le taux de rupture h_{huile}/h_0 est calculé pour chaque échantillon, les résultats obtenus sont présentés dans la Figure 4.12.

A partir d'une accélération de 650 g, les colonnes d'émulsions des échantillons centrifugés présentent une séparation de phase. Entre 650 et 1100 g, le taux de rupture augmente globalement avec l'accélération appliquée. Entre 650 et 800 g, les résultats présentent une importante hétérogénéité (valeur élevée de l'écart-type calculé d'après l'analyse de trois échantillons, à 750 g aucun échantillon ne présente de séparation de phase). Au-delà de 800 g, les résultats sont moins hétérogènes. Le taux de rupture maximum moyen est d'environ 56 %, il est atteint à partir de 1100 g. Parmi l'ensemble des échantillons considérés ici, le taux de rupture maximal mesuré est d'environ 60 %. Cette valeur est légèrement inférieure au taux de rupture correspondant à une séparation totale des

phases (64 % en théorie). L'échantillon présentant ce taux de rupture maximal possède encore des NB intactes. Les accélérations considérées ne permettent donc pas de séparer totalement l'émulsion.

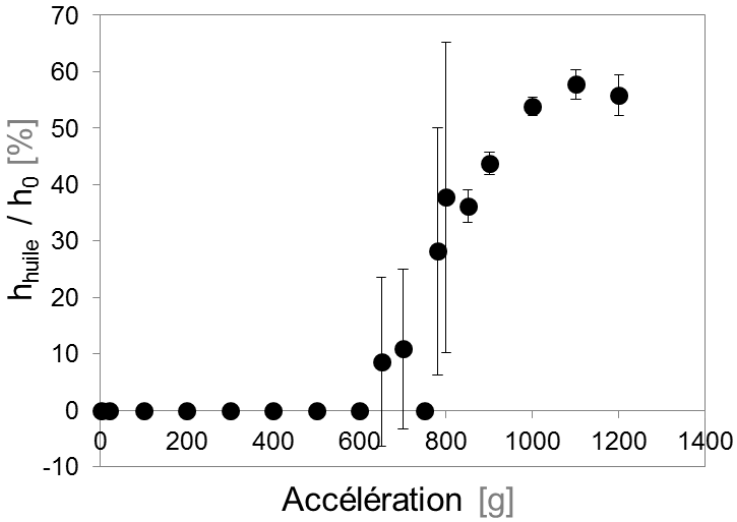


Figure 4.12 —Evolution du taux de rupture en fonction de la vitesse de centrifugation (mesuré après un cycle de 30 minutes). Chaque point correspond à la valeur moyenne calculée pour 3 échantillons. Lorsque la colonne d'émulsion est comprimée sans rupture, le taux de rupture est égal à 0.

Ces résultats indiquent qu'il existe une contrainte seuil à partir de laquelle la séparation de phase au sein des gouttes d'émulsion comprimées et déformées a lieu.

4.4.4.2. Effet de la hauteur de la colonne d'émulsion

Le seuil de rupture peut être mis en évidence d'une manière différente. Si la hauteur initiale de la colonne d'émulsion h_0 varie, les échantillons ne vont pas tous subir la même contrainte, même s'ils sont centrifugés pendant une même durée et avec la même accélération. Des échantillons sont préparés avec différentes masses d'émulsion concentrée : 1,1000 (cas général considéré jusqu'alors) ; 0,9000 ; 0,7000 ; 0,5000 et 0,3000 ± 0,0010 g. Le volume total de l'échantillon est maintenu constant par ajout d'eau ultra-pure avant de peser la quantité souhaitée d'émulsion, pour compenser l'écart induit par la diminution de la quantité d'émulsion introduite. Ces différents échantillons sont ensuite centrifugés ensemble pendant 30 minutes à la même vitesse (dans ce cas, les expériences n'ont pas été réalisées en triple). La Figure 4.13 regroupe des clichés d'une série de ces tubes avant et après un cycle de centrifugation de 30 minutes à 1100 g.

Plus la hauteur de la colonne d'émulsion diminue et plus la contrainte de compression imposée par la centrifugation est faible. Cela se traduit par une diminution du taux de rupture de l'émulsion. Pour le cas où h_0 était la plus faible, le système n'a pas subi de séparation de phase.

Cette expérience a également été réalisée pour des accélérations comprises entre 950 et 1200 g. Nous représentons dans la Figure 4.14 l'évolution du taux de rupture en fonction de la hauteur initiale de la colonne d'émulsion, obtenue pour des accélérations de 950 et 1100 g.

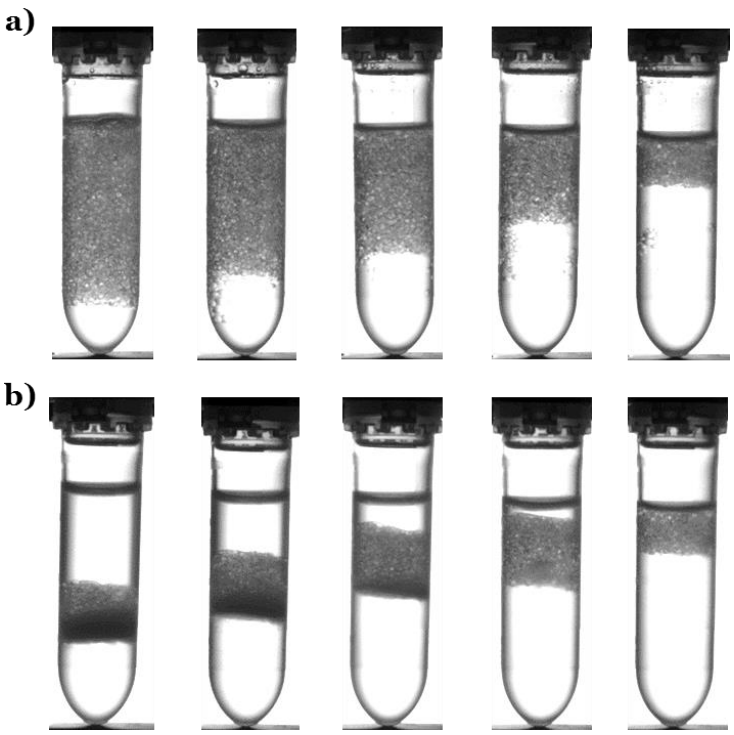


Figure 4.13 —Clichés de tubes préparés avec différentes hauteurs de colonne d'émulsion.
a) Avant centrifugation ;
b) Après 30 minutes de centrifugation à 1100 g. Le seuil de rupture est aisément identifiable.

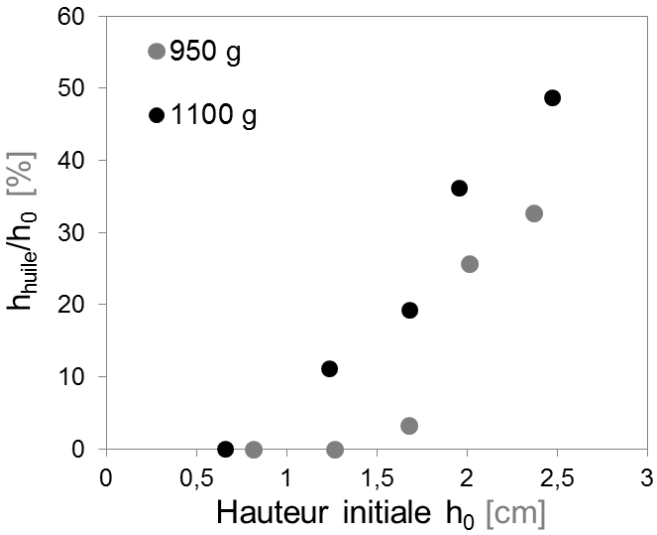


Figure 4.14 —Evolution du taux de rupture en fonction de la hauteur initiale de la colonne d'émulsion. Ensemble des points expérimentaux ayant subi un cycle de centrifugation de 30 minutes.

Les valeurs déterminées indiquent que plus la hauteur initiale de la colonne d'émulsion est élevée et plus le taux de rupture est important, pour une accélération donnée. Par ailleurs, plus l'accélération appliquée augmente et plus le phénomène de rupture apparaît pour des hauteurs initiales d'émulsions faibles.

Nous avons exploré le comportement de l'émulsion millimétrique de NB sous compression pour notre système témoin. Nous allons à présent nous intéresser à l'influence de différents facteurs de formulation de l'émulsion.

4.4.5. Impact de la formulation

Nous avons caractérisé le comportement de l'émulsion millimétrique sous compression réalisée par centrifugation, dans le cas où les NB sont fabriquées dans les conditions générales et lorsque la phase continue dans laquelle elles sont dispersées est de l'eau ultra-pure. Nous comparons à présent les variations de comportement de l'émulsion entre ce système général et des situations pour lesquelles les conditions de formulation diffèrent. Nous souhaitons ainsi mettre en évidence l'impact de la modification de paramètres de formulation : une différence en termes de comportement en compression de l'émulsion est représentative d'une modification de la structure microscopique de la membrane.

Nous considérons les cas où les conditions de fabrication des NB changent (différentes concentrations d'amodiméthicone dans l'ININ pour l'IF), et lorsque l'environnement physico-chimique des gouttes est modifié après le rinçage (force ionique et pH de la phase aqueuse). Nous avons en effet constaté que la modification de ces paramètres peut induire des différences de stabilité de l'émulsion millimétrique (parties 3.4.1 et 3.6).

La durée entre la fabrication des NB et la centrifugation des échantillons est maintenue constante (environ 4 semaines ± 2 jours). Les conditions de préparation des tubes échantillons et de leur centrifugation sont les mêmes que celles décrites dans la partie 4.4.1 (hauteurs de colonne et cycles de centrifugation de 30 minutes). Nous comparons les résultats du taux de rupture obtenus ici avec ceux correspondant au système témoin présenté auparavant.

4.4.5.1. Effet de la concentration en polymère dans l'huile

Des NB sont fabriquées avec des IF de concentrations plus faibles en amodiméthicone dans l'ININ que dans le système général (0,5 % w/w) : 0,1 % w/w (soit 5 fois moins concentré) et 0,025 % w/w (20 fois moins) Nous avons auparavant constaté que les émulsions millimétriques fabriquées dans ces conditions sont stables (partie 3.4.1). Les NB ainsi obtenues sont rincées à l'eau ultra-pure puis les tubes échantillons sont préparés la veille de leur centrifugation.

Les résultats du taux de rupture en fonction de l'accélération appliquée sont représentés dans la Figure 4.15. A titre de comparaison, nous traçons également les résultats obtenus précédemment avec le système témoin.

Il apparaît que les NB fabriquées avec 5 fois moins d'amodiméthicone (0,01 % w/w dans l'ININ pour l'IF) ont un comportement quasiment identique aux NB fabriquées dans le cas général. L'évolution du taux de rupture en fonction de la vitesse de centrifugation est très proche de celle du système général étudié auparavant. En ce qui concerne les NB fabriquées avec 20 fois moins d'amodiméthicone (0,025 % w/w dans l'ININ pour l'IF), leur comportement est différent : la rupture a lieu pour des accélérations plus faibles (dès 400 g).

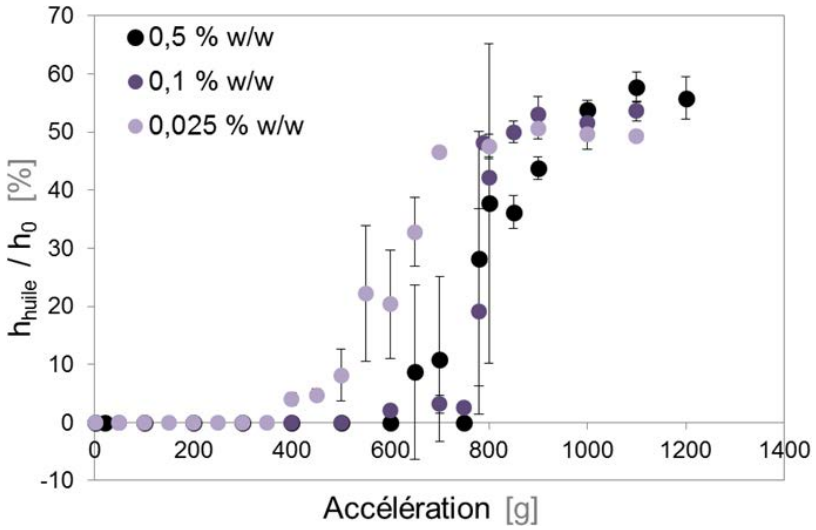


Figure 4.25 —Evolution du taux de rupture en fonction de la vitesse de centrifugation. Chaque point correspond à la valeur moyenne calculée pour 3 échantillons. Emulsions préparées avec différentes concentrations en amodiméthicone dans l'IF : les symboles en noir correspondent au système général considéré auparavant (IF à 0,5 % w/w d'amodiméthicone dans l'ININ) ; les symboles en violet correspondent aux NB fabriquées avec des IF moins concentrées.

Il est intéressant de remarquer que l'aspect de l'émulsion résiduelle dans les échantillons présentant une rupture partielle est également différent dans le cas des NB présentant la plus faible quantité d'amodiméthicone dans l'ININ vis-à-vis des autres échantillons. A l'interface entre la couche d'huile libérée et la crème restante, des gouttes de taille bien supérieure à celle des NB initiales sont visibles. Ces grosses gouttes sont issues de la fusion de plusieurs NB entre elles, c'est-à-dire de la coalescence homogène de différentes NB. Ce phénomène est illustré dans la Figure 4.16 :

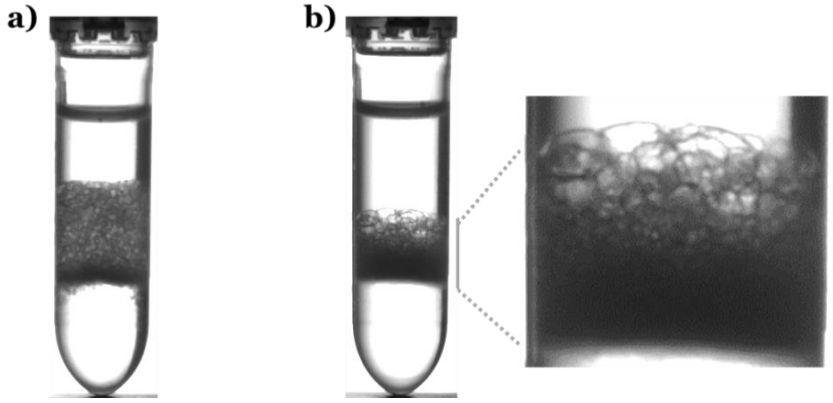


Figure 4.16 — **a)** Cliché de l'aspect d'un échantillon d'émulsion témoin après 30 minutes de centrifugation à 800 g, les NB qui constituent l'émulsion ont été fabriquées avec une concentration en amodiméthicone de 0,5 % w/w dans l'ININ pour l'IF. L'interface entre la couche d'huile libérée et les gouttes d'émulsion intactes est nette ;
b) Cliché et agrandissement de l'aspect d'un échantillon d'émulsion après 30 minutes de centrifugation à 700 g, l'émulsion est constituée de NB fabriquées avec une concentration en amodiméthicone de 0,025 % w/w dans l'ININ pour l'IF. Les NB situées en haut de la colonne d'émulsion résiduelle ont subi des évènements de coalescence (plusieurs gouttes ont fusionné entre elles).

Cela indique que certaines gouttes situées en-dessous du front de l'émulsion résiduelle subissent des contraintes conduisant à des phénomènes de déstabilisation de l'émulsion. Ainsi, pour le système avec les NB fabriquées avec la plus faible concentration en amodiméthicone dans l'ININ, le mécanisme

de rupture de l'émulsion pour conduire à la séparation de phase ne se fait pas de la même manière que pour les autres échantillons d'émulsion millimétrique. Les différences de stabilité des systèmes seront discutés par la suite (partie 4.4.6.1).

4.4.5.2. Effet de la force ionique

Des NB sont fabriquées dans les conditions générales, puis rincées à l'eau ultra-pure. Elles sont ensuite laissées à décanter dans un flacon puis un maximum de phase continue est aspiré afin d'obtenir une émulsion très concentrée. Les gouttes sont alors placées dans un grand volume de solution de NaCl à 0,01 g.mL^{-1} dans l'eau, soit environ 0,17 mol.L^{-1}. La force ionique correspondant à une telle solution n'entraîne pas la déstabilisation de l'émulsion (le seuil critique est d'1 mol.L^{-1} environ, il a été déterminé dans la partie 3.6.1). Le système est homogénéisé délicatement. Les tubes échantillons sont préparés (la solution en excès introduite dans le culot des tubes est la même que la phase continue de l'émulsion : 0,17 mol.L^{-1} de NaCl dans l'eau environ) et centrifugés.

Le taux de rupture en fonction de l'accélération appliquée est déterminé. Les résultats sont comparés avec ceux obtenus pour le système témoin (pour lequel la phase continue est de l'eau ultra-pure), les deux situations sont représentées dans la Figure 4.17 :

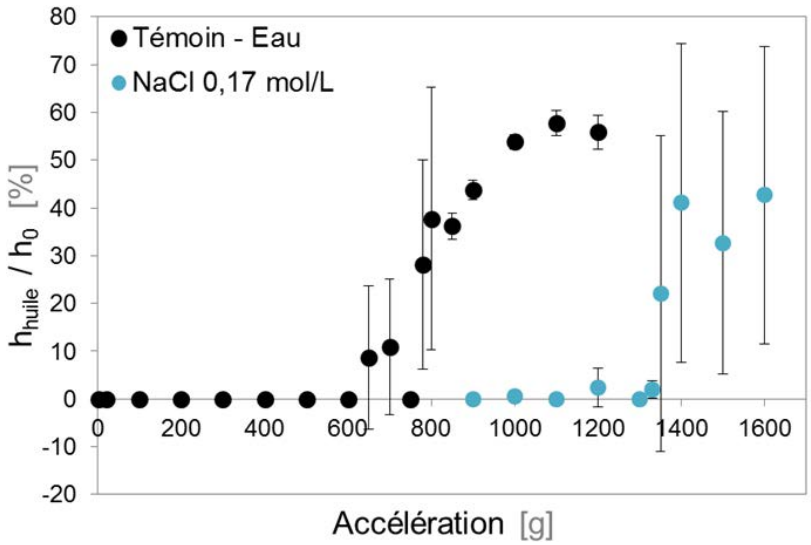


Figure 4.17 —Evolution du taux de rupture en fonction de la vitesse de centrifugation. Chaque point correspond à la valeur moyenne calculée pour 3 échantillons. Comparaison des résultats pour des émulsions avec des phases aqueuses de différentes forces ioniques : les symboles en noir correspondent au cas considéré auparavant, pour lequel la phase continue est de l'eau ultra-pure ; les symboles en bleu correspondent au cas où la phase aqueuse est une solution de NaCl à 0,17 mol.L^{-1} (0,01 g.mL^{-1}).

La rupture de l'émulsion millimétrique pour laquelle la phase continue contient du NaCl a lieu pour des accélérations beaucoup plus élevées que dans le cas de l'émulsion dans l'eau ultra-pure, environ 1300 g. Les échantillons ayant subi une rupture partielle de l'émulsion présentent une très importante hétérogénéité du taux de rupture pour une même vitesse de centrifugation. La présence de sel à cette concentration dans la phase aqueuse a manifestement pour effet d'augmenter la résistance mécanique de la membrane des gouttes vis-à-vis des contraintes de compression subies lors de la

centrifugation. L'hypothèse proposée pour expliquer ce phénomène sera discutée plus loin (partie 4.4.6.1).

4.4.5.3. Effet du pH

Des NB sont fabriquées dans les conditions générales, puis rincées à l'eau ultra-pure. Elles sont ensuite laissées à décanter dans un flacon puis un maximum de phase continue est aspiré afin d'obtenir une émulsion très concentrée. Les gouttes sont alors placées dans un grand volume d'une solution de NaOH à 10^{-5} mol.L^{-1}. Le système est homogénéisé délicatement. Les tubes échantillons sont préparés (la solution en excès introduite dans les culots des tubes est la même que la phase continue de l'émulsion) et centrifugés.

Le pH de la phase continue après ajout des NB est de 6,9 (il est d'environ 5 lorsque la phase continue de l'émulsion millimétrique est de l'eau ultra-pure). Nous avons choisi de travailler ici avec une phase continue de pH plus élevé que celui de l'émulsion témoin afin de révéler un éventuel effet de l'augmentation du taux d'ionisation des microgels de carbomer. Nous n'avons pas étudié le cas d'un pH faible car l'émulsion millimétrique doit être suffisamment stable (c'est-à-dire pas de phénomènes de coalescence, comme observé dans la partie 3.6.2) pour supporter le rinçage et ne pas induire de biais sur les mesures.

Les résultats du taux de rupture en fonction de l'accélération appliquée sont représentés dans la Figure 4.18 :

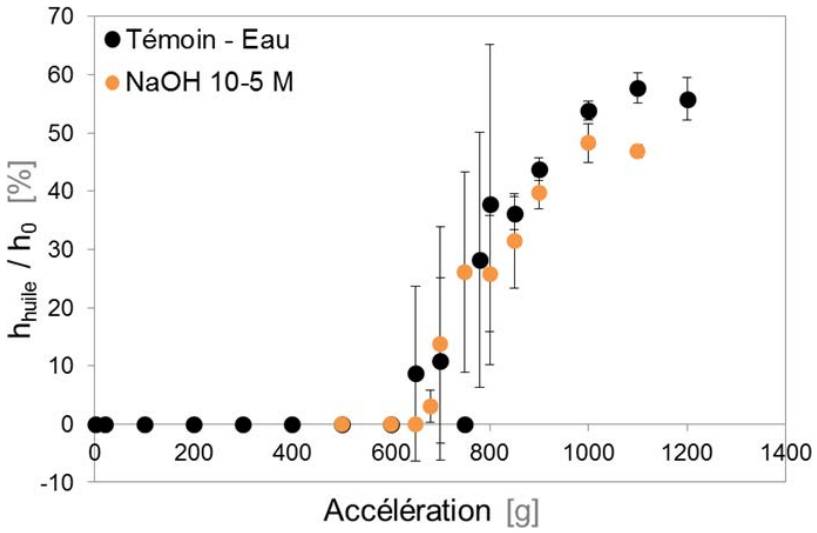


Figure 4.18 — Evolution du taux de rupture en fonction de la vitesse de centrifugation. Chaque point correspond à la valeur moyenne calculée pour 3 échantillons. Comparaison des résultats pour des émulsions avec des phases aqueuses de différents pH : les symboles en noir correspondent au cas considéré auparavant, pour lequel la phase continue est de l'eau ultra-pure ; les symboles en orange correspondent au cas où la phase aqueuse est une solution de NaOH à 10^{-5} M.

Il apparaît que, pour les NB dans la solution de NaOH, la rupture de l'émulsion a lieu pour une accélération seuil très proche de celle obtenue avec le système témoin dans l'eau ultra-pure : 680 g au lieu de 650 g. Cette modification du pH ne semble pas avoir d'impact réellement significatif sur les

propriétés de résistance de la membrane. En théorie, l'augmentation du pH conduit à une rigidification des chaînes des microgels de carbomer par augmentation du taux d'ionisation. Cela augmente les répulsions intra et intermoléculaires entre les microgels, qui adoptent une conformation plus déployée. Ainsi, il est possible que le nombre total des points d'interaction électrostatique avec l'amodiméthicone à l'interface eau-huile diminue et donc que la cohésion globale de la membrane diminue également. Il aurait été nécessaire d'augmenter davantage le pH de la phase continue afin de vérifier cet effet.

4.4.6. Interprétation de la stabilité

Nous abordons à présent le phénomène de rupture en considérant la pression ressentie par les gouttes situées tout en haut de la colonne d'émulsion de NB après centrifugation. Nous cherchons ainsi à mettre en évidence la pression seuil à partir de laquelle la rupture des gouttes a lieu. En effet, quelle que soit la situation (compression ou rupture), les NB situées tout en haut de la colonne après la centrifugation (à la surface en contact avec l'air ou bien juste en-dessous de la couche d'huile) sont celles dont la membrane a résisté à la rupture. La pression ressentie par ces NB pendant la centrifugation reflète donc la déformation maximale qu'elles peuvent subir.

Cette pression est analogue au calcul de la pression osmotique au sommet d'une colonne d'émulsion dans le champ gravitationnel, mais ici g est remplacé par l'accélération **a** due à la centrifugation :

$$\Pi = \Delta\rho \ a \ h_f \ \left(\Phi_{moyen}(0 \rightarrow h_f)\right)$$

Avec notre système, la valeur de $\Delta\rho$ est de 138 $kg.m^{-3}$. Pour la masse de l'échantillon d'émulsion considérée, h_0 = 2,30 ± 0,10 cm. Les gouttes situées en haut de la colonne subissent déjà une compression due au champ gravitationnel, égale à environ 20 Pa, soit 2.10^{-4} bar (a = 1 g et $\Phi_{moyen}(0\rightarrow h_0)$ ~ 0,75 d'après les mesures obtenues en compression sous champ gravitationnel). Suite à la compression par centrifugation, la fraction volumique moyenne au sein de la colonne d'émulsion augmente et nous faisons l'approximation que la valeur de $\Phi_{moyen}(0\rightarrow h_f)$ est de 0,9. Dans le cas où il y a séparation de phase, la hauteur h_f mesurée inclut à la fois l'épaisseur de l'émulsion résiduelle (c'est-à-dire la couche des NB intactes) et la couche de débris de membrane. En effet, la frontière entre ces deux régions est difficilement identifiable sur les clichés (Figure 4.11). Cela peut ainsi induire une erreur sur la valeur calculée de la pression.

4.4.6.1. Seuil de rupture

Nous calculons la pression ressentie par les gouttes situées tout en haut de la colonne d'émulsion pour l'ensemble des échantillons du système témoin (NB fabriquées dans les conditions générales telles que décrites dans le Tableau 3.1 et dont la phase continue est de l'eau ultra-pure) centrifugés à différentes vitesses. Pour chaque échantillon, la valeur de la pression en haut de la

colonne d'émulsion est calculée. Nous considérons également les échantillons de formulation différentes, qui présentaient un comportement distinct du système témoin en termes de taux de rupture : NB fabriquées avec une IF dont la concentration en amodiméthicone dans l'ININ est 20 fois plus faible que pour le système témoin (soit 0,025 % w/w au lieu de 0,5 % w/w) ; NB fabriquées dans les conditions générales mais la phase continue a été remplacée par une solution de NaCl à 0,17 mol.L^{-1} (0,01 g.mL^{-1}).

La Figure 4.19 présente l'évolution de la pression ressentie par les gouttes en haut de la colonne d'émulsion en fonction de l'accélération subie pour les cas indiqués et pour l'ensemble des points expérimentaux. Nous distinguons les situations selon qu'il y ait rupture ou non.

Considérons dans un premier temps les NB correspondant au système témoin (Figure 4.19-a) : la courbe obtenue présente deux parties distinctes. Lorsque la colonne d'émulsion est comprimée sans rupture, la valeur de la pression évolue linéairement avec l'accélération due à la centrifugation. La valeur maximale que nous pouvons mesurer ici est d'environ 0,20 bar, pour une accélération de 800 g. Cependant, la rupture se produit également pour une accélération de 650 g. Ainsi, la valeur correspondant à la pression seuil critique que peuvent subir les NB sans que leur membrane ne se rompe est comprise entre 0,17 et 0,20 bar. Lorsque la rupture a lieu, la hauteur de l'émulsion résiduelle diminue car une partie des gouttes subit la destruction de la membrane, ce qui libère l'huile. Les valeurs des pressions obtenues pour les échantillons qui subissent une séparation de phase sont comprises entre 0,07 et 0,11 bar environ. Ces valeurs sont inférieures à la pression critique à laquelle les échantillons d'émulsion sont comprimés sans rupture.

Ainsi, les gouttes dont la membrane se rompt ne sont pas uniquement celles qui subissent une pression supérieure à la pression critique. Si c'était le cas, toutes les valeurs de pression calculées pour les échantillons ayant subi une séparation de phase se situeraient autour de la valeur critique de pression et cet écart ne serait pas observé. L'existence de ces deux pressions caractéristiques sera discutée dans la partie suivante.

En ce qui concerne les NB fabriquées avec 20 fois moins d'amodiméthicone (0,025 % w/w dans l'ININ pour l'IF, Figure 4.19-b), leur comportement est différent. Les valeurs des pressions d'arrêt pour les échantillons présentant une rupture partielle de l'émulsion sont similaires à celles obtenues pour le système témoin. Cependant, la rupture a lieu pour des accélérations plus faibles (dès 400 g), autrement dit pour des pressions plus faibles. La pression maximale mesurée sans séparation de phase du système est d'environ 0,09 bar. Pour des échantillons présentant une séparation de phase, la pression maximale mesurée en haut de la colonne est d'environ 0,13 bar. L'évolution de la pression en haut de la colonne d'émulsion semble évoluer de manière continue avec l'accélération, nous n'observons pas le saut de pression (seuil et arrêt) présent dans le cas du système témoin.

Par ailleurs, l'aspect des échantillons après centrifugation était différent du système témoin (Figure 4.16).

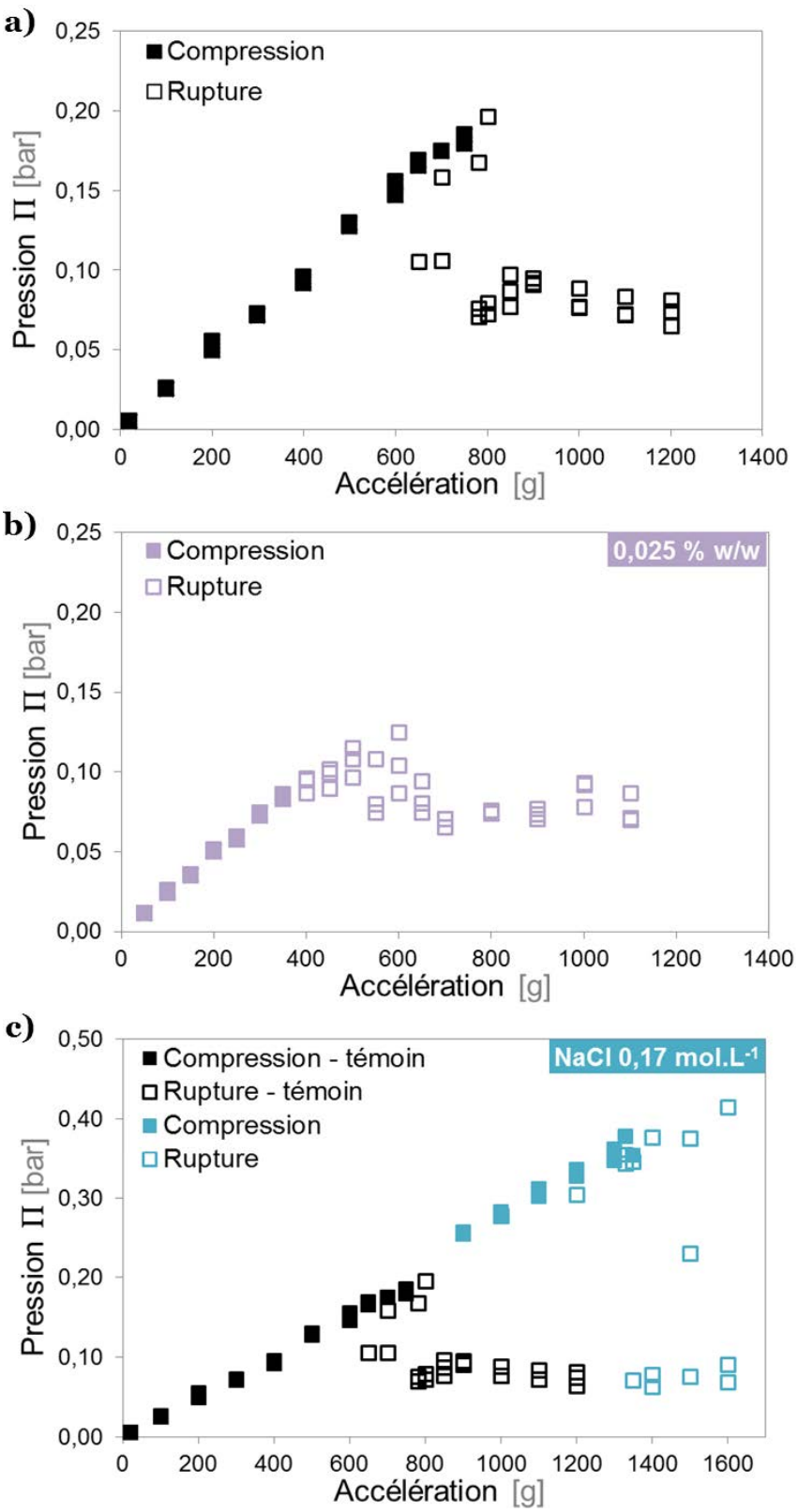


Figure 4.19 —Evolution de la pression ressentie par les gouttes au sommet de l'échantillon d'émulsion en fonction de la vitesse de centrifugation (mesuré après un cycle de 30 minutes).
a) Système témoin, NB fabriquées dans les conditions générales (échantillons correspondant à ceux présentés dans la Figure 4.12) ;
b) NB préparées avec une IF contenant 0,025 % w/w d'amodiméthicone dans l'ININ (échantillons correspondant à ceux présentés dans la Figure 4.15) ;
c) NB dont la phase continue est une solution aqueuse de NaCl à environ 0,17 mol.L^{-1} (symboles en bleu, échantillons correspondant à ceux présentés dans la Figure 4.17). A titre de comparaison, les résultats correspondant au système témoin sont également représentés (symboles en noir).

Les phénomènes de coalescence observés (présence de gouttes plus grosses que les NB initiales) supposent la nucléation d'un trou à l'interface entre deux NB sous l'effet de la compression, la croissance du trou conduit à la fusion des gouttes. Nous émettons l'hypothèse que la quantité d'amodiméthicone au sein de ces gouttes n'est pas suffisante pour recouvrir entièrement l'interface eau-huile. Autrement dit, la membrane n'est pas constituée de manière optimale et l'interface possède un caractère partiellement liquide. S'il y a moins de macromolécules présentes dans la phase organique pour interagir avec le carbomer à l'interface, il y a alors moins de points de réticulation électrostatique créés entre eux pour former les complexes. L'association des deux polyélectrolytes se fait avec une intensité globale plus faible que dans le cas des NB témoins. La cohésion de la membrane est donc également plus faible, ce qui conduit à une fragilisation globale de l'émulsion de NB. Une telle émulsion est stable en l'absence de contraintes autres que le champ gravitationnel terrestre g, mais la compression par centrifugation révèle la différence de structure de la membrane à l'échelle microscopique : le comportement macroscopique de l'émulsion sous compression est différent du système témoin. Ainsi, l'interface est purement solide dans le cas du système témoin (la membrane est formée de manière optimale), alors qu'elle possède un caractère partiellement liquide en cas de déplétion en polyélectrolyte au sein des NB (ici lorsqu'elles sont préparées avec une IF 20 fois moins concentrée en amodiméthicone dans l'ININ).

Finalement, concernant l'émulsion millimétrique dont la phase continue est une solution aqueuse de NaCl à environ 0,17 mol.L^{-1} (Figure 4.19-c), les valeurs de pression d'arrêt sont très proches de celles déterminées pour le système témoin. Cependant, la pression critique de rupture est comprise entre 0,33 et 0,42 bar, ce qui est à peu près le double de celle obtenue pour des NB dans de l'eau ultra-pure. La présence de sel à cette concentration dans la phase aqueuse a pour effet d'augmenter la résistance mécanique de la membrane des gouttes.

Comme nous l'avons présenté dans la partie 3.6.1, la présence d'ions dans la phase continue induit un écrantage des différentes interactions électrostatiques en jeu au sein de la membrane. La concentration en NaCl utilisée ici ne permet pas d'écranter totalement les interactions attractives entre les deux polyélectrolytes à l'interface, cependant il est probable que la force de ces interactions soit réduite. De plus, la présence de sel induit une modification de la conformation des microgels de carbomer en solution par rapport au système témoin : l'effet d'écrantage des charges par les ions ajoutés conduit à une diminution des répulsions électrostatiques intra et intermoléculaires (dues aux fonctions ionisées portées par les microgels). Les chaînes peuvent ainsi se rapprocher et les microgels peuvent donc adopter une conformation plus compacte [Ngai *et al.*, 2006].

Cette modification de la conformation des microgels de carbomer à l'interface sous l'effet des ions en solution pourrait conduire à une augmentation de la densité des groupements —COOH accessibles à l'interface eau-huile. La rigidité des chaînes due aux répulsions électrostatiques diminue en présence de sel, ce qui permet des réarrangements de la conformation des microgels. Cela peut ainsi avoir une influence sur leur organisation à l'interface eau-huile, et donc sur les propriétés de la membrane. En effet, si la couche de microgels de carbomer en périphérie de l'interface eau-huile est plus dense, alors le nombre total de points d'interactions entre les deux polyélectrolytes au sein du complexe peut augmenter.

A l'échelle d'une chaîne d'un microgel de carbomer, ce phénomène peut être schématisé comme dans la Figure 4.20 :

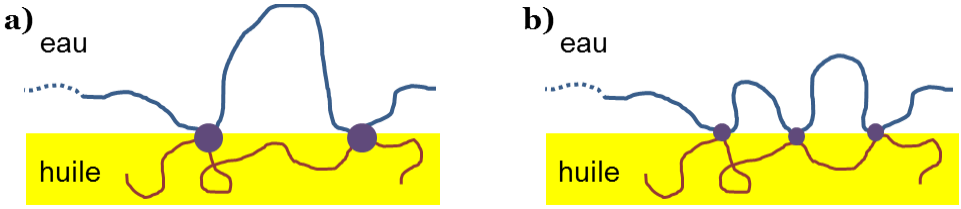


Figure 4.20 – Effet de la présence d'ions dans la phase continue. Le carbomer est représenté en bleu et l'amodiméthicone en rouge ; les points de réticulation électrostatique qu'ils forment sont symbolisés en violet. Les groupements et les charges ne sont pas représentés.
a) Sans ajout de sel (la phase continue est de l'eau ultra-pure) : la conformation qu'adopte la chaîne de carbomer est limitée par sa rigidité due aux répulsions électrostatiques intramoléculaires ;
b) Augmentation de la force ionique dans la phase continue (elle reste inférieure au seuil de déstabilisation) : la rigidité de la chaîne diminue et elle peut former davantage de points d'interaction avec l'amodiméthicone à l'interface eau-huile. Cependant, la force de ces interactions est plus faible.

Cette « densification » du complexe a pour conséquence une modification de la structure de la membrane et ainsi une augmentation globale de sa cohésion. Ainsi, sa résistance mécanique est *a priori* également accrue. En théorie, il doit exister une force ionique optimale conduisant à un équilibre entre l'augmentation du nombre total d'interactions électrostatiques attractives au sein du complexe à l'interface et la diminution de la force de ces mêmes interactions entre les polyélectrolytes en raison de l'écrantage des charges. La force ionique considérée ici conduit effectivement à une augmentation de la résistance mécanique de la membrane polymérique des NB : elle résiste ici à des contraintes de compression supérieures à celles pour l'émulsion témoin. Nous ne pouvons cependant pas affirmer que cette force ionique correspond à la valeur optimale conduisant à la résistance maximale.

4.4.6.2. Mécanisme proposé de rupture

La persistance ou la rupture partielle de l'émulsion millimétrique dépend de la résistance mécanique des films solides qui constituent la membrane des gouttes vis-à-vis des contraintes subies lors de la centrifugation. La stabilité de ces films, c'est-à-dire leur maintien à l'interface, dépend de l'intensité des contraintes subies mais également de l'élasticité de la membrane, liée à la force et au nombre (soit leur densité) des interactions entre les polyélectrolytes. En effet, lorsque les gouttes sont comprimées, elles sont forcées au contact les unes des autres par le drainage de la phase continue et déformées. Les membranes peuvent stocker de l'énergie sous forme élastique. Si les contraintes sont trop importantes, la membrane se rompt.

Le mécanisme de rupture correspond, à l'échelle microscopique, à la nucléation d'un « trou » à l'interface au sein de la couche des polyélectrolytes complexés, qui va croître sous l'effet de l'extension causée par la déformation des gouttes. Il est nécessaire de différencier ici la situation pour laquelle la

membrane est purement solide (NB fabriquées dans les conditions générales), de celle correspondant à une interface partiellement liquide (NB fabriquées avec 20 fois moins d'amodiméthicone dans l'ININ pour l'IF). Dans ce second état, le comportement de l'émulsion se rapproche de ce qui a été étudié pour la coalescence des émulsions classiques [Bibette *et al.*, 1992], le principe et les étapes du phénomène de coalescence ont été présentés dans le Chapitre 1 (partie 1.2.4). Dans les deux situations, interface solide ou partiellement liquide, si l'énergie du système est supérieure à la barrière énergétique correspondant à la création d'un trou de taille critique, alors l'émulsion se déstabilise.

Dans le cas de la membrane solide, la création de ce trou apparaît probablement au niveau d'un défaut de la membrane : il s'agit d'une nucléation hétérogène. A l'échelle d'une goutte, cela se traduit par le déchirement local du film solide. Une aire d'interface qui n'est plus protégée par la membrane est alors créée. Etant donné que dans les cas considérés ici il n'y a pas de carbomer en excès dans la phase continue pour réagir à nouveau à l'interface eau-huile, il n'y a pas de cicatrisation possible de la membrane. Autrement dit, il ne peut pas se produire de complexation additionnelle pour augmenter davantage l'aire totale de la membrane solide et protéger à nouveau l'interface liquide eau-huile. L'huile ne reste plus contenue sous forme de goutte et migre vers la surface de l'échantillon sous l'effet de la centrifugation. Les NB sont détruites de manière irréversible. Cela a donc pour conséquence l'apparition de la couche d'huile, dont l'épaisseur est directement liée au nombre de NB dont la membrane s'est rompue.

Les gouttes qui étaient initialement au contact avec celles dont la membrane a rompu présentent alors une variation de leur coordinence : le nombre de leurs gouttes voisines diminue. Cela peut induire des réarrangements locaux au sein de la couche d'émulsion comprimée.

De plus, il est apparu que pour des conditions de centrifugation identiques, les échantillons présentent des comportements différents : certains présentent une séparation de phase alors que d'autres sont simplement comprimés (échantillons à 650 et 700g dans la Figure 4.19-a, ou à 1200 et 1350 g dans la Figure 4.19-c). Autrement dit, pour une même contrainte subie (même accélération), la stabilité des émulsions varie : il existe des crèmes stables et instables. Nous supposons que les échantillons considérés comme stables sont en réalité dans un état métastable. La probabilité pour que la séparation des phases se produise est liée à la probabilité de nucléation d'un trou. Ce phénomène a notamment été étudié dans le cas d'interfaces liquides par Thiam *et al.* [2012] pour des émulsions adhésives, et dans le cas de solides mous (gels physiques) par Bonn *et al.* [1998]. Un autre paramètre influant la séparation de phase pourrait être la durée du cycle de centrifugation pendant laquelle la contrainte de compression est appliquée, ce facteur n'a pas été étudié ici.

Par ailleurs, nous avons constaté qu'il existe deux pressions caractéristiques : une pression seuil au-delà de laquelle l'émulsion va subir une séparation de phase partielle, et une pression d'arrêt. Ce comportement n'est pas présent dans le cas des NB présentant une interface partiellement liquide : l'évolution de la pression en fonction de l'accélération semble plus continue, autrement dit ne présente pas de saut net (Figure 4.19-b).

Nous émettons l'hypothèse qu'il se produit une sorte de propagation de la rupture des gouttes. Le phénomène est nucléé à partir de la rupture d'une membrane présentant un défaut. L'énergie

élastique stockée dans la membrane déformée est alors relâchée dans le système. Une partie de cette énergie est transférée aux NB environnantes, elles-mêmes sous pression et susceptibles de voir leur membrane rompre. Autrement dit, une sorte de déflagration ou d'onde de choc apparaît, qui induit une cascade d'évènements de rupture. Cette propagation n'a pas lieu systématiquement, certains échantillons présentent une séparation de phase mais la hauteur d'huile libérée reste faible, autrement dit la pression d'arrêt est élevée.

Ce phénomène de propagation de la coalescence a déjà été observé en deux dimensions pour une émulsion inverse (gouttes d'environ 50 µm de diamètre, stabilisées par un tensioactif non ionique) [Bremond *et al.*, 2011], ainsi que pour des mousses (stabilisée par du SDS) [Muller *et al.*, 1999 ; Vandewalle *et al.*, 2001 ; Ritacco *et al.*, 2007] : la rupture initiale d'un objet sous l'effet des fluctuations thermiques entraîne une rupture en cascade de plusieurs autres objets environnants.

Nous pouvons faire une analogie avec l'accident du Super-Kamiokande en 2001 [Ling *et al.*, 2013]. Il s'agit d'une installation de détection de neutrinos, qui consiste en l'assemblage de nombreux photomultiplicateurs (protégés par des coques de verre) sur les parois d'un réservoir cylindrique d'environ 40 m de diamètre par 40 m de haut, rempli d'eau [Fukuda *et al.*, 2003]. Suite à une opération de maintenance (à vide), l'un des photomultiplicateurs a été endommagé. Lorsque le réservoir a été à nouveau rempli d'eau, ce photomultiplicateur a implosé sous l'effet de la pression hydrostatique. Cela a créé une onde de choc qui s'est propagée dans l'eau aux autres photomultiplicateurs immergés qui ont également implosé en cascade.

4.5. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons étudié le comportement de l'émulsion millimétrique lorsqu'elle est concentrée par compression. Deux méthodes ont été abordées : la compression a tout d'abord été réalisée à l'aide de la gravité, puis par centrifugation afin d'atteindre des états davantage comprimés et jusqu'à la séparation de phase du système.

Nous avons examiné l'évolution de la pression osmotique au sein de l'émulsion millimétrique en fonction de la fraction volumique en NB lorsqu'elles sont comprimées dans le champ gravitationnel terrestre. Nous avons notamment estimé le module élastique de surface caractéristique du système : il est de l'ordre de 10-20 $mN.m^{-1}$.

La seconde méthode de compression nous a permis de mettre en évidence différents effets. Les seuils de rupture de l'émulsion ont notamment été mesurés et nous avons constaté l'existence d'un phénomène remarquable de propagation de la destruction des NB.

Cette méthode correspond à un test simple pour étudier la stabilité de la membrane en fonction des conditions physico-chimiques. Nous avons ainsi révélé l'importance de la formulation de l'émulsion millimétrique sur le comportement sous compression des NB. En effet, il est par exemple

apparu que la diminution de la quantité d'amodiméthicone au sein des gouttes peut conduire à une diminution significative de la résistance mécanique de la membrane, attribuée selon nous à la perte du caractère purement solide de cette membrane. Nous avons également montré que la présence d'ions en solution dans la phase continue de l'émulsion millimétrique induit une importante augmentation de la résistance mécanique de la membrane (pour une force ionique d'environ 0,17 mol.L^{-1}, inférieure à la valeur seuil de déstabilisation).

La déformation des NB de l'émulsion millimétrique va maintenant être examinée non pas à l'échelle d'une collection de gouttes mais pour des gouttes isolées.

CHAPITRE 5

ETUDE DU COMPORTEMENT DE GOUTTES UNIQUES SOUS ECOULEMENT

5.1. Introduction

Après avoir considéré le comportement d'une collection de gouttes soumise à une contrainte mécanique, nous nous intéressons à présent au cas des gouttes isolées. Nous souhaitons étudier la déformation des NB et la rupture de la membrane. Pour ce faire, nous observons l'écoulement des gouttes dans des tubes capillaires pour différentes conditions d'écoulement. Il s'agit de sonder la résistance mécanique de la membrane avec des sollicitations régies par l'écoulement d'un fluide porteur entraînant les NB.

Dans ce chapitre, nous nous intéressons tout d'abord à différentes études antérieures utilisant l'écoulement de gouttes et de capsules dans des canaux afin de déterminer leurs propriétés mécaniques et/ou interfaciales. En effet, la forme des gouttes (ou des capsules) résulte d'un équilibre entre les contraintes hydrodynamiques induites par l'écoulement, et les caractéristiques de l'interface (rigidité, élasticité, compressibilité) qui tendent à s'opposer à la déformation.

Nous présentons brièvement ensuite le comportement des NB lorsqu'elles s'écoulent à travers une constriction, autrement dit leur déformation dynamique.

Enfin nous décrivons les résultats obtenus lorsque les NB subissent un écoulement confiné dans un capillaire droit. La méthodologie utilisée nous permet d'observer leur déformation statique (forme à l'équilibre), mais également d'aller jusqu'à la rupture de la membrane.

5.2. Concepts généraux

La détermination des caractéristiques et du comportement de gouttes ou de capsules sous écoulement dans des canaux de différentes géométries présente un intérêt pour la compréhension de phénomènes tels que la circulation des globules rouges sanguins, ou bien la création et la déstabilisation d'émulsions.

L'étude de la forme et de la rupture de gouttes isolées soumises à des contraintes de cisaillement dues à l'écoulement d'un fluide porteur a été notamment initiée par Taylor [1934]. Il a décrit théoriquement l'allongement d'une goutte cisaillée pouvant aller jusqu'à sa rupture en plusieurs gouttes plus petites, c'est-à-dire à un phénomène d'émulsification. Taylor a mis en évidence l'influence de différents paramètres : la vitesse du flux de phase externe, la tension interfaciale entre les fluides, leurs viscosités, ainsi que la dimension de la goutte.

Lorsque des particules (qui peuvent être des solides, des gouttes de liquide, des capsules ou encore des bulles, de forme sphérique ou non) circulent dans des tubes sous l'effet d'entraînement d'un fluide porteur newtonien auxquelles elles sont immiscibles, les paramètres d'importance sont également la nature de l'écoulement (défini par le nombre de Reynolds) et le ratio entre la dimension de la particule et celle du tube [Cox *et al.*, 1971].

Dans le cas de gouttes sous cisaillement pour des faibles nombres de Reynolds, elles s'allongent et peuvent être rompues en plusieurs plus petites [Rallison, 1984]. Si les gouttes sont initialement sphériques, la tension interfaciale s'oppose tout d'abord à la déformation, puis va favoriser la rupture si les gouttes sont allongées. La modification de l'interface par l'introduction de molécules tensioactives dans le système, peut modifier la résistance des gouttes à la rupture.

Avec le développement récent des techniques de microfluidique, une nouvelle stratégie pour sonder les propriétés d'interfaces entre deux fluides newtoniens immiscibles a été mise au point : il est possible de considérer des tailles de gouttes beaucoup plus faibles que celles utilisées dans les méthodes classiques, autrement dit pour des ratios surface/volume importants. Une méthode de tensiométrie interfaciale microfluidique a ainsi été proposée par Hudson *et al.* [2005], basée sur l'étude de la dynamique de déformation de gouttes lorsqu'elles circulent au travers d'une constriction. Cette technique permet de réaliser en ligne la fabrication puis la déformation de gouttes : elles s'allongent parallèlement à la direction de l'écoulement à l'entrée de la constriction, puis perpendiculairement au flux au niveau de la sortie avant de relaxer leur forme. La tension interfaciale entre les fluides est déterminée en temps réel, à partir de l'analyse de la déformation des gouttes par rapport à leur dimension initiale et en fonction des paramètres de l'écoulement (ratio des viscosités des fluides et vitesse de la goutte). Cette méthode a également été utilisée avec un dispositif permettant d'ajuster la composition des gouttes, constituées d'un mélange de deux liquides [Cabral *et al.*, 2006]. L'avantage d'une telle technique est la capacité de sonder les propriétés interfaciales de mélanges complexes de manière directe et rapide, et en utilisant des faibles volumes de fluides. Des dispositifs similaires peuvent aussi être utilisés pour réaliser des mesures de rhéologie interfaciale avec des

systèmes multiphasiques en présence de molécules amphiphiles [Martin *et al.*, 2011 ; Erk *et al.*, 2012]. La Figure 5.1 présente ces méthodes d'évaluation des propriétés interfaciales de gouttes :

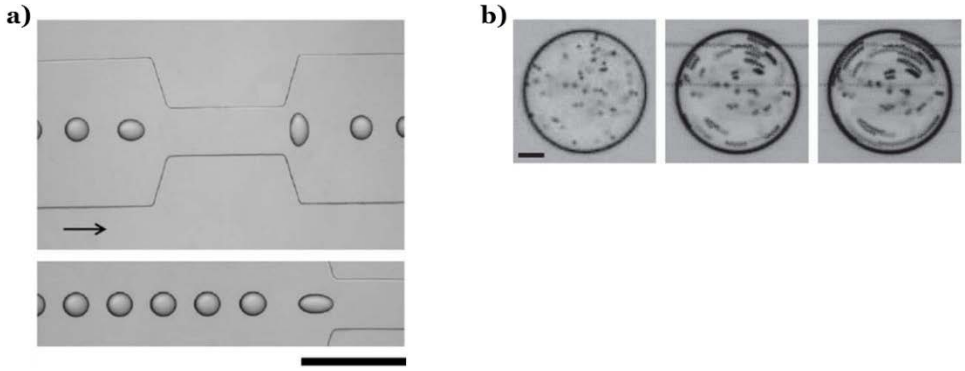


Figure 5.1 — Représentation des méthodes d'évaluation des propriétés interfaciales pour des gouttes sous écoulement dans des dispositifs microfluidiques.
a) Déformation de gouttes circulant à travers une constriction. La flèche indique la direction de l'écoulement. Barre d'échelle = 500 µm. *D'après Cabral et al. [2006]* ;
b) Clichés de gouttes stabilisées par des tensioactifs avec des traceurs pour révéler le flux de la phase interne, induit par la mobilité de l'interface en réponse à l'écoulement de la goutte dans un flux de phase externe. Le pas de temps entre chaque image est de 0,15 s. Barre d'échelle = 20µm. *D'après Martin et al. [2011].*

La présence d'une membrane entourant le fluide de la goutte modifie également leur forme sous écoulement, ainsi que leur résistance à la rupture. L'étude de capsules s'écoulant dans des canaux rectilignes ou bien à travers des constrictions capillaires pour des faibles nombres de Reynolds a été largement explorée afin de comprendre les phénomènes apparaissant lors de la microcirculation des globules rouges dans les capillaires sanguins (dont la taille peut descendre jusqu'à environ 8 µm). Ces phénomènes sont également similaires à ceux du procédé de filtration lorsqu'une suspension de capsules est forcée à circuler au travers d'un filtre (possédant des pores), utilisé pour des applications industrielles dans les domaines de la cosmétique, de la pharmaceutique ou encore de l'agro-alimentaire.

La modélisation de ces phénomènes a notamment été réalisée par Leyrat-Maurin *et al.* [1994] et Queguiner *et al.* [1997]. Les auteurs ont considéré la déformation axisymétrique de capsules (gouttes de fluide newtonien entouré d'une membrane infiniment fine) s'écoulant à travers une constriction hyperbolique. La Figure 5.2 présente les profils à l'équilibre de capsules dans la constriction, pour différents confinements (mêmes conditions d'écoulement mais capsules de tailles différentes) :

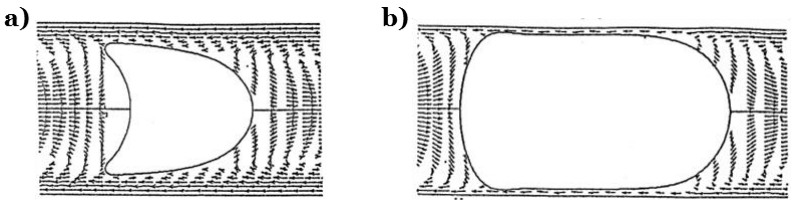


Figure 5.2 — Représentation de la forme à l'équilibre pour des capsules sous écoulement axisymétrique à travers une constriction, dans des conditions de flux identiques (le nombre capillaire vaut 0,04). *D'après Quéguiner et al. [1997].*
a) Goutte de taille inférieure au diamètre du tube : la forme ressemble à un parachute ;
b) Goutte de taille supérieure au diamètre du tube : le profil fait penser à une balle de pistolet. Si la vitesse de la capsule augmente, l'arrière de la capsule peut également passer de convexe à concave.

Ces travaux de modélisation ont permis d'obtenir des informations sur la micro-rhéologie et la micro-mécanique des capsules afin d'interpréter de manière quantitative les procédés de filtration, ainsi que d'examiner l'hydrodynamique de l'écoulement de capsules dans des tubes. Il est certain que le choix des paramètres qui régissent les propriétés d'élasticité et de compressabilité de la membrane de la capsule influence les résultats de modélisation. Il existe deux modèles principaux pour décrire le comportement des membranes : le modèle néo-hookéen [Barthes-Biesel *et al.*, 1981] qui suppose que la membrane est un matériau incompressible en trois dimensions correspondant à un feuillet isotrope infiniment fin et permettant des modifications locales de l'aire de surface, et le modèle de Skalak *et al.* [1973] se rapprochant davantage des membranes biologiques en considérant la membrane comme un matériau en deux dimensions avec une aire incompressible.

Dans le cas des globules rouges sanguins, la membrane est une bi-couche de phospholipides dans laquelle sont intégrées des protéines, en particulier celles constituant le cytosquelette. Elle est incompressible (le nombre total de molécules qui la composent est fixe mais elles peuvent bouger au sein de la monocouche à laquelle elles appartiennent) et le réseau de protéines confère aux globules rouges une élasticité ainsi qu'une résistance au cisaillement. Vlahovska *et al.* [2009 ; 2013] se sont ainsi penchés sur la modélisation de la dynamique de vésicules (terme désignant des particules composées de fluide entouré d'une membrane bi-couche phospholipidique) et de globules rouges sous écoulement, afin de s'approcher au maximum des phénomènes physiologiques, que ce soit au niveau de l'écoulement d'une vésicule isolée, ou bien concernant la rhéologie d'une suspension de vésicules. L'utilisation de techniques de microfluidique permet de réaliser expérimentalement l'écoulement des vésicules dans des canaux de dimensions analogues à celles des capillaires sanguins. Vitkova *et al.* [2004] ont ainsi étudié la déformation de vésicules géantes unilamellaires (possédant une seule bi-couche lipidique, ce qui correspond à un modèle simplifié des globules rouges) s'écoulant dans des canaux capillaires. Ils ont constaté expérimentalement que l'augmentation de la vitesse du fluide porteur et du confinement entraîne une augmentation de la déformation et éventuellement l'apparition de profils présentant une concavité à l'arrière des vésicules. Coupier *et al.* [2012] ont utilisé un dispositif similaire afin d'établir un diagramme de forme de telles vésicules dans un écoulement de Poiseuille, selon la vitesse du flux et le confinement des vésicules. Les formes déterminées expérimentalement sont décomposées analytiquement et comparées aux prédictions de la théorie.

De tels dispositifs représentent une nouvelle méthode afin de déterminer les propriétés interfaciales des capsules, autrement dit de caractériser leur membrane. Par exemple, Lefebvre *et al.* [2008] ont étudié la circulation de microcapsules synthétiques dans des canaux dont la dimension est comparable à leur diamètre ; leur déformation est observée en fonction de la vitesse de l'écoulement (profils supposés axisymétriques). Par analyse inverse, le modèle conduisant au profil numérique le plus proche du profil expérimental est déterminé, en ajustant les paramètres correspondant aux conditions de l'écoulement : nombre capillaire et confinement des capsules. La Figure 5.3 présente les deux étapes de cette méthode : déformation expérimentale des capsules puis détermination numérique des profils correspondant à partir de modèles de membrane :

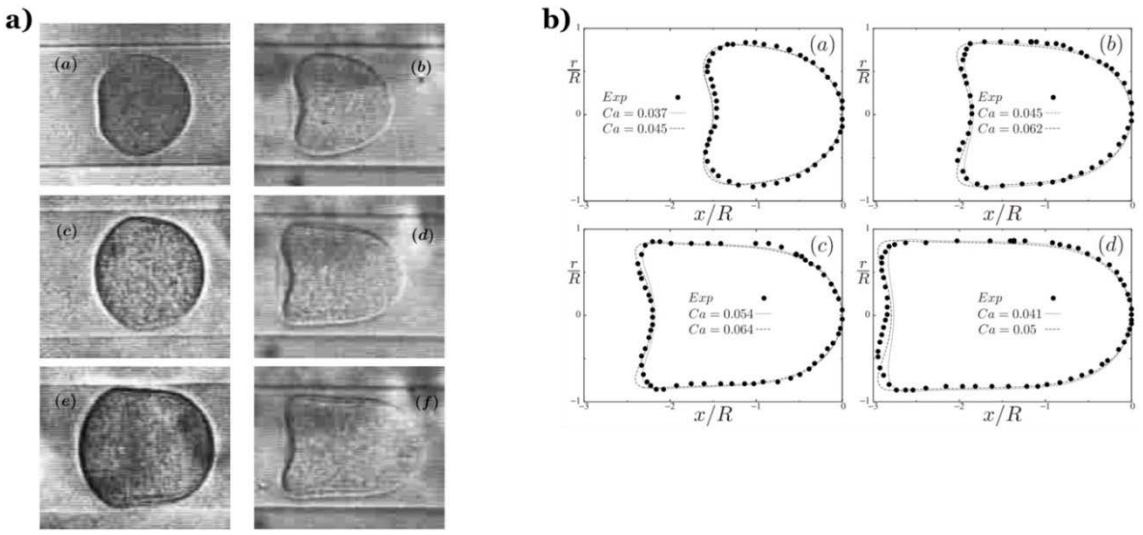


Figure 5.3 — Représentation de la méthode de détermination des propriétés élastiques de la membrane de microcapsules à partir de l'observation de leur déformation sous écoulement. *D'après Lefebvre et al. [2008].*
a) Profils typiques de capsules déformées lors de leur écoulement dans des microcanaux cylindriques, pour différents confinements. Les images de la colonne de gauche présentent un confinement similaire aux images de la colonne de droite (correspondance sur une même ligne), mais la vitesse des capsules est plus importante sur la colonne de droite ;
b) Superposition des profils expérimentaux (points) et numériques (lignes) des capsules déformées, pour différents confinement et différentes vitesses des capsules.

D'après l'ensemble des études, il apparaît donc que la déformation des gouttes est conditionnée par deux types de paramètres :

- **L'écoulement** : vitesse du fluide porteur ; viscosité des phases ; confinement. Plus le confinement est important et plus les objets sont déformés. Par ailleurs, plus la vitesse est importante et plus la déformation augmente ;
- **Les propriétés de l'interface** : tension interfaciale dans le cas de gouttes sans membrane ; élasticité interfaciale de la membrane dans le cas de capsules. Dans le second cas, les caractéristiques de la membrane contrôlent donc la forme globale des objets. Alors que l'écoulement de gouttes sans membrane est décrit par le nombre capillaire [Taylor, 1934], Zhao *et al.* [2012] ont introduit le nombre capillaire d'élasticité pour décrire l'écoulement de gouttes possédant un réseau interfacial cohésif : l'élasticité interfaciale remplace la tension interfaciale dans l'expression de Ca.

Nous nous sommes inspirés de ces différents travaux afin de mettre en place des dispositifs pour visualiser la déformation des NB lorsqu'elles circulent dans des canaux. Le comportement des NB est *a priori* différent de celui de pures gouttes d'huile : la présence de la membrane à l'interface va conditionner la forme adoptée sous l'effet des contraintes hydrodynamiques dues à l'écoulement.

Ainsi, nous avons souhaité observer la déformation dynamique des gouttes lorsqu'elles circulent à travers un canal cylindrique possédant une constriction. Ce dispositif a permis de mettre en évidence la nature solide de l'interface des NB. Nous avons également mis en place un dispositif permettant l'écoulement confiné des NB dans un canal cylindrique rectiligne, afin d'observer l'état stationnaire déformé des gouttes, selon les conditions de l'écoulement. Nous avons aussi examiné le mécanisme de rupture de la membrane des NB.

5.3. Ecoulement à travers une constriction capillaire

Nous considérons la forme des NB lorsqu'elles circulent à travers un canal cylindrique dont le diamètre n'est pas constant mais présente un rétrécissement : leur déformation est dynamique. Pour ce système, nous n'avons pas réalisé une étude systématique de la déformation des NB selon les paramètres de l'écoulement, et ce en raison de nombreuses limitations expérimentales. Cependant, les essais conduits permettent d'illustrer qualitativement la différence de comportement entre les NB et des gouttes millimétriques sans membrane (interface purement liquide).

Nous présentons dans la Figure 5.4 des clichés d'une NB (elles sont fabriquées dans les conditions décrites dans le Tableau 3.1 en ajoutant un colorant bleu dans l'IF, puis rincées à l'eau ultra-pure) circulant dans un capillaire en verre cylindrique présentant une constriction locale. Le fluide porteur est une solution de glycérol (Sigma-Aldrich) à 85 % w/w dans l'eau ; sa viscosité est environ 100 fois plus grande que celle de l'eau (à température ambiante). Nous présentons également des clichés d'une goutte sans membrane (sans polyélectrolytes) circulant à travers la restriction capillaire dans les mêmes conditions d'écoulement.

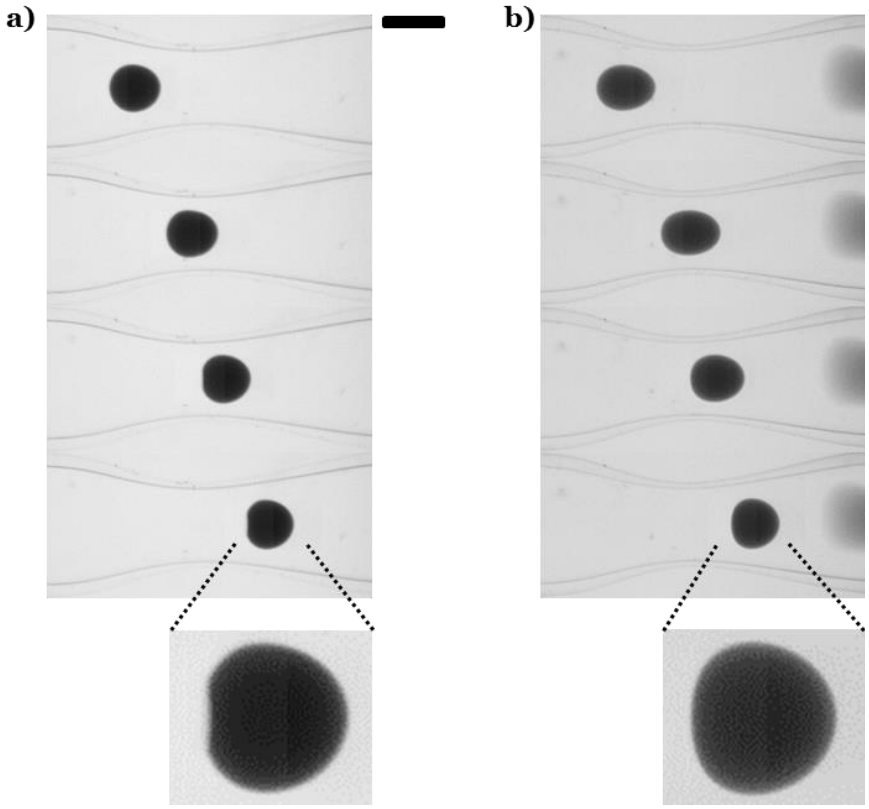


Figure 5.4 — Séquences d'images illustrant l'écoulement des objets à travers une constriction. Le diamètre minimum du canal est d'environ 1,2 mm. Le fluide porteur est une solution de glycérol à 85 % w/w dans l'eau. La vitesse du fluide porteur est d'environ 16 mm.s^{-1} (hors de la zone de constriction). Flux de gauche à droite. Barre d'échelle = 1 mm.
a) Cas d'une NB : interface solide ;
b) Cas d'une goutte d'huile (sans membrane) : interface liquide.

Les profils caractéristiques des objets déformés diffèrent selon la nature de l'interface. Lors de l'aspiration dans la constriction, les objets subissent tous deux une élongation parallèle à la direction

du flux mais il apparaît que la goutte sans membrane est davantage allongée que la NB. Lors de la sortie de la constriction, la vitesse de l'avant des objets est supérieure à celle de l'arrière et ils sont tous deux légèrement allongés dans la direction perpendiculaire au flux. Cependant, l'arrière de la NB présente une concavité qui n'apparaît pas dans le cas de la goutte sans membrane (le rayon de courbure local augmente mais l'arrière reste convexe).

Comme précédemment mentionné, la forme des objets correspond à un équilibre entre les contraintes liées à l'écoulement et les caractéristiques de l'interface qui tendent à s'opposer à la déformation. Dans les deux situations présentées ici, les conditions d'écoulement sont identiques, de même que la dimension des objets. Ainsi, la différence des formes observées est due à la nature de l'interface. Dans le cas de la goutte sans membrane (Figure 5.4-b), l'interface est purement liquide. La tension interfaciale entre une solution de glycérol à 85 % w/w dans l'eau et de l'ININ est d'environ 22,5 $mN.m^{-1}$ (mesurée par la méthode de la goutte pendante quelques secondes après la formation de la goutte, c'est-à-dire pour un âge de l'interface comparable avec celui considéré ici). Dans le cas de la NB (Figure 5.4-a), c'est la présence de la membrane solide à l'interface eau-huile qui va imposer la forme adoptée.

Nous avons ici visualisé la déformation dynamique des NB, ce qui nous a permis d'illustrer la différence de comportement selon que l'interface soit solide ou liquide. Nous allons maintenant considérer un dispositif expérimental permettant d'observer les NB circulant de manière confinée dans des canaux cylindriques rectilignes. La déformation n'est plus dynamique mais statique, et ce dispositif a été utilisé pour explorer de manière plus systématique la déformation des NB.

5.4. Ecoulement confiné dans un capillaire droit : déformation statique et rupture de la membrane

Nous réalisons un montage permettant de faire circuler les NB dans un tube capillaire cylindrique (écoulement de Poiseuille) afin d'observer leur déformation ainsi que la rupture de la membrane, en fonction des conditions d'écoulement.

Les dimensions des NB et du tube sont telles que l'écoulement est confiné. Avec r le rayon des gouttes et R le rayon du tube, le taux de confinement **β** est défini comme le rapport de ces longueurs : $\beta = r/R$. L'écoulement des NB est réalisé grâce au flux d'un liquide externe. Soit η_O la viscosité de l'huile constituant les gouttes, et η_W celle du fluide porteur, la viscosité relative du système est donnée par le rapport η_O/η_W.

Les paramètres permettant de modifier les conditions d'écoulement sont la vitesse du fluide porteur v, le rapport des viscosités entre les liquides, et le confinement des gouttes. La Figure 5.5 représente schématiquement le principe de cette expérience :

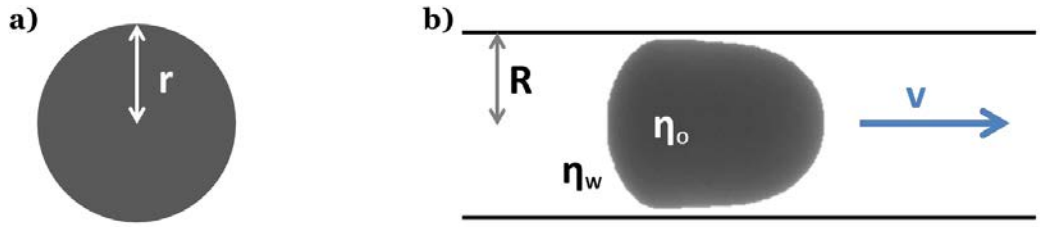


Figure 5.5 — Représentation du principe et des paramètres de l'écoulement confiné des NB.
a) Goutte non déformée ;
b) Goutte déformée sous écoulement confiné.

La forme qu'adoptent les NB dans le tube correspond à un état stationnaire et résulte d'un équilibre entre les contraintes hydrodynamiques visqueuses développées au sein de l'écoulement qui déforment la goutte et les propriétés interfaciales de sa membrane qui s'opposent à la déformation. Nous étudions ici le comportement des NB soumises à différentes contraintes d'écoulement, en observant directement leur forme. Nous avons notamment constaté qu'au-delà d'un certain seuil, les gouttes ne peuvent plus se déformer et la membrane se rompt.

Nous examinons successivement les deux situations : déformation des gouttes et rupture de leur membrane. Nous étudions ainsi la forme et l'état des gouttes à l'équilibre pour différentes conditions d'écoulement en faisant varier les paramètres : vitesse et viscosité du fluide porteur, confinement. Afin de visualiser le phénomène de rupture, nous examinons le comportement des NB initialement au repos lorsqu'elles subissent une accélération brutale (induite par l'augmentation de la vitesse du fluide porteur).

5.4.1. Protocole expérimental

Des NB de deux tailles différentes sont préparées, en faisant varier les débits du procédé de fabrication et à l'aide de différents dispositifs (différentes dimensions du canal interne). La phase interne (IF) est colorée en bleu (phat blue DC6204) de telle sorte que la concentration finale en colorant dans les NB soit de 0,1 % w/w. Cela permet un bon contraste pour l'analyse d'image des gouttes confinées. Les NB sont rincées à l'eau ultra-pure. Le diamètre moyen est déterminé pour chaque type de gouttes par analyse de clichés de microscopie optique. Les deux échantillons considérés sont décrits dans le Tableau 5.1 :

Tableau 5.1 — Conditions de préparation et diamètres moyens des NB utilisées.

Diamètre du canal interne du dispositif [mm]	**Débits** [mL.h^{-1}]			**Diamètre moyen des NB** [mm]
	IF	**MF**	**OF**	
0,8	7,5	2,5	100	**1,61 ± 0,07**
1	7,5	2,5	75	**1,85 ± 0,07**

Les NB sont injectées dans un tube capillaire cylindrique droit en verre borosilicate (Vitrocom Vitrotubes round capillary #CV1518), dont le diamètre interne est 1,51 mm. Les parois internes du tube subissent un traitement hydrophobe (activation au plasma puis silanisation).

La viscosité de la phase interne des NB est η_O = 6 mPa.s. Des fluides porteurs de différentes viscosités η_W sont considérés. L'écoulement des NB dans de l'eau ultra-pure est tout d'abord réalisé. Pour atteindre des viscosités plus élevées, des solutions de glycérol (Sigma-Aldrich) à 80 et 85 % w/w dans l'eau sont utilisées, ce qui correspond à des viscosités d'environ 50 et 100 fois celle de l'eau, respectivement. La viscosité de mélanges d'eau et de glycérol est très sensible à la température [Cheng, 2008]. Le Tableau 5.2 présente la valeur des viscosités des différents fluides porteurs en fonction de la température :

Tableau 5.2 — Viscosité de solutions de glycérol, en mPa.s. *D'après Cheng [2008].*

Température	Eau ultra-pure	Glycérol 80 % w/w	Glycérol 85 % w/w
20°C	1,01	60,86	110,83
22°C	**0,96**	**53,96**	**97,08**
25°C	0,89	45,35	80,16

Les expériences d'écoulement des NB sont réalisées à 22°C. A cette température, les rapports de viscosités η_O/η_W sont respectivement de 6,3 ; 0,11 ; 0,06.

L'écoulement est réalisé en injectant les NB et la phase externe à l'aide de pousses-seringues (Harvard apparatus PHD 2000). Les NB sont placées dans une seringue et injectées à un débit faible (2 mL.h^{-1}) dans un dispositif « dilueur » où elles sont entraînées par le fluide porteur. Ce dilueur permet d'espacer les gouttes, afin d'observer leur passage une à une. Il est réalisé en plastique souple, sa sortie est connectée au capillaire en verre. L'ensemble du montage est positionné de telle sorte que l'écoulement soit vertical et orienté vers le haut (la verticalité est vérifiée à l'aide d'un fil à plomb). La Figure 5.6 représente schématiquement le montage.

L'arrivée du fluide porteur au niveau du dilueur est réalisée en deux étapes afin que l'accélération subie par les NB soit limitée, en particulier pour les débits élevés. A chaque niveau du dilueur, l'arrivée du fluide est réalisée de manière dédoublée et symétrique afin de minimiser la déviation de la trajectoire des NB et de les maintenir centrées dans le flux. Les débits totaux considérés pour le fluide porteur sont compris entre 40 et 240 mL.h^{-1}. La gamme de vitesse du fluide externe est ainsi comprise entre environ 6 et 40 mm.s^{-1}, ce qui correspond à des écoulements laminaires : $6.10^{-5} < Re < 3.10^{-2}$.

L'observation des gouttes est réalisée à une distance d'environ 8 cm de l'entrée du capillaire, nous considérons que la forme des gouttes à ce niveau est à l'équilibre. Le capillaire est placé entre des plaques en verre (Marienfeld microscope slides 110420, dont l'indice de réfraction est 1,520) afin de constituer une gaine qui est remplie de glycérol pur. En effet, l'indice de réfraction du glycérol est le

même que celui du capillaire en borosilicate : 1,473. Ce dispositif permet de corriger en partie les aberrations optiques dues à l'observation à travers un objet cylindrique.

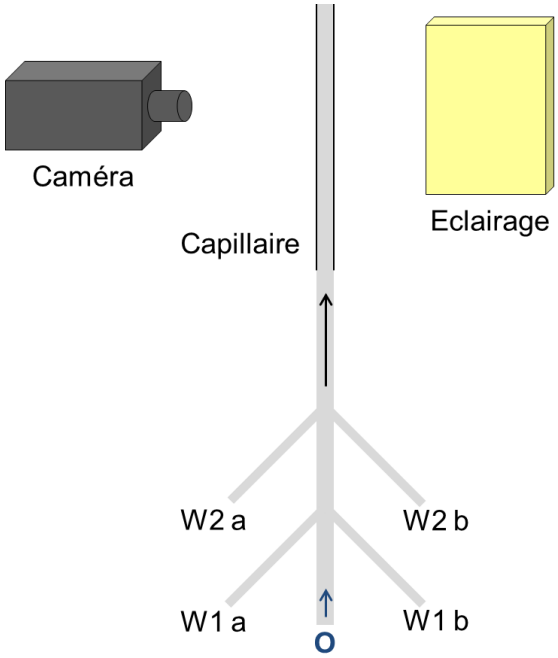


Figure 5.6 — Schéma du montage expérimental pour réaliser et observer l'écoulement confiné des NB. O : injection des NB ; W1 et W2 : injections du fluide porteur.

Le capillaire est éclairé par une lampe (Phlox LedW-BL 50x50 SLLUB) et la circulation des NB est filmée à l'aide d'une caméra (IDS uEye UI-1240SE-M-GL), équipée d'un objectif (Computar Macro Zoom MLM-3XMP). L'échelle des images est déterminée à partir de la taille du capillaire imagé, dont les dimensions sont initialement mesurées. A chaque fois que les conditions de débit sont changées, nous attendons quelques minutes afin que l'écoulement se stabilise. Puis le capillaire avec les NB circulantes est filmé (à une fréquence d'acquisition d'environ 70 images par secondes) pendant un temps suffisant pour enregistrer le passage d'au moins 25 gouttes. Avec ce dispositif, nous avons vérifié qu'il n'y avait pas d'effet de distorsion des images dû à l'objectif.

A l'aide du logiciel d'analyse d'image ImageJ, nous pouvons par la suite déterminer l'aire projetée en 2 dimensions des NB, ainsi que leur périmètre. Du fait que les gouttes imagées soient déjà confinées, nous ne pouvons pas les observer à l'état non déformé dans les mêmes conditions d'acquisition des images.

Afin de déterminer le rayon équivalent des NB non déformées à partir des images, nous considérons les dimensions d'une sphère de volume identique. Pour ce faire, nous calculons le volume engendré par une surface par calcul intégral. D'après le théorème de Guldin, pour une goutte axisymétrique dont la demi-aire projetée vaut A et la distance entre l'axe de symétrie et le centre de masse M de la demi-aire vaut Y, le volume de révolution de la goutte est égal à $V = 2\pi\ Y\ A$. La détermination des paramètres géométriques peut être réalisée à l'aide du logiciel ImageJ, ils sont schématisés dans la Figure 5.7 :

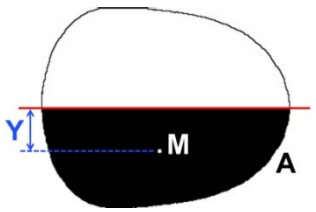


Figure 5.7 — Représentation des paramètres géométriques nécessaires pour calculer le volume d'une goutte d'après le théorème de Guldin.

A partir de la formule du volume d'une sphère (état idéal des NB non déformées), il est donc possible de déterminer le rayon tel qu'il aurait été mesuré via le dispositif s'il avait été possible de visualiser l'état non déformé. Pour les deux types de NB, nous sélectionnons les images de 10 gouttes les plus axisymétriques possibles et pour différentes conditions d'écoulement afin de déterminer le volume équivalent. Il est obtenu en moyennant les valeurs pour les deux demi-profils (haut et bas). Les dimensions non déformées équivalentes sont ainsi calculées, notamment leur diamètre dont la valeur est présentée dans le Tableau 5.3 :

Tableau 5.3 — Mesures de la taille des NB non déformées.

Diamètre moyen déterminé par microscopie optique [mm]	**Diamètre moyen déterminé à l'aide du théorème de Guldin** [mm]
1,61 ± 0,07	1,42 ± 0,03
1,85 ± 0,07	1,63 ± 0,02

Il y a un écart d'environ 12 % entre les deux types de mesures. Afin d'identifier l'origine de cette différence, nous avons imagé un objet calibré à la fois dans et hors du capillaire, avec le même système optique. Sur les clichés obtenus, l'écart constaté est inférieur à 0,02 mm. Il y a donc une faible aberration optique en raison de l'observation réalisée à travers le dispositif, mais cela ne permet pas d'expliquer l'écart entre les deux types de mesures. Nous attribuons cette différence à un autre effet : lorsque les gouttes sont déposées sur une lame de verre et observées au microscope optique, elles sont déformées par la gravité. Leur forme n'est donc pas réellement sphérique mais correspond plutôt à une lentille. Cela entraîne donc une surestimation de leur taille lorsqu'elle est déterminée à partir des clichés de microscopie.

Nous utilisons les dimensions déterminées à partir du théorème de Guldin. Pour les deux tailles de NB considérées, les taux de confinement moyens sont de 0,94 et 1,08.

Selon les conditions de l'écoulement, les NB sont plus ou moins déformées, et les contraintes dues à l'écoulement peuvent également entraîner la rupture de la membrane solide qui les entoure. Ce phénomène est aisément observable, la membrane semble avoir été arrachée et la forme de la goutte est différente. En effet, le résidu de membrane solide reste connecté à la goutte. Il se peut également que la goutte se fragmente. Les différentes configurations se distinguent facilement, elles sont représentées dans la Figure 5.8 :

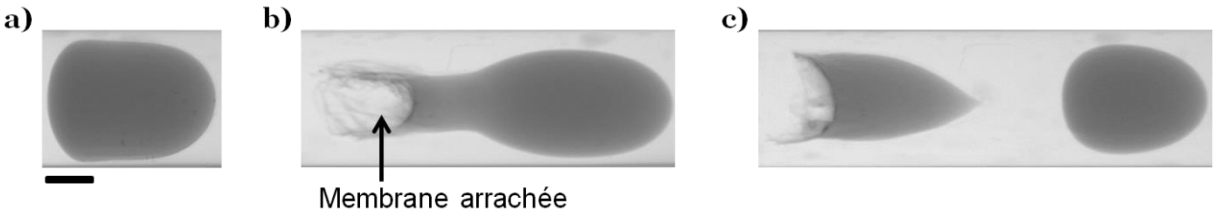


Figure 5.8 — **a)** NB déformée sous écoulement, la membrane solide est présente à l'interface ;
b) NB dont la membrane s'est rompue ;
c) NB dont la membrane s'est rompue, et la goutte s'est fragmentée.
Le flux est de la gauche vers la droite. Barre d'échelle = 500 µm pour toutes les images.

Dans les conditions d'écoulement pour lesquelles il se produit des évènements de rupture de la membrane, nous déterminons la proportion de gouttes cassées par rapport au nombre de total de gouttes observées, autrement dit le taux de rupture. Il est difficile d'identifier véritablement un seuil de rupture en termes de contraintes hydrodynamiques, et ce en raison de la légère polydispersité des NB. En effet, cela entraîne une variabilité du confinement et donc du comportement des NB sous écoulement. Le phénomène de rupture sera exploré par une voie différente par la suite (partie 5.4.3).

Nous étudions l'intensité de la déformation des NB dans les cas où le taux de rupture est inférieur à 10 %. Afin de quantifier cette déformation en fonction des paramètres de l'écoulement, nous comparons des gouttes qui ont des tailles similaires, autrement dit nous limitons l'effet de la légère polydispersité. Pour chaque condition d'écoulement, nous sélectionnons au minimum 10 gouttes pour lesquelles le confinement est inclus dans l'intervalle [β - 0,015 ; β + 0,015] (nous appliquons le théorème de Guldin tel que décrit précédemment pour déterminer les dimensions non déformées équivalentes), et ce pour les deux taux de confinement (0,94 et 1,08). Nous proposons de considérer la valeur du périmètre **p** de ces gouttes, dimension déterminée à partir de l'aire projetée en deux dimensions observée sur les images. Nous normalisons cette valeur par p_0, qui correspond au périmètre de la même goutte non déformée (dimension obtenue par la méthode de calcul intégral du volume). Pour une condition d'écoulement donnée, la moyenne de la valeur de ce rapport p/p_0 pour au moins 10 gouttes est calculée. Il est à noter que les gouttes présentent souvent un profil asymétrique.

Nous considérons donc ici la situation pour laquelle les NB se déforment sans rupture, en explorant l'influence des différents paramètres de l'écoulement.

5.4.2. Déformation statique des gouttes

5.4.2.1. Effet de la vitesse de la phase externe

Nous considérons dans un premier temps l'écoulement des NB de 1,42 ± 0,03 mm, ce qui correspond au confinement moyen β= 0,94. Le fluide porteur est la solution de glycérol à 80 % w/w dans l'eau, soit η_O/η_W = 0,11.

La Figure 5.9 représente les profils caractéristiques des NB dans ces conditions d'écoulement, en fonction de la vitesse du fluide porteur :

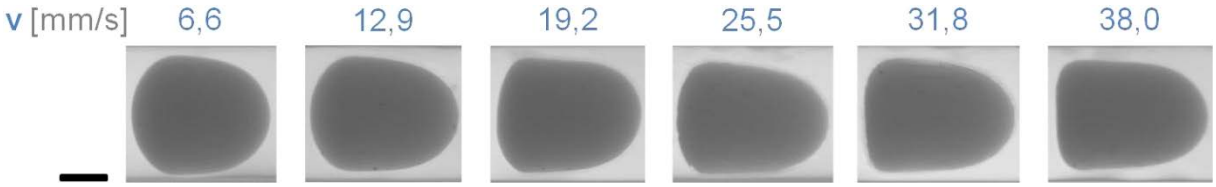


Figure 5.9 — Formes des NB pour différentes vitesses du fluide porteur (glycérol à 80 % w/w dans l'eau). β = 0,94 ; η_O/η_W = 0,11. Flux de gauche à droite. Barre d'échelle = 500 µm.

Il apparaît que plus la vitesse du fluide externe augmente et plus les gouttes sont déformées : elles s'allongent suivant la direction de l'écoulement et prennent une forme faisant penser à des balles de pistolet. Nous avons représenté ici uniquement les gouttes déformées, mais pour la vitesse la plus élevée (38,0 mm.s^{-1}), quelques évènements de rupture sont observés (le taux de rupture est ici d'environ 6 %).

La déformation est quantifiée par le calcul du rapport p/p_0 en fonction de la vitesse du fluide porteur pour chaque condition d'écoulement, les valeurs obtenues sont présentées dans la Figure 5.10 :

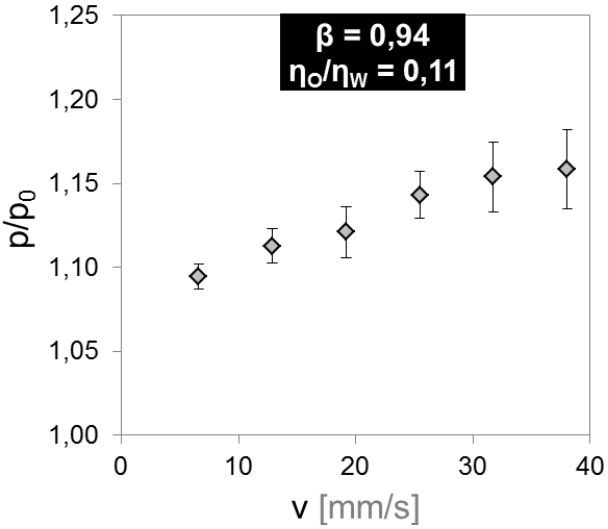


Figure 5.10 —Evolution du rapport p/p_0 en fonction de la vitesse du fluide porteur (solution de glycérol à 80 % w/w dans l'eau).

La valeur du rapport p/p_0 augmente lorsque la vitesse du fluide porteur augmente, ce qui traduit bien l'augmentation de la déformation par allongement des gouttes le long du flux d'entraînement.

Nous allons ensuite étendre la gamme des contraintes hydrodynamiques explorées, par l'utilisation de fluides porteurs de viscosités différentes.

5.4.2.2. Effet du rapport des viscosités

Nous examinons maintenant l'influence de la viscosité de la phase externe, en comparant le comportement des mêmes NB (confinement moyen β = 0,94) mais pour des fluides porteurs

différents : de l'eau ultra-pure (environ 1 mPa.s, soit η_O/η_W = 6,3) et une solution de glycérol à 85 % w/w dans l'eau (environ 97 mPa.s, soit η_O/η_W = 0,06).

La Figure 5.11 présente les profils caractéristiques des NB dans ces conditions d'écoulement, selon la vitesse et la viscosité de la phase externe. Le cas précédent obtenu avec le fluide porteur de viscosité intermédiaire est également représenté :

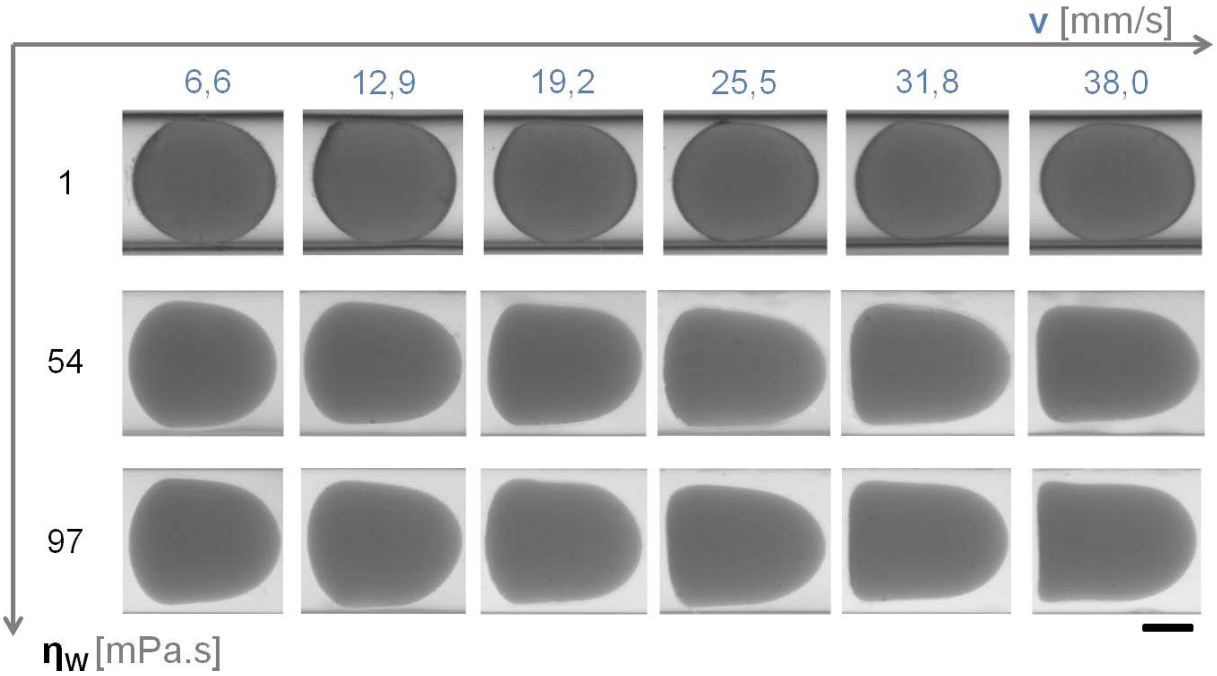


Figure 5.11 — Diagramme de forme des NB pour des fluides porteurs de différentes viscosités et à différentes vitesses. β = 0,94. Flux de gauche à droite. Barre d'échelle = 500 µm.

Il apparaît à nouveau que plus la vitesse du fluide externe augmente et plus les gouttes sont déformées. La déformation des gouttes semble plus importante lorsque la viscosité du fluide externe augmente. En effet, nous observons que pour les gouttes circulant dans le tube entraînées par un flux d'eau ultra-pure, la déformation est moindre par rapport aux cas avec des solutions de glycérol dans l'eau. Dans le cas où la phase externe est une solution de glycérol à 85 % w/w dans l'eau, nous remarquons notamment que l'arrière des NB peut passer de convexe à concave pour les deux conditions de vitesse les plus élevées (31,8 et 38,0 mm.s^{-1}). A nouveau nous avons uniquement représenté les gouttes déformées mais, avec le fluide porteur le plus visqueux, des évènements de rupture sont observés à partir d'une vitesse de 25,5 mm.s^{-1}.

L'évolution du rapport p/p_o en fonction de la vitesse du fluide porteur est représentée dans la Figure 5.12. Nous n'avons pas calculé la valeur de p/p_o lorsque le taux de rupture est supérieur à 10 %, ni lorsque le fluide porteur est de l'eau. En effet, pour une telle phase externe, la détermination de p est difficilement réalisable en raison du faible contraste entre les bords du capillaire et les gouttes, ce qui rend difficile la détection du profil des gouttes à l'aide du logiciel d'analyse d'image. Par ailleurs, nous avons constaté que les gouttes avaient souvent tendance à toucher les parois du tube : la faible viscosité du fluide externe prévient la formation d'une couche de lubrification entre les parois du tube

et les NB. La déformation observée dans ce système n'est alors pas uniquement due aux contraintes hydrodynamiques liées à l'écoulement, mais également à la friction.

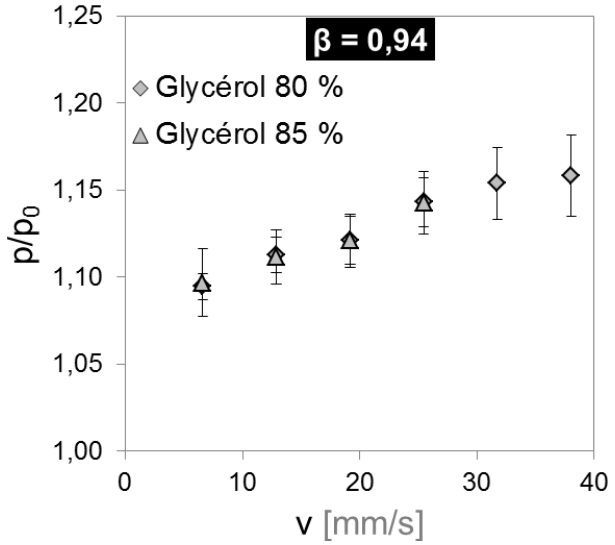


Figure 5.12 —Evolution du rapport p/p_0 en fonction de la vitesse du fluide porteur, pour des fluides porteurs de différentes viscosités.

Lorsque le fluide porteur est une solution de glycérol dans l'eau, la déformation augmente globalement lorsque la vitesse augmente. Les résultats obtenus pour les deux solutions de glycérol dans l'eau semblent se superposer. Autrement dit, pour ce taux de confinement moyen de 0,94, l'augmentation de la viscosité d'un facteur 2 n'a pas d'effet sur la valeur de ce rapport p/p_0.

Nous étudions à présent l'effet de la taille des NB, autrement dit l'influence du paramètre β.

5.4.2.3. Effet du taux de confinement

Nous réalisons les mêmes types d'écoulement que ceux considérés jusqu'alors mais avec l'autre population de NB. Leur diamètre est d'environ 1,63 mm, ce qui correspond à un taux de confinement moyen de 1,08.

Nous représentons dans la Figure 5.13 les profils caractéristiques des deux types de NB (β = 0,94 et β = 1,08), s'écoulant à l'aide d'un fluide porteur constitué d'une solution de glycérol à 80 % w/w dans l'eau (soit η_O/η_W = 0,11) pour différentes vitesses.

Nous observons le même résultat que précédemment : plus la vitesse du fluide externe augmente et plus les gouttes sont déformées, elles s'allongent selon la direction de l'écoulement. Pour les NB les plus petites (β = 0,94), elles prennent une forme de balles de pistolet. Pour les NB les plus grosses (β = 1,08) et pour des vitesses inférieures à 20 $mm.s^{-1}$, les gouttes présentent le même type de forme. Pour des vitesses supérieures à 20 $mm.s^{-1}$, nous constatons une inversion de la courbure : l'arrière des gouttes présente une concavité et la forme globale ressemble à un parachute.

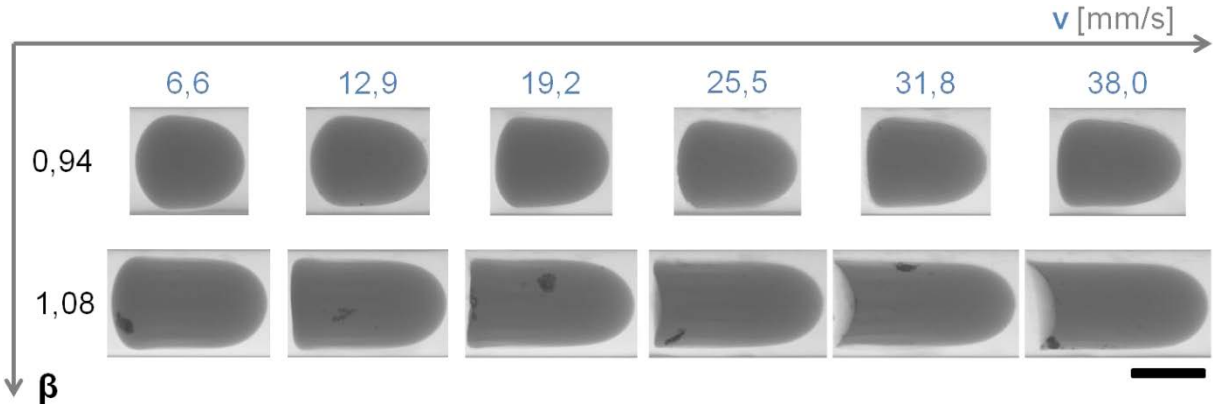


Figure 5.13 —Diagramme de forme des NB pour deux taux de confinement différents et différentes vitesses du fluide porteur (glycérol à 80 % w/w dans l'eau). η_O/η_W = 0,11. Flux de gauche à droite. Barre d'échelle = 1 mm.

Le rapport p/p_o pour les conditions considérées est calculé et tracé en fonction de la vitesse du fluide porteur dans la Figure 5.14 :

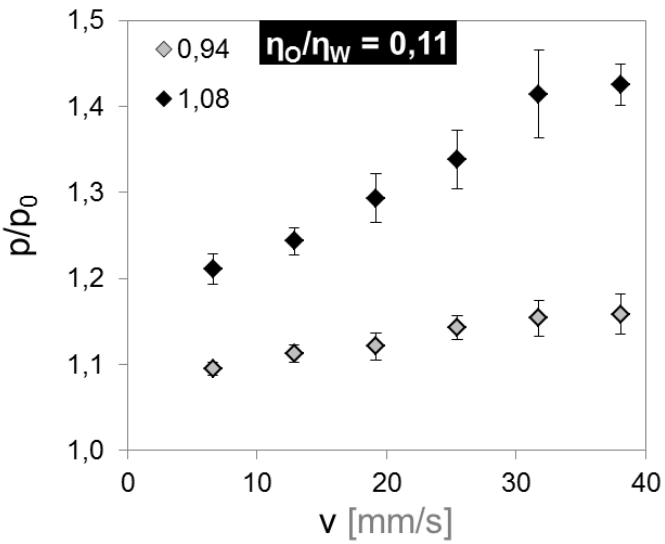


Figure 5.14 —Evolution du rapport p/p_o en fonction de la vitesse du fluide porteur pour différentes tailles de NB, c'est-à-dire différentes valeurs du taux de confinement β : 0,94 et 1,08. Le fluide porteur est une solution de glycérol à 80 % w/w dans l'eau (η_O/η_W = 0,11).

A nouveau nous observons que la déformation augmente avec la vitesse du fluide porteur. De plus, les résultats montrent que plus les NB sont confinées et plus elles se déforment sous l'effet de l'écoulement.

Nous avons observé que les NB ne peuvent pas se déformer au-delà d'un certain seuil. Si les conditions de l'écoulement dépassent une contrainte critique, la membrane des NB se rompt. En termes de valeur limite du rapport p/p_o pour les deux situations de confinement considérées, les valeurs maximales que nous avons pu mesurer dans les deux situations de confinement sont d'environ 1,20 pour β = 0,94 et 1,52 pour β = 1,08. Le phénomène de rupture sera exploré en détail par la suite (partie 5.4.3), à l'aide d'un dispositif adapté.

Auparavant, nous présentons quelques éléments concernant la modélisation de la déformation des NB.

5.4.2.4. Modélisation

D'après les conditions de fabrication des échantillons utilisés pour cette étude, la nature de la membrane est strictement identique pour l'ensemble des NB : elle est issue de la complexation interfaciale de deux polyélectrolytes. Nous supposons qu'elle est homogène et isotrope dans le plan de sa surface.

Le modèle néo-hookéen est celui qui permettrait *a priori* de décrire le mieux notre interface : membrane constituée d'un matériau incompressible tridimensionnel tel un feuillet infiniment fin supportant des modifications locales de l'aire d'interface [Barthes-Biesel *et al.*, 1981]. A partir des profils des NB déformées, il serait ainsi possible d'estimer les paramètres d'élasticité caractéristiques de ce nouveau type d'interface.

Cette méthodologie de caractérisation du comportement mécanique de la membrane correspond à celle utilisée par Lefebvre *et al.* [2008] introduite précédemment (partie 5.2), dont le modèle numérique a également été développé par Hu *et al.* [2011]. Cette méthode d'analyse inverse a ainsi permis à Chu *et al.* de caractériser les propriétés élastiques de différentes populations de microcapsules possédant une membrane constituée d'un réseau de protéines réticulées chimiquement, post fabrication [2011] mais également *in situ* en aval de leur formation dans un dispositif microfluidique [2013].

En pratique, les contours expérimentaux des objets déformés sous écoulement confiné sont extraits puis comparés aux contours théoriques d'une base de données établie pour un modèle de membrane et un confinement donnés dans différentes conditions d'écoulement (nombre capillaire Ca). Le contour théorique qui permet le meilleur ajustement avec le contour expérimental est déterminé, auquel correspond un nombre capillaire caractéristique de l'écoulement. A partir de cette valeur de Ca, il est alors possible de déduire la valeur du module élastique de surface de la membrane. En effet, avec η la viscosité du fluide porteur et v sa vitesse, l'expression de ce module, homogène à une tension interfaciale, est :

$$\gamma = \frac{\eta v}{Ca}$$

Nous comparons certains des contours expérimentaux de gouttes axisymétriques avec des profils théoriques obtenus par Hu *et al.* [2011] pour des capsules s'écoulant dans un canal cylindrique et pour un modèle de membrane néo-hookéen. En particulier, nous identifions deux profils de NB déformées présentant un confinement d'environ 1,08 et dont l'état de déformation est comparable aux contours théoriques modélisés lorsque Ca vaut 0,05 et pour un confinement similaire (β = 1,1). Le système est représenté dans la Figure 5.15.

Ainsi, en faisant l'approximation que les conditions d'écoulement sont telles que Ca = 0,05 dans le cas de ces NB déformées, et en supposant que la vitesse effective du fluide porteur est bien celle imposée par le débit via les pousses-seringues, nous pouvons estimer la valeur de γ. Elles sont indiquées dans le Tableau 5.4.

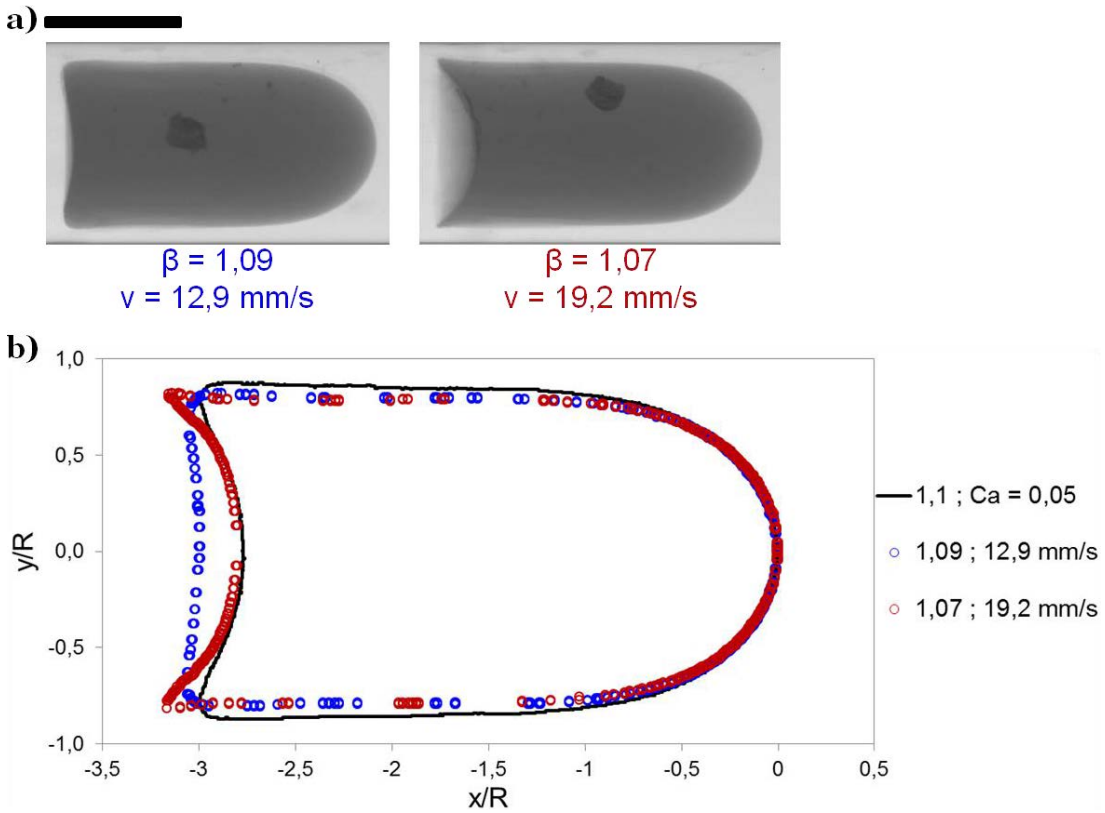


Figure 5.15 — **a)** Clichés des NB circulant dans le capillaire. La phase externe est du glycérol à 85 % w/w dans l'eau, soit η_O/η_W = 0,06. Flux de gauche à droite. Barre d'échelle = 1 mm ;
b) Superposition des contours normalisés des NB, extraits à partir des clichés. Le contour théorique du modèle de Hu *et al.* [2011] avec β = 1,1 et Ca = 0,05 est également représenté.

Tableau 5.4 — Calcul approché du module élastique de surface à partir des profils présentés dans la Figure 5.15.

NB	γ [mN.m^{-1}]
β = 1,09 ; v = 12,9 mm.s^{-1}	25
β = 1,07 ; v = 19,2 mm.s^{-1}	37

Le module élastique de surface déterminé par cette méthode est de l'ordre de 30 mN.m^{-1}, ce qui est plus élevé mais du même ordre de grandeur que les valeurs estimées à partir de l'équation d'état de l'émulsion concentrée (partie 4.3.2, environ 10 - 20 mN.m^{-1}).

Cette approche possède un fort potentiel de caractérisation pour étudier les propriétés de la membrane de manière systématique, et ainsi sonder les variations de sa résistance mécanique selon les conditions de formulation des NB.

Nous considérons à présent le cas des NB lorsque la membrane se rompt sous l'effet des contraintes hydrodynamiques imposées par l'écoulement. Dans le but de visualiser directement la rupture de la membrane sous écoulement, nous étudions le comportement des NB initialement au repos lorsqu'elles sont mises en mouvement.

5.4.3. Visualisation et interprétation de la rupture de la membrane

5.4.3.1. Protocole expérimental adapté

Les NB utilisées sont fabriquées dans les conditions décrites dans le Tableau 3.1, en ajoutant un colorant bleu dans l'IF pour un meilleur contraste. Elles sont rincées à l'eau ultra-pure (MilliQ). Leur diamètre moyen est de 0,83 ± 0,08 mm (déterminé par analyse de clichés de microscopie optique). Les gouttes circulent dans un capillaire cylindrique droit en verre (Vitrocom Vitrotubes round capillary #CV8010), dont le diamètre interne est 0,79 mm. Les parois internes du tube subissent un traitement hydrophobe (activation au plasma puis silanisation).

Le fluide porteur est une solution de glycérol à 85 % w/w dans l'eau et les expériences sont réalisées à 22°C. La viscosité de la solution est d'environ 97 mPa.s, ce qui correspond à un rapport η_O/η_W de 0,06.

L'écoulement est réalisé à l'aide du dispositif présenté dans la Figure 5.16 :

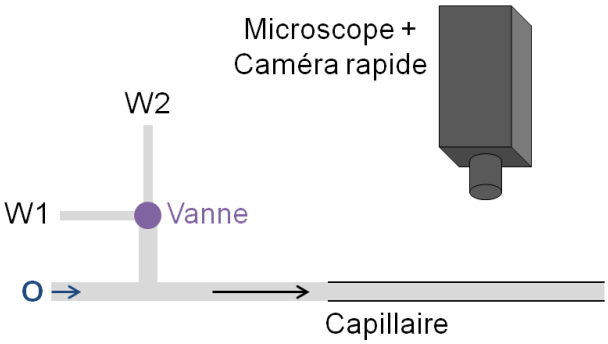


Figure 5.16 —Schéma du montage expérimental pour visualiser la rupture des NB sous écoulement confiné. O : injection des NB ; W1 et W2 : injections du fluide porteur.

Le capillaire est positionné sur un microscope (Leica DMI3000 B) équipé d'une caméra rapide (Photron Fastcam 1024 PCI). Afin de corriger les aberrations optiques dues à l'observation à travers un objet cylindrique, le capillaire est inséré dans un autre tube en verre borosilicate de section carrée (Vitrocom Vitrotubes square capillary #8100-100). L'espace entre les deux capillaires est rempli avec du glycérol pur. Des tubes en plastique souple permettent de relier le capillaire aux systèmes d'injection des phases.

Les NB sont placées dans une seringue et injectées à l'aide d'un pousse-seringue (Harvard apparatus PHD 2000). L'injection du fluide porteur est réalisée en deux temps. Tout d'abord, la solution de glycérol est injectée à l'aide d'un second pousse-seringue, afin de remplir initialement le dispositif et surtout de contrôler la position des NB dans le circuit. En effet, une ou plusieurs gouttes sont amenées dans le champ du microscope puis maintenues à cette position (arrêt des pousses-seringues). Une vanne 3 voies est actionnée afin de basculer sur l'autre arrivée du fluide porteur. Un second réservoir de solution de glycérol est connecté à un système de contrôle en pression (Elveflow pressure controller OB1). Ce système permet de pressuriser le fluide dans le réservoir et de déclencher son injection : la valeur du débit est ainsi contrôlée par la pression. Une pression de 4,5 bar est

appliquée (capacité maximale de l'appareil), ce qui permet aux NB initialement à l'arrêt d'atteindre une vitesse de plus de 25 mm.s^{-1} en environ 0,5 s, cela correspond à une forte accélération. L'écoulement est enregistré avec la caméra rapide, la fréquence d'acquisition est de 2000 images par seconde.

Le champ du microscope nous permet d'observer l'écoulement des NB sur une distance d'environ 8,5 mm. Cette longueur n'est pas suffisante pour observer complètement la rupture de la membrane et l'établissement de la forme à l'équilibre des gouttes déjà présentes dans le champ. Nous étudions alors le cas de gouttes s'écoulant dans le capillaire mais dont la forme au repos n'est pas observable car hors champ.

Nous observons la déformation des NB dans ces conditions d'écoulement. Cette expérience a été réalisée pour plusieurs NB, nous présentons ici les observations caractéristiques. Le mécanisme de rupture est étudié de manière qualitative.

5.4.3.2. Observation du phénomène

Lorsqu'une NB subit une forte accélération, sa vitesse augmente et elle se déforme de plus en plus jusqu'à ce que la membrane se rompe.

La Figure 5.17 présente une série de clichés d'une séquence vidéo illustrant les profils des gouttes subissant l'accélération. Au total, trois NB apparaissent dans la séquence, elles sont distinguées sur la figure par un numéro selon leur ordre d'apparition dans le champ du microscope. La goutte n°1 (initialement dans le champ) apparaît très déformée mais la rupture de la membrane n'est pas clairement identifiable. Pour les gouttes n°2 et 3 (initialement hors champ), la rupture de la membrane se produit incontestablement.

La goutte n°2 présente une rupture de la membrane qui s'établit au fur et à mesure de sa circulation dans le capillaire. Cette rupture est identifiable par la « traîne » plissée visible sur le cliché correspondant à t = 0,4180 s. Sur cette même image, la goutte n°3 présente déjà la rupture de la membrane dès son entrée dans le champ du microscope. Cette goutte continue de s'allonger lorsqu'elle avance dans le capillaire sous l'effet de l'écoulement de la phase externe. Ces clichés montrent que l'accélération appliquée permet effectivement de rompre la membrane des NB.

La Figure 5.18 montre un agrandissement des profils de la goutte n°2 pendant son écoulement dans le capillaire, basé sur les clichés de la Figure 5.17 (aux temps t = 0,2700 ; 0,3355 ; 0,3615 et 0,4180 s).

L'étude de ces profils révèle la présence d'une discontinuité de la forme de la goutte (déjà présente au moment de son entrée dans le champ), particulièrement visible sur sa partie inférieure et indiquée par des flèches rouges sur les clichés de la Figure 5.18. La position de cette discontinuité se déplace vers l'arrière de la goutte au fur et à mesure que celle-ci progresse dans le tube.

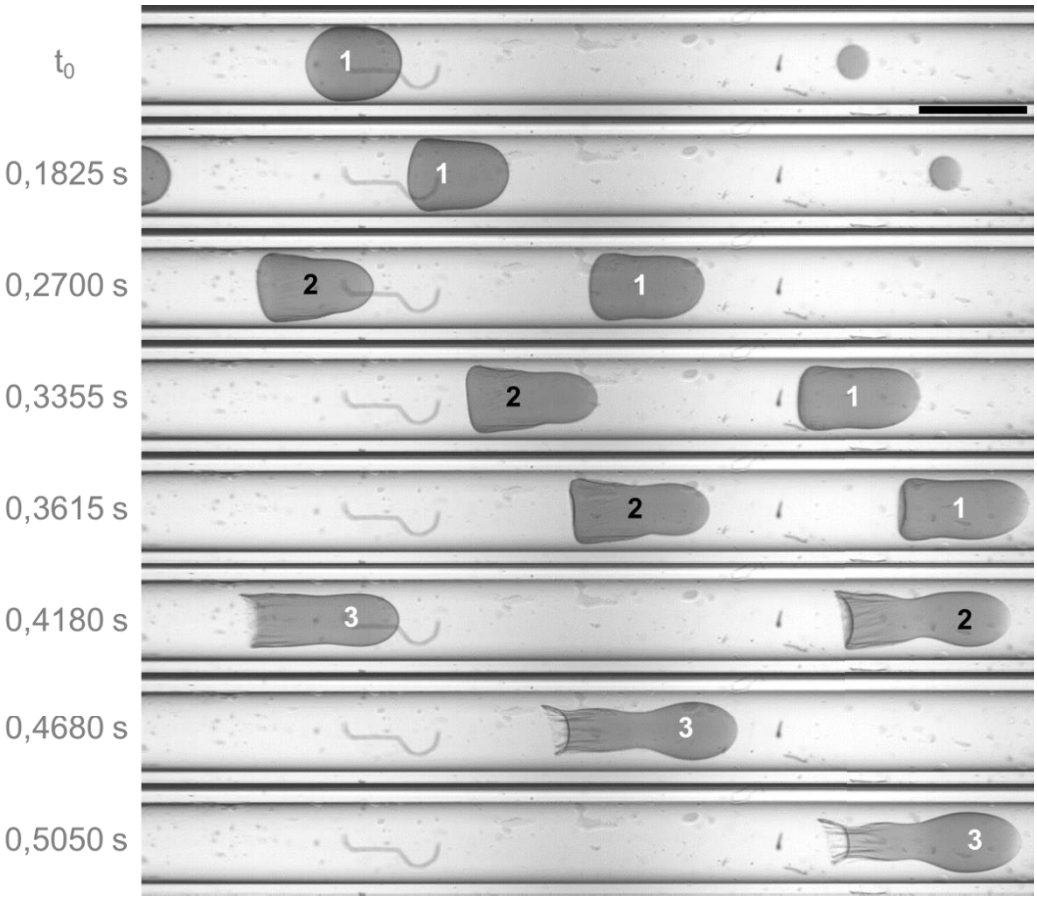


Figure 5.17 —Séquence d'images illustrant l'écoulement confiné des NB soumises à une accélération brutale. η_O/η_W = 0,06. Pour le cliché correspondant à t = t_0, la vitesse de la goutte est quasiment nulle. Flux de gauche à droite. Barre d'échelle = 1 mm.

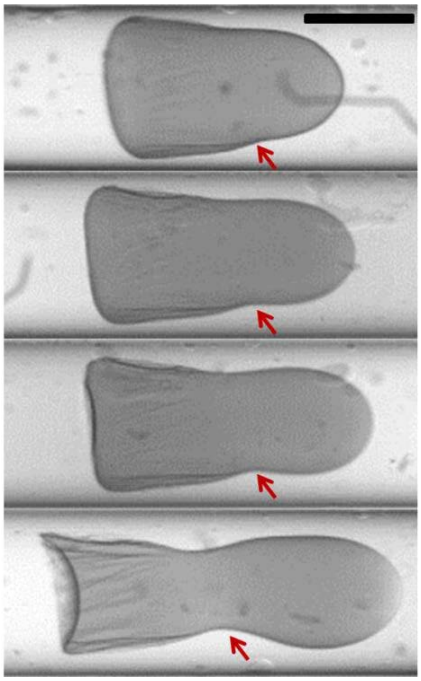


Figure 5.18 —Séquence d'images illustrant la rupture de la membrane d'une NB sous écoulement confiné et soumise à une accélération brutale. η_O/η_W = 0,06. Il s'agit de la goutte n°2 représentée sur la Figure 5.17 et les images correspondent à celles présentées pour t = 0,2700 ; 0,3355 ; 0,3615 et 0,4180 s. Les flèches rouges indiquent l'existence d'une discontinuité de la forme de la goutte. Flux de gauche à droite. Barre d'échelle = 0,5 mm.

Nous supposons que cette discontinuité marque la position de la frontière entre les zones avec et sans membrane à l'interface, c'est-à-dire une séparation entre une interface solide et une autre liquide. A l'avant, l'interface n'est plus protégée par la membrane. La tension interfaciale du système diphasique liquide va imposer la forme de la partie avant (la tension interfaciale entre une solution de glycérol à 85 % w/w dans l'eau et de l'ININ mesurée avec la méthode de la goutte pendante au moment de la formation de la goutte est d'environ 22,8 $mN.m^{-1}$). La limite de séparation des domaines migre vers l'arrière de la NB au fur et à mesure de son écoulement dans le tube : l'aire d'interface « nue » liquide augmente. De plus, la NB est de plus en plus allongée et la courbure de l'arrière s'inverse (elle passe de convexe à concave). A l'arrière, la membrane est bien présente, en témoigne la présence de plis à l'interface.

La rupture de la membrane est envisagée comme une fracture ou une déchirure à l'échelle microscopique, issue d'une déformation du film solide au-delà de son seuil de résistance mécanique sous l'effet des contraintes hydrodynamiques. La création de cette déchirure n'est pas observable sur les enregistrements avec ce dispositif expérimental. Cependant, il semble que celle-ci se produise de préférence vers l'avant de la goutte, là où l'extension due aux contraintes hydrodynamiques est maximale [Queguiner *et al.*, 1997].

5.5. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons étudié le comportement des NB soumises à différentes conditions d'écoulement confiné, dans le but de mettre en évidence les caractéristiques de déformation de gouttes uniques. Nous avons ainsi pu sonder les conditions d'écoulement conduisant à leur déformation plus ou moins intense, jusqu'à la rupture de leur membrane.

Comme attendu, nous avons constaté que plus les NB sont confinées et plus elles se déforment. Par ailleurs, plus la vitesse du fluide porteur est élevée et plus la déformation est importante. Le phénomène de rupture de la membrane à proprement parler n'a pas pu être observé à l'aide de nos dispositifs expérimentaux, mais nous avons observé la réponse macroscopique de la forme des gouttes suite à cette rupture.

Les méthodes utilisées ici pour sonder la déformabilité et la résistance des NB pourraient être davantage exploitées en tant qu'outils de caractérisation afin d'établir des diagrammes de stabilité des gouttes. En effet, nous nous sommes focalisés sur l'influence du confinement des NB en comparant deux tailles différentes de gouttes pour des conditions variées d'écoulement. Cependant, il est très probable que la modification des paramètres de formulation des NB (par exemple concentration en amodiméthicone dans l'IF lors de la fabrication des gouttes, force ionique et pH du fluide porteur) conduirait à des comportements différents sous écoulement.

CONCLUSION GENERALE

Dans ce travail de thèse, nous avons examiné et caractérisé les propriétés de l'émulsion millimétrique obtenues par millifluidique et dont les interfaces sont stabilisées à l'aide d'une méthode originale de complexation interfaciale de polyélectrolytes. Différentes méthodes expérimentales ont permis d'explorer le comportement de ce matériau à l'échelle de la membrane elle-même, à l'échelle d'une collection de gouttes (émulsion concentrée), et enfin à l'échelle de gouttes isolées.

Nous avons ainsi mis en évidence qu'il existe différents régimes de stabilisation des émulsions selon les conditions physico-chimiques : concentration en polyélectrolytes dans les phases et force ionique ou pH de la phase continue. Celles-ci vont conditionner la structure de l'assemblage des polymères à l'interface eau-huile, et donc la réponse des émulsions lorsqu'elles sont soumises à des contraintes sous compression ou sous écoulement.

Les méthodes de tensiométrie ont révélé que la quantité d'amodiméthicone dans la phase organique influence la valeur du module élastique de la membrane, c'est-à-dire sa structure. Cela a également été mis en évidence en considérant la stabilité d'émulsions millimétriques obtenues en faisant varier la concentration en polyélectrolyte dans l'huile : si elle est trop faible, des phénomènes de coalescence sont observés, signe que l'interface a un caractère fluide ; si elle est trop élevée, les émulsions ne sont pas stables et la séparation de phase a lieu.

Ainsi, la quantité d'amodiméthicone dans la phase organique contrôle l'ancrage des microgels de carbomer à l'interface, et donc l'état même de l'interface. En l'absence d'amodiméthicone, seuls les microgels de carbomer sont adsorbés et l'interface est fluide. En présence d'amodiméthicone, la réaction de complexation interfaciale a lieu entre les polyélectrolytes. Autrement dit, il y a réticulation des microgels par l'amodiméthicone et l'interface devient solide : la membrane polymérique est formée. Si la quantité d'amodiméthicone est trop importante, l'interface retrouve un état fluide. Nous supposons que cela est dû au fait que les microgels de carbomer sont déplacés de leur position initiale à l'interface par un phénomène qui s'apparente à une micellisation ou solubilisation. Cela induit en quelque sorte une modification de l'angle de contact des microgels à l'interface et s'accompagne d'une perte de la réticulation entre les microgels : l'interface perd donc son caractère solide.

Une stabilisation optimale de l'émulsion millimétrique est réalisée lorsque les concentrations en polyélectrolytes sont telles que leur complexation interfaciale conduit à la formation d'une fine membrane solide, comme une peau autour des gouttes. La présence de cette membrane à l'interface permet d'empêcher la coalescence des gouttes : cette méthode de complexation interfaciale est efficace pour stabiliser une émulsion. Les gouttes obtenues avec le procédé de fabrication sont calibrées, très sensibles à la gravité en raison de leur dimension, et stables pendant plusieurs mois à température ambiante (en l'absence de contraintes autres que le champ gravitationnel terrestre).

Lorsque les émulsions sont soumises à des contraintes sous compression à l'échelle d'une collection de gouttes ou sous écoulement à l'échelle de gouttes uniques, nous avons pu étudier les propriétés mécaniques de la membrane polymérique. Elles sont déformables mais il existe un seuil au-delà duquel la membrane se rompt. Dans le cas de gouttes présentant cette membrane solide comprimées par centrifugation, nous avons constaté l'existence d'un phénomène remarquable de propagation de la rupture de la membrane au sein de l'émulsion. Nous supposons que lorsque la membrane d'une goutte déformée sous compression est rompue, l'énergie élastique stockée est relâchée dans le système et une partie est transférée aux gouttes avoisinantes, elles-mêmes sous pression et susceptibles de voir leur membrane rompre. Autrement dit, une onde de choc apparaît, qui induit une cascade d'évènements de rupture. Ce phénomène est moins marqué lorsque la quantité d'amodiméthicone au sein des gouttes est abaissée, signe que le caractère solide de l'interface diminue.

De par la nature des interactions mises en jeu pour la formation de la membrane polymérique, les gouttes possédant une membrane solide sont sensibles à la force ionique et au pH de la phase continue. Ces paramètres influencent le nombre et l'intensité des interactions électrostatiques attractives au sein de la membrane polymérique : la présence d'ions induit un écrantage des charges, tandis que la modification du pH impacte le taux d'ionisation des polyélectrolytes. Il est notamment possible de déclencher la déstabilisation de l'émulsion en mettant les gouttes de l'émulsion millimétrique dans un environnement de pH inférieur à 4 ou de force ionique supérieure à 1 $mol.L^{-1}$: dans ces conditions, la membrane est détruite et le système présente une séparation de phase. Par ailleurs, nous avons également mis en évidence par la méthode de compression en centrifugation que l'ajout de sel dans la phase continue (pour une force ionique de 0,17 $mol.L^{-1}$ environ, soit à une concentration inférieure au seuil critique de déstabilisation) peut conduire à une augmentation de la résistance mécanique de la membrane polymérique. Nous attribuons ce phénomène à une densification du complexe interfacial.

Ainsi, la méthode de compression par centrifugation permet de révéler de manière directe et relativement simple la résistance mécanique de la membrane des gouttes. Cette méthodologie s'avère être efficace pour sonder la résistance mécanique de la membrane des gouttes selon les conditions de formulation.

La méthode de déformation des gouttes de l'émulsion millimétrique jusqu'à la rupture de leur membrane sous écoulement révèle également un potentiel prometteur pour caractériser les propriétés mécaniques des interfaces.

En conclusion, ce travail de thèse a permis d'explorer les propriétés et la stabilité d'émulsions millimétriques dont l'interface est protégée par une fine membrane solide résultant de la complexation interfaciale de polymères. Cette méthode de stabilisation originale qui confère donc à l'interface un caractère solide, couplée à l'utilisation de la technique millifluidique pour la production de gouttes calibrées, conduit à l'obtention de systèmes aux rendus optiques et sensoriels innovants. Capsum a déjà développé un produit issu de cette technologie, en collaboration avec Chanel : l'Hydra Beauty Micro Sérum, qui est commercialisé depuis janvier 2015.

ANNEXES

ANNEXE A – Données complémentaires de mesure de la tension interfaciale : évolution cinétique pour les différents systèmes considérés

A.1. Adsorption de l'amodiméthicone

L'évolution cinétique de la tension interfaciale pour les plus faibles concentrations en amodiméthicone dans l'ININ, ainsi que dans le cas de l'ININ pur, sont présentées dans la Figure A.1. La phase aqueuse constituant la goutte contient du NaCl (0,17 mol.L^{-1} environ).

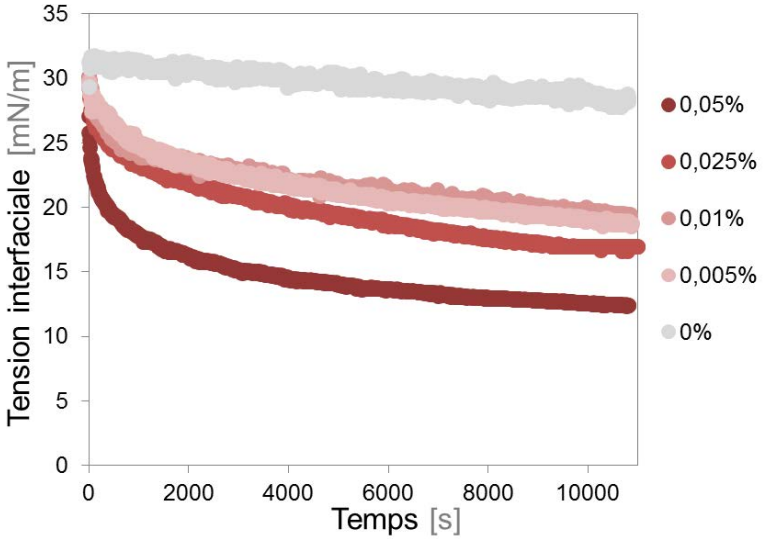


Figure A.1 — Evolution cinétique de la tension interfaciale pour différentes compositions de la phase organique. La phase qui constitue la goutte est une solution de NaCl à 0,01 g.mL^{-1} (environ 0,17 mol.L^{-1}) dans l'eau.

En présence d'amodiméthicone dans l'ININ, les courbes sont très similaires de celles obtenues sans sel ajouté dans la phase aqueuse (Figure 2.19) : les molécules d'amodiméthicone s'adsorbent à

l'interface. Il apparaît également que, dans le cas où la phase organique est de l'ININ pur, les impuretés s'adsorbent moins à l'interface.

A.2. Adsorption du carbomer

Pour les deux situations de phase externe (ININ et air), nous présentons l'évolution cinétique pour certaines concentrations de carbomer dans l'eau dans la Figure B.2 :

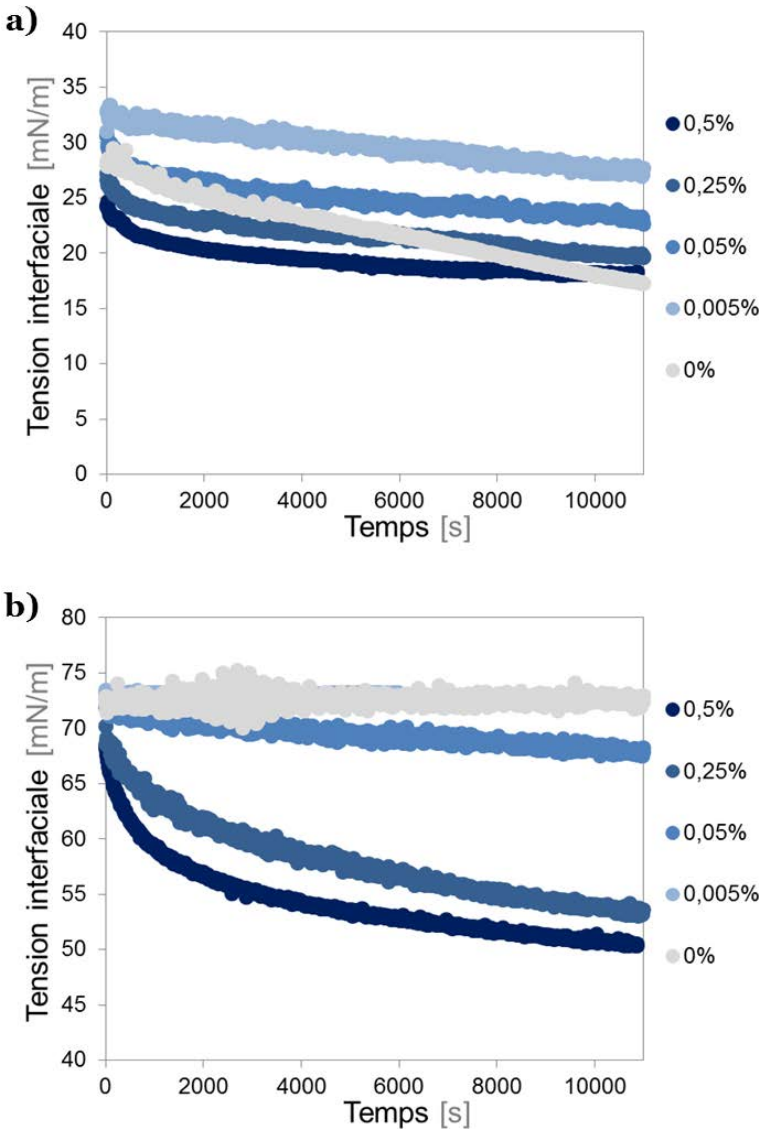


Figure A.2 — Evolution cinétique de la tension interfaciale pour différentes compositions de la phase aqueuse (qui constitue la goutte) : différentes concentrations de carbomer dans l'eau.
a) La phase extérieure est de l'ININ ;
b) La goutte est formée dans l'air. Les courbes à 0 (eau ultra-pure) et 0,005 % w/w de carbomer dans l'eau sont quasiment superposées.

Nous n'avons pas représenté les résultats pour les concentrations de 0,1 et 0,025 % w/w en carbomer dans l'eau car les courbes étaient quasiment superposées avec celle correspondant à une concentration de 0,005 % w/w. Ainsi, la concentration nécessaire pour observer une diminution

significative de la tension interfaciale est comprise entre 0,025 et 0,05 % w/w de carbomer dans l'eau. Dans ces conditions, les microgels de carbomer s'adsorbent à l'interface.

Dans le cas où la goutte est formée dans l'air (Figure A.2-b), la tension interfaciale est constante dans le temps au cours des trois heures de stabilisation pour les concentrations comprises entre 0,005 et 0,025 % w/w de carbomer dans l'eau. Ce comportement est identique au système sans carbomer dans la phase aqueuse. Dans le cas d'une goutte formée dans l'ININ pour les mêmes phases aqueuses, une diminution de la tension interfaciale est constatée. Cela signifie que la barrière énergétique à franchir pour que les microgels s'adsorbent à l'interface eau-air est supérieure à celle pour une interface eau-huile. Ainsi, il apparaît qu'une concentration au moins égale à 0,05 % w/w en carbomer dans l'eau est nécessaire pour observer une diminution significative de la tension interfaciale du système.

A.3. Interaction des deux polyélectrolytes : système « dilué »

Nous présentons dans la Figure A.3 l'évolution cinétique de la tension interfaciale pour les faibles concentrations en amodiméthicone dans l'ININ, ainsi que pour le cas de l'ININ pur :

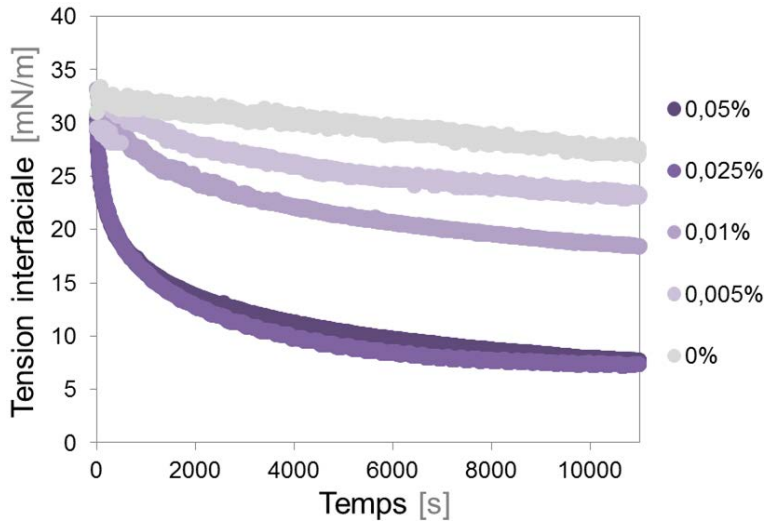


Figure A.3 — Evolution cinétique de la tension interfaciale pour différentes compositions de la phase organique : différentes concentrations d'amodiméthicone dans l'ININ. La phase qui constitue la goutte est une solution de carbomer à 0,005 % w/w dans l'eau.

Les profils obtenus se distinguent de ceux observés en l'absence de microgels de carbomer (Figure 2.19) : les courbes correspondant aux plus faibles concentrations en amodiméthicone dans l'ININ présentent des cinétiques d'adsorption différentes alors que ceci n'était pas observé lorsque la phase continue était de l'eau. Même pour les concentrations les plus faibles, la tension interfaciale diminue plus rapidement lorsque la quantité en amodiméthicone dans l'ININ augmente : l'amodiméthicone s'adsorbe à l'interface. A partir d'une concentration en amodiméthicone dans l'ININ de 0,025 % w/w, la valeur de la tension interfaciale après 3 heures de stabilisation ne varie quasiment plus.

ANNEXE B – Données complémentaires de rhéologie interfaciale dilatationnelle

B.1. Fonctionnement détaillé du module de rhéologie interfaciale

Le module de rhéologie permet de former les gouttes et de générer des oscillations pour leur imposer des variations de volume périodiques. La phase aqueuse est stockée dans une cellule dont les parois sont constituées d'un hublot d'une part et d'une membrane piézoélectrique d'autre part. L'entrée de la cellule est reliée à une seringue qui sert à former la goutte à l'extrémité d'une aiguille connectée à la sortie de la cellule. Lorsque l'oscillation de la membrane piézoélectrique est activée, son déplacement est transmis à la phase aqueuse contenue dans la cellule et dans l'aiguille. La présence du hublot permet de s'assurer qu'il n'y a pas de bulles d'air présentes dans la cellule après son remplissage, ce qui pourrait fausser l'amplitude des oscillations transmises à la goutte. Le logiciel pilote la membrane piézoélectrique : il permet de fixer la période des oscillations, ainsi que la consigne d'amplitude de déplacement de la membrane. L'amplitude de la variation du volume et donc de la déformation interfaciale α est proportionnelle à l'amplitude de déplacement de la membrane. L'acquisition des images de la goutte lors des oscillations permet de déterminer les paramètres A_0 et ΔA, et de s'assurer que les variations correspondent effectivement à la consigne imposée sur α.

Le module de rhéologie utilisé est équipé d'un système qui mesure directement la pression au sein de la goutte. Du moment que la goutte formée est sphérique, la pression est directement proportionnelle à la tension interfaciale par l'expression de la pression de Laplace. Un capteur de pression mesure en continu la variation de la pression au sein de la goutte pendant les oscillations afin de déterminer directement les paramètres γ_0 et $\Delta\gamma$. Il est relié à la phase interne entre la sortie de la cellule et le capillaire. Il mesure en réalité la différence de pression entre l'intérieur et l'extérieur du système, elle correspond à la somme de la pression de Laplace et de la pression hydrostatique due à la différence de hauteur entre la position du capteur et l'extrémité de l'aiguille où est formée la goutte. Avec H_0 cette hauteur, $\Delta\rho$ la différence de masse volumique entre les phases et R le rayon de la goutte sphérique, l'expression de cette pression est :

$$P = \Delta\rho\, g\, H_0 + \frac{2\gamma}{R}$$

Il est nécessaire de réaliser une calibration précise du dispositif, afin de déterminer la valeur de la pression hydrostatique et de la soustraire à la mesure. De plus, pour vérifier que la goutte est bien sphérique et que la valeur de la pression mesurée reflète effectivement la pression de Laplace, le calcul du nombre de Bond (Bo) est réalisé en permanence à partir des paramètres mesurés. Ce nombre sans dimension évalue le ratio entre les forces de gravité et les forces interfaciales, son expression est la suivante :

$$Bo = \frac{\Delta\rho\, g\, R^2}{\gamma}$$

Si la valeur de Bo est faible, cela signifie que les effets de la tension interfaciale sont prédominants vis-à-vis de la gravité. Il indique le degré de convergence à la forme sphérique, dans notre système de mesure nous travaillons à Bo < 0,1.

Le dispositif expérimental est représenté dans la Figure B.1 :

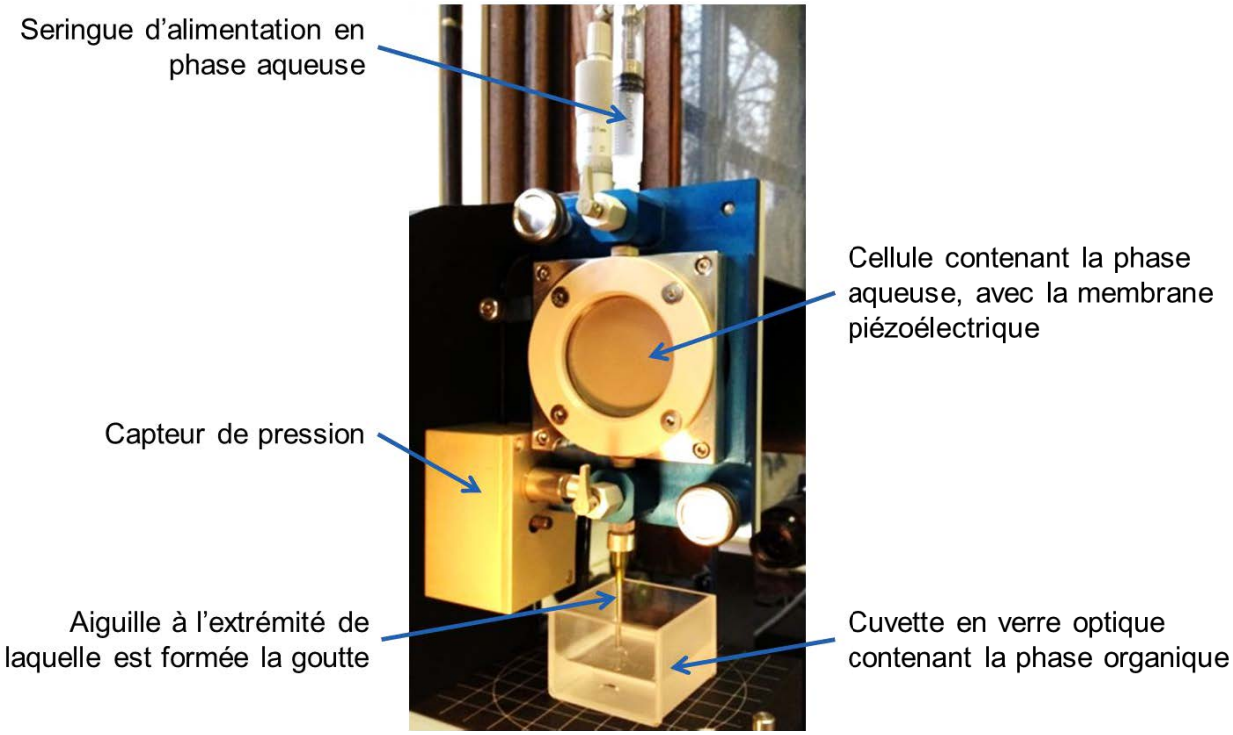


Figure B.1 — Dispositif expérimental : module de rhéologie interfaciale DS4265 équipé du capteur de pression UGR3260, le tout monté sur un tensiomètre DSA30 (Krüss).

La cellule est remplie avec la phase aqueuse, puis connectée au capteur de pression avant d'être fixée sur le tensiomètre. Une aiguille est reliée à la sortie de la cellule et l'étape de calibration du dispositif est réalisée. Elle consiste en la calibration du capteur de pression selon la hauteur d'immersion de l'extrémité de l'aiguille (mesurée à l'aide d'une jauge positionnée sur un plateau mobile verticalement), la détermination de la pression hydrostatique due à l'écart H_0 et de l'échelle des images (grossissement induit par l'objectif). Afin de réaliser les mesures, différentes données sont renseignées dans le logiciel : les densités des phases, l'accélération gravitationnelle g et la hauteur d'immersion de l'aiguille (mesurée grâce à la jauge).

B.2. Evolution de la tension interfaciale du système en fonction de la concentration en amodiméthicone dans l'ININ : comparaison des résultats avec ceux obtenus par la méthode de la goutte pendante

Nous présentons dans la Figure B.2 l'évolution de la tension interfaciale du système en fonction de la concentration en amodiméthicone dans l'ININ, mesurée 3 heures après la formation de la goutte

de phase aqueuse. Cette durée de stabilisation correspond à celle considérée pour l'étude en statique avec le dispositif de goutte pendante (partie 2.5.6, Figure 2.23), les valeurs obtenues précédemment sont également reportées ici à titre de comparaison :

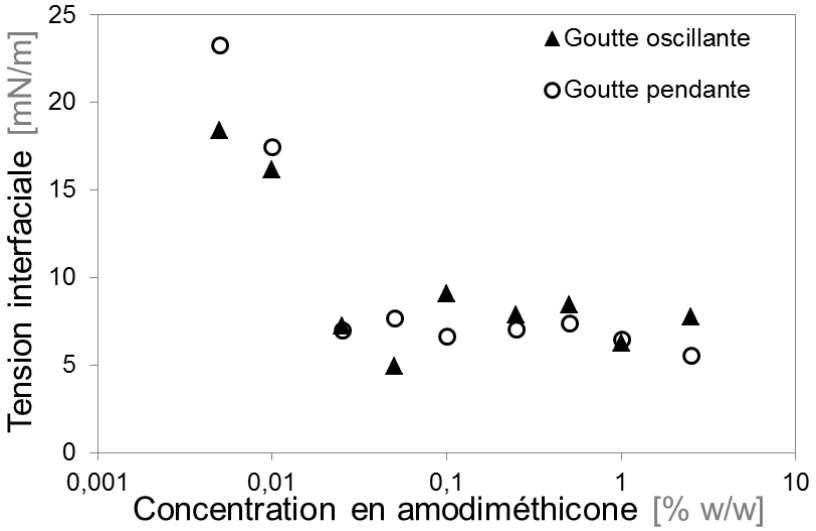


Figure B.2 — Evolution de la tension interfaciale en fonction de la concentration en amodiméthicone dans l'ININ, mesurée directement à partir de la pression dans la goutte sphérique oscillante. Résultats expérimentaux mesurés 3 heures après la formation de la goutte (constituée d'une solution de carbomer à 0,005 % w/w dans l'eau). Lorsque la phase organique est uniquement constituée d'ININ, la valeur de la tension interfaciale mesurée dans les mêmes conditions est de 12,0 ± 0,5 $mN.m^{-1}$. Les valeurs obtenues avec le dispositif de goutte pendante sont également représentées (symboles ouverts).

Nous pouvons observer que les valeurs de la tension interfaciale calculées directement à partir de la pression dans la goutte avec ce dispositif sont très proches de celles obtenues précédemment avec le dispositif en goutte pendante. Pour les concentrations en amodiméthicone dans l'ININ de 0,005 et 0,01 % w/w, les valeurs sont plus faibles. Pour les concentrations supérieures ou égales à 0,025 % w/w, le système a atteint la valeur de saturation de la tension interfaciale, soit environ 6 - 7 $mN.m^{-1}$.

Ces résultats indiquent que la calibration du dispositif expérimental a été correctement réalisée.

B.3. Evolution cinétique du module élastique en fonction de la concentration en polymère dans l'huile

Nous considérons dans un premier temps les résultats obtenus pour les faibles concentrations en amodiméthicone dans l'ININ : 0,005 ; 0,01 ; 0,025 % w/w. Nous présentons également les résultats obtenus pour la phase organique constituée d'ININ pur sans amodiméthicone. Ces résultats expérimentaux sont présentés dans la Figure B.3.

Dans cette gamme de concentrations, il apparaît que la valeur du module élastique augmente au cours du temps. Plus la concentration en amodiméthicone dans l'ININ augmente et plus la valeur du module élastique atteinte est élevée. 21 heures après que la goutte ait été formée, les systèmes à 0,005 et 0,01 % w/w en amodiméthicone dans l'ININ continuent d'évoluer, ils ne sont pas encore à l'équilibre. Dans le cas avec le mélange à 0,025 % w/w, le système a atteint sa valeur maximale et une

légère diminution de la valeur du module est observée. Les résultats suggèrent que, dans cette gamme de concentrations, le système est limité par le temps de diffusion de l'amodiméthicone vers l'interface. En effet, plus la concentration en amodiméthicone dans l'ININ augmente et plus la quantité de polyélectrolytes adsorbés à l'interface pour s'adsorber et interagir avec le carbomer augmente.

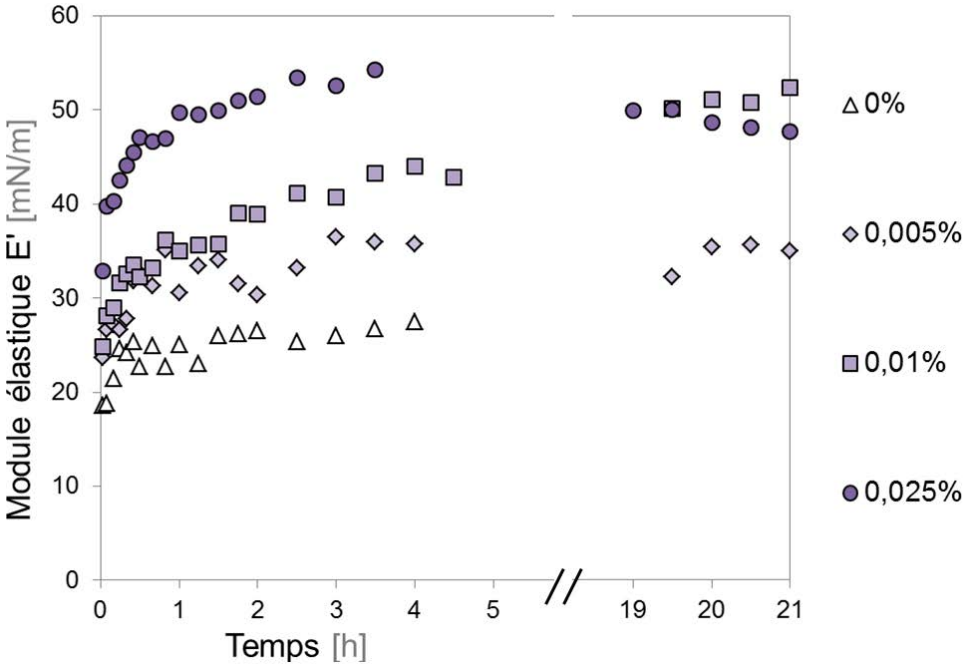


Figure B.3 — Evolution cinétique du module élastique du système au cours du temps. La goutte est constituée d'une solution de carbomer à 0,005 % w/w dans l'eau. Chaque courbe correspond à une mesure pour une concentration donnée en amodiméthicone dans l'ININ. Le gradient de couleur (du plus clair au plus foncé) représente l'augmentation de la concentration. Le système sans amodiméthicone est représenté par les triangles blancs.

Pour les concentrations plus élevées considérées à présent, l'évolution cinétique est représentée seulement pour les 4 premières heures du suivi, les valeurs obtenues ne variant quasiment plus par la suite.

Dans un souci de clarté, nous ne représentons pas les courbes de toutes les concentrations restantes ensemble et nous considérons d'abord des concentrations intermédiaires d'amodiméthicone dans l'ININ : 0,05 et 0,1 % w/w. Les valeurs obtenues pour ces systèmes sont présentées dans la Figure B.4, avec celles pour la concentration 0,025 % w/w afin de faire le lien avec les résultats précédents, ainsi que le cas de l'ININ pur sans amodiméthicone à titre indicatif.

Il apparaît que les valeurs du module élastique augmentent au début de l'expérience, puis diminuent. Dans le cas du système à 0,05 % w/w d'amodiméthicone, la valeur du module élastique après 4 heures rejoint celle obtenue dans le cas sans amodiméthicone. Pour ces concentrations en amodiméthicone dans l'ININ, les résultats obtenus par la mesure de la tension interfaciale par la méthode de la goutte pendante indiquent que le système atteint l'équilibre. La diminution de la valeur du module élastique au cours du temps, d'autant plus marquée dans le cas du système à 0,1 % w/w d'amodiméthicone dans l'ININ, suggère des réarrangements de la conformation des chaînes du polyélectrolyte à l'interface.

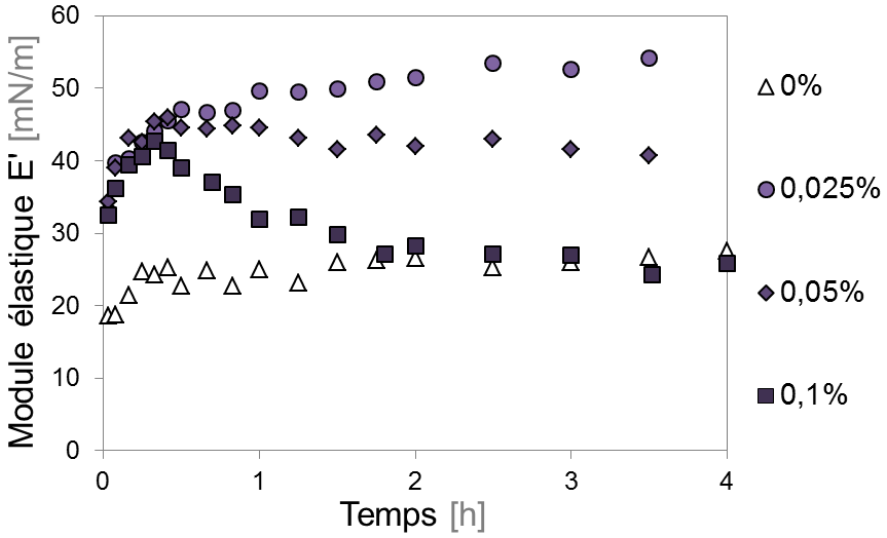


Figure B.4 — Evolution cinétique du module élastique du système au cours du temps. La goutte est constituée d'une solution de carbomer à 0,005 % w/w dans l'eau. Chaque courbe correspond à une mesure pour une concentration donnée en amodiméthicone dans l'ININ. Le gradient de couleur (du plus clair au plus foncé) représente l'augmentation de la concentration. Le système sans amodiméthicone est représenté par les triangles blancs.

Enfin, dans la Figure B.5 nous considérons les concentrations les plus élevées : 0,25 ; 0,5 ; 1 ; 2,5 % w/w. A nouveau le cas de l'ININ sans amodiméthicone est indiqué en repère.

A ces concentrations, les valeurs des modules ont tendance à diminuer au cours du temps. Après environ 30 minutes, les valeurs du module élastique sont systématiquement inférieures à celles obtenues dans le cas de l'ININ sans amodiméthicone. Le module élastique diminue également lorsque la concentration en amodiméthicone augmente.

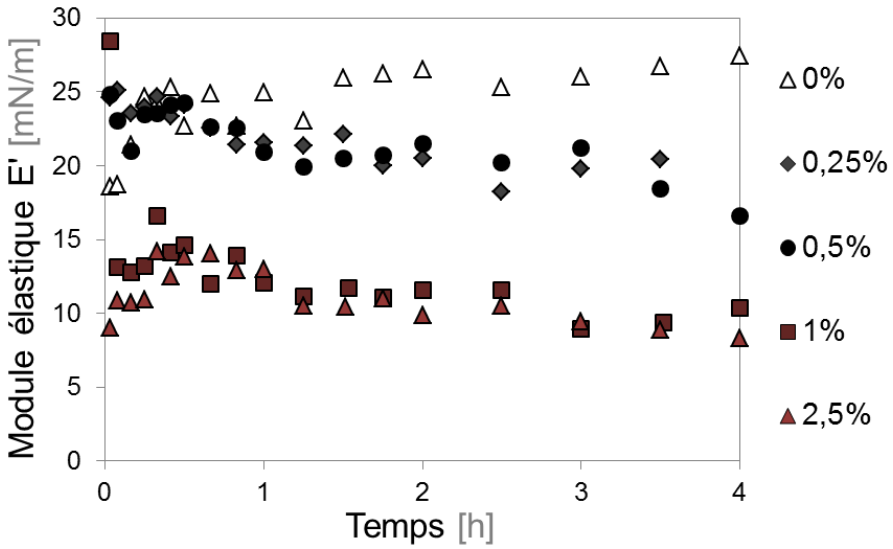


Figure B.5 — Evolution cinétique du module élastique du système au cours du temps. La goutte est constituée d'une solution de carbomer à 0,005 % w/w dans l'eau. Chaque courbe correspond à une mesure pour une concentration donnée en amodiméthicone dans l'ININ. Le système sans amodiméthicone est représenté par les triangles blancs.

L'interprétation des résultats après 21 heures de stabilisation est discutée dans la partie 2.6.2.4. Lorsque la concentration en amodiméthicone dans l'ININ augmente, la conformation des chaînes

adsorbées à l'interface est différente (Figure 2.32). En ce qui concerne l'évolution cinétique de E', deux situations peuvent être distingués : l'augmentation de la valeur du module dans le temps correspond à un régime limité par la diffusion des molécules vers l'interface eau-huile ; la faible diminution dans le temps observée dans certains cas est attribuée à des réorganisations des chaînes. Nous proposons une explication à ce second régime. Les chaînes s'adsorbent initialement jusqu'à saturer l'interface ; ensuite, au fur et à mesure que davantage de molécules atteignent l'interface, il y a une compétition entre les molécules d'amodiméthicone. Celles déjà présentes peuvent partiellement se désorber alors que d'autres molécules prennent la place des sites libérés : le nombre total de molécules à l'interface augmente. Ainsi, la probabilité pour que les molécules d'amodiméthicone interagissent avec plusieurs molécules de carbomer diminue et la cohésion de la membrane diminue.

B.4. Evolution du module élastique en fonction de la fréquence

Nous considérons pour chaque système l'effet de la variation de la fréquence des oscillations sinusoïdales sur la valeur du module élastique E'.

Pour l'ensemble des concentrations en amodiméthicone dans l'ININ considérées, la composante élastique est prépondérante par rapport à la composante visqueuse. Nous présentons seulement les résultats concernant la valeur de E'. Par ailleurs la tendance est la même quelle que soit la concentration en amodiméthicone dans l'ININ, c'est pourquoi nous ne représentons pas l'ensemble des données. Ainsi, les résultats présentés dans la Figure B.6 correspondent à l'évolution de E' en fonction de la fréquence des oscillations sinusoïdales pour des concentrations de 0,025 et 0,5 % w/w d'amodiméthicone dans l'ININ. L'écart entre les valeurs obtenues pour ces deux concentrations correspond à l'écart observé lors du suivi cinétique.

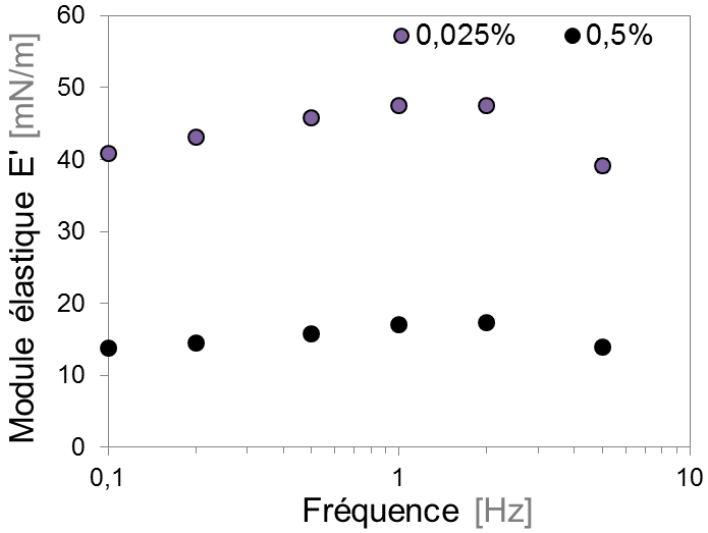


Figure B.6 — Evolution du module élastique en fonction de la fréquence des oscillations sinusoïdales d'une goutte âgée d'environ 21 heures. La phase qui constitue la goutte est une solution de carbomer dans l'eau à 0,005 % w/w. Résultats pour différentes concentrations en amodiméthicone dans l'ININ.

Il apparaît que la valeur maximale du module élastique est atteinte pour une fréquence de 1 Hz. Pour les fréquences inférieures à 1 Hz, lorsque la fréquence diminue, la valeur du module élastique diminue également. Les valeurs obtenues à 1 Hz et 2 Hz sont très proches, puis il semble que la valeur du module diminue à nouveau lorsque la fréquence augmente.

Ces résultats révèlent que la valeur du module élastique dépend de la fréquence des oscillations appliquées. Lorsque la fréquence diminue, c'est-à-dire lorsque la période des oscillations augmente, les chaînes des polymères à l'interface sont sollicitées sur des temps plus longs. Ainsi, nous supposons qu'elles ont alors davantage de temps pour se réarranger à l'interface et au sein des complexes.

ANNEXE C – Compression de l'émulsion millimétrique dans une colonne de gravité : analyse par lecture de la densité optique

Nous considérons une colonne d'émulsion à l'équilibre mais dont la phase continue est colorée. La présence de colorant permet de révéler le gradient de fraction volumique le long de la colonne. En effet, plus l'émulsion est comprimée et concentrée, et plus la quantité de phase continue diminue. Lorsque la fraction volumique en gouttes augmente, la coloration de l'échantillon sera en théorie moins intense. L'évolution de cette coloration, directement liée à la fraction volumique en gouttes, peut être déterminée à l'aide d'un système de mesure de la densité optique (**DO**) de l'échantillon.

La densité optique d'un échantillon, également nommée « absorbance » ou parfois « extinction », est définie comme le logarithme du ratio entre les intensités lumineuses incidente et transmise à travers l'échantillon [IUPAC, 1997]. Elle permet donc de quantifier la capacité d'un échantillon à absorber la lumière qui le traverse. Avec I_0 l'intensité lumineuse incidente et I l'intensité lumineuse transmise, la densité optique a pour expression :

$$\mathrm{DO} = -\log_{10}\left(\frac{\mathrm{I}}{\mathrm{I}_0}\right)$$

Le rapport I/I_0 est également défini comme la transmittance de l'échantillon, ou facteur de transmission.

Dans le cas d'une émulsion dont la phase continue est colorée à l'aide d'un composé qui absorbe la lumière, I augmente lorsque Φ augmente : les gouttes ne sont pas colorées et elles sont transparentes. Ainsi, lorsque leur fraction volumique augmente, davantage de lumière est transmise à travers l'échantillon et la densité optique diminue. L'évolution de la DO est donc *a priori* directement corrélée avec l'évolution de la fraction volumique en gouttes.

Afin de mesurer cette évolution de la DO le long d'une colonne d'émulsion, il est nécessaire de mettre en place un dispositif optique permettant d'éclairer l'échantillon et de mesurer l'intensité lumineuse transmise. Dans le cas d'une colonne échantillon de plusieurs dizaines de centimètres de hauteur, il n'est pas possible d'éclairer en même temps l'ensemble de la colonne de manière homogène, ni de mesurer l'intensité transmise sur l'ensemble de la hauteur. Il est nécessaire d'utiliser un dispositif optique permettant l'éclairage d'une épaisseur contrôlée de l'échantillon. De plus, les parois de la colonne contenant l'émulsion doivent être planes afin de permettre l'éclairage homogène de l'ensemble de la couche d'échantillon (l'utilisation d'une burette cylindrique n'est donc plus possible). Par ailleurs, soit la colonne échantillon soit le système optique de mesure doit être mobile. Nous présentons le dispositif mis en place et les résultats obtenus.

C.1. Protocole expérimental

Les NB utilisées sont fabriquées dans les conditions décrites dans le Tableau 3.1 et rincées avec de l'eau ultra-pure (MilliQ). Elles sont ensuite laissées à décanter dans un flacon puis un maximum de

phase continue est aspiré afin d'obtenir une émulsion très concentrée. Les gouttes sont alors placées dans un grand volume de solution colorée en noir.

Il s'agit d'un mélange constitué de nanotubes de carbone (Arkema MultiWall NanoTubes de 10 à 15 nm de diamètre et de 1 à 10 µm de long) dispersés dans l'eau et stabilisés par un tensioactif non ionique, le Brij 78 (polyoxyéthylène 20 stearyl ether, Sigma). Une solution initiale est préparée, pour laquelle les concentrations en nanotubes de carbone et en Brij 78 dans l'eau est de 1 % w/w. Elle est homogénéisée par ultra-sons pendant plusieurs heures puis centrifugée et seul le surnageant est conservé. Dans ces proportions, les molécules de Brij 78 recouvrent la totalité de la surface des nanotubes qui sont dispersés de manière homogène en solution (pas d'agrégats). Par la suite, nous utilisons une solution à 0,02 % w/w dans l'eau : l'opacité du mélange est suffisante et les nanotubes de carbone n'interagissent pas avec les NB (des essais préalables ont montré que les NB étaient stables en présence de ce mélange, il n'y a pas de séparation de phase de l'émulsion).

L'émulsion de phase continue colorée est placée dans une colonne en verre de section carrée (VitroCom borosilicate square tubing S114, de section interne 14x14 mm² et de hauteur 60 cm) au bas de laquelle un robinet en verre a été connecté. Les parois internes de la colonne ont préalablement subi un traitement hydrophobe : activation par un mélange Piranha (acide sulfurique à 98 % et eau oxygénée à 30 % en proportions 4 pour 1) puis hydrophobisation à l'aide du produit Aquapel (PPG Industries). 4 mL de mélange de même composition que l'intérieur des gouttes (0,375 % w/w d'amodiméthicone dans l'ININ) sont placés au-dessus de l'émulsion de NB en haut de la colonne. Cela permet de limiter l'évaporation de la phase continue. La mesure de la DO à travers cette épaisseur de phase organique pure permettra également de déterminer la valeur de l'intensité transmise pour $\Phi = 1$.

Pour la lecture de la DO le long de la colonne, nous avons mis en place un système comprenant une diode laser pour l'illumination de l'échantillon (Thorlabs CPS 196, de longueur d'onde 635 nm) et une photodiode pour détecter l'intensité lumineuse transmise (Thorlabs SM1PD1A). Les deux éléments sont alignés à l'aide d'une cage optique qui peut être déplacée verticalement le long de la colonne contenant l'émulsion échantillon à l'aide d'un rail. Le déplacement de la cage optique est réalisé manuellement mais le pas de hauteur peut être mesuré à l'aide d'un réglet métallique fixé sur le rail. Nous avons choisi d'utiliser un pas de 0,50 ± 0,05 cm. Les distances entre le laser et la colonne d'une part, et entre la colonne et la photodiode d'autre part sont fixes. Le faisceau laser arrive perpendiculairement à la paroi de la colonne contenant l'échantillon. Ce faisceau est rectangulaire et mesure environ 1 cm de large et 3 mm de haut. La cage optique est recouverte de papier noir mat afin de limiter au maximum l'erreur sur la mesure due à l'éclairage ambiant. La photodiode convertit directement l'intensité lumineuse transmise en intensité électrique. Celle-ci est ensuite déterminée à l'aide d'un multimètre (Agilent 34410A). Un cliché du montage est présenté dans la Figure C.1.

Une fois le système mis en place, il est possible de mesurer l'évolution de la DO en fonction de la hauteur au cours du temps. Cela nous renseigne sur la cinétique d'établissement de l'équilibre au sein de l'émulsion concentrée. Il est également possible de mesurer l'évolution de la hauteur totale de la colonne d'émulsion au cours du temps. Lorsque cette hauteur n'évolue plus, cela signifie que les gouttes sont comprimées au maximum et que le système est à l'équilibre. Nous avons constaté qu'il est nécessaire de laisser le système s'équilibrer pendant environ 6 semaines. Les résultats présentés sont ceux mesurés 8 semaines après la date de mise en place de la colonne.

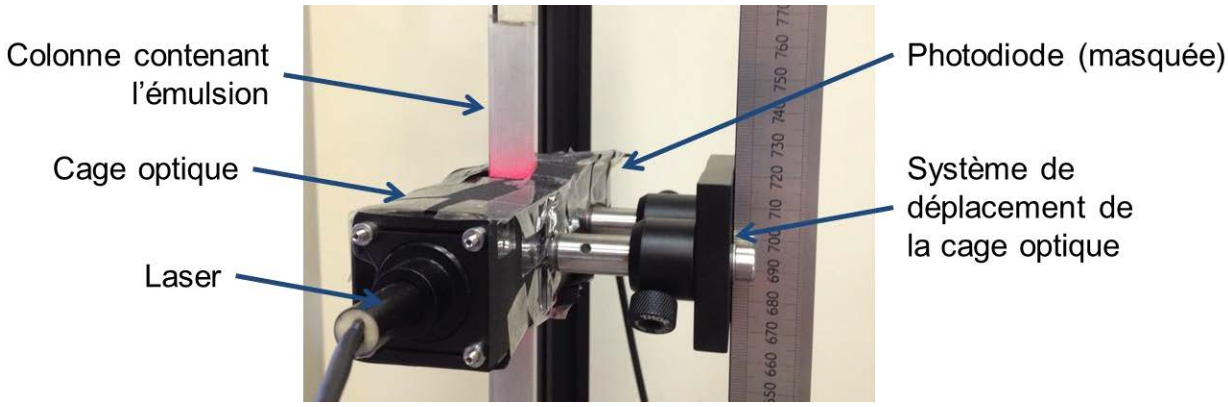


Figure C.1 — Cliché du dispositif permettant de mesurer la DO de l'échantillon le long de la colonne d'émulsion.

Par ailleurs, il est apparu que la valeur de l'intensité transmise au niveau du haut de la colonne (là où les NB sont les plus comprimées et donc là où Φ est la plus élevée) est très différente de celle mesurée à travers l'épaisseur de phase organique pure (l'écart est d'un facteur de plus de 200). Cet écart est également constaté en observant l'aspect macroscopique du haut de la colonne d'émulsion (visible sur la Figure C.1) : l'émulsion concentrée apparaît opaque par diffusion de la lumière. Même si la fraction volumique augmente avec la hauteur, l'émulsion n'apparaît pas de plus en plus transparente comme il serait attendu si le signal était uniquement dû à l'extinction par le colorant dans la phase continue. L'effet constaté ici est dû à la présence de la membrane à l'interface des NB. La concentration des gouttes en raison de la pression hydrostatique liée à la gravité conduit à leur déformation et à leur « facettage ». La lumière qui arrive sur l'échantillon va donc traverser de nombreuses couches de membrane à travers l'épaisseur de la colonne et être déviée (les indices de réfraction des phases sont différents). Cet effet augmente lorsque la déformation des gouttes (en raison de leur compression par la gravité) augmente, et l'intensité de lumière transmise diminue.

L'évolution de l'intensité lumineuse, autrement dit l'évolution de la DO en fonction de la hauteur pour cet échantillon, reflète donc deux contributions liées, car toutes deux issues de la concentration des NB. Afin de déterminer la fraction volumique, il est nécessaire de décomposer l'expression de la DO de l'émulsion colorée. Nous notons $DO_{NB}{}^{C}(\Phi)$ la valeur de la densité optique de la colonne avec les NB dans la phase continue colorée, $DO_{NB}(\Phi)$ celle des NB dans l'eau (sans colorant), et $DO_{C}(\Phi)$ celle due à la présence seule de la phase continue colorée.

$$DO_{NB}{}^{C}(\Phi) = DO_{NB}(\Phi) + \mathbf{DO_C(\Phi)} \quad \text{avec} \quad \mathbf{DO_C(\Phi)} = (1-\Phi)\, DO_C(\Phi = 0)$$

$$\text{soit} \quad \Phi = 1 - \frac{DO_{NB}{}^{C}(\Phi) - DO_{NB}(\Phi)}{DO_C(\Phi = 0)}$$

La valeur de $DO_{C}(\Phi = 0)$ est directement mesurée avec le dispositif, à travers la phase continue sans NB en-dessous de la colonne d'émulsion.

Il est donc possible de calculer $\Pi(\Phi)$, à condition de connaître l'évolution de la DO de l'émulsion de NB en l'absence de colorant dans la phase continue. Pour ce faire, nous avons réalisé le même protocole expérimental en parallèle pour une colonne d'émulsion de NB dans de l'eau ultra-pure et de hauteur similaire. Nous supposons que l'état de compression des NB le long de cette colonne est identique à celui obtenu avec l'émulsion dont la phase continue est colorée.

Afin de déterminer $\Pi(\Phi)$, la valeur de $\Phi_{moyen}(0 \rightarrow h)$ est obtenue directement en calculant la moyenne de l'ensemble des valeurs Φ déterminées pour les hauteurs inférieures à h (les valeurs des volumes des phases respectives ne sont pas accessibles ici).

C.2. Observations

Nous représentons dans la Figure C.2 l'évolution de la DO en fonction de la hauteur le long de la colonne d'émulsion, pour les deux colonnes échantillons considérées (avec et sans coloration de la phase continue) :

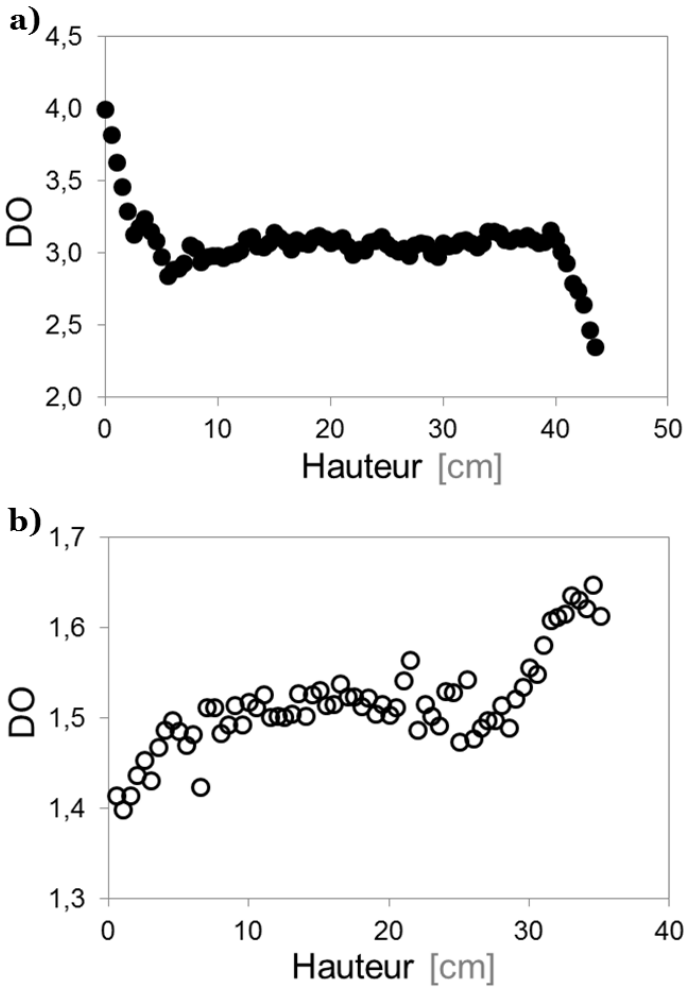


Figure C.2 — Evolution de la DO en fonction de la hauteur pour les deux colonnes échantillons, après 8 semaines de stabilisation.
a) NB dans une phase continue colorée en noir ;
b) NB dans de l'eau ultra-pure (sans colorant).

Si nous considérons tout d'abord l'évolution de la DO pour l'émulsion avec le colorant dans la phase continue (Figure C.2-a), il apparaît que la valeur de l'intensité transmise n'évolue pas de manière monotone avec la hauteur. Sur les 5 premiers centimètres de la colonne d'émulsion échantillon, la DO diminue jusqu'à atteindre une valeur plateau d'environ 3. Elle reste à cette valeur

jusqu'à une hauteur d'environ 40 cm, la fraction volumique n'évolue *a priori* pas non plus. La DO diminue à nouveau en haut de la colonne, correspondant à une compression supplémentaire des NB. De manière globale, la DO diminue lorsque la hauteur augmente, ce qui indique que l'échantillon laisse davantage passer la lumière incidente lorsque l'émulsion est comprimée et concentrée.

Nous considérons à présent l'évolution de la DO selon la hauteur de l'émulsion de NB sans colorant dans la phase continue (Figure C.2-b), le profil de la courbe est similaire mais inversé : la DO augmente lorsque la hauteur augmente. Cela signifie que lorsque les gouttes sont davantage comprimées et concentrées, elles laissent moins passer la lumière incidente, ce qui confirme les effets précédemment décrits. En effet, nous mettons ici en évidence de manière isolée l'effet des membranes elles-mêmes.

De manière globale, l'évolution de la DO en fonction de la hauteur présente trois régimes distincts, ce qui ressemble fortement à celle observée dans l'expérience précédente (Figure 4.5) : la compression augmente initialement ; ensuite le signal n'évolue plus sur une importante épaisseur de la colonne ; enfin la compression semble augmenter à nouveau en haut de colonne. Cela confirme que les différents régimes observés sont caractéristiques de la nature de l'émulsion. Il n'y a pas de microgels de carbomer en excès dans la phase continue, donc ceux adsorbés à l'interface (engagés dans la formation de la membrane des NB) limitent l'approche des gouttes comme précédemment supposé. Le dernier régime que nous avons attribué à l'évaporation des molécules d'eau est également présent ici, ce qui suggère que le solvant diffuse à travers l'émulsion comprimée mais également à travers la couche de phase organique (il doit exister une faible solubilité de l'eau dans l'ININ, il est également possible que les molécules d'eau soient solubilisées sous formes de micelles par l'amodiméthicone). De plus, le suivi cinétique de l'évolution de la DO en fonction de la hauteur indique que la hauteur totale de la colonne pour laquelle ce régime s'établit semble augmenter dans le temps. Autrement dit, le front de cette concentration finale se déplace vers des pressions plus faibles au cours du temps. Au fur et à mesure que les molécules d'eau s'évaporent, la distance à parcourir par les molécules d'eau à travers l'épaisseur d'émulsion comprimée (qui tend à s'organiser en une mousse biliquide) pour atteindre la couche de phase organique (et ensuite la surface) augmente.

A partir de ces mesures de DO, nous calculons les valeurs de $\Phi(h)$ selon la hauteur de la colonne d'émulsion et nous représentons dans la Figure C.3 les résultats correspondant aux 20 premiers centimètres (bien avant que la valeur de $DO_{NB}(\Phi)$ ne diverge).

Il apparaît un important décalage entre les valeurs calculées ici et celles obtenues précédemment avec la méthode de prélèvements d'échantillons (Figure 4.5). En effet, la valeur de Φ à laquelle le système se stabilisait était comprise entre 0,85 et 0,90 ; ici elle se situe entre 0,60 et 0,64.

Nous attribuons les écarts obtenus au fait qu'il existe également des biais expérimentaux dans la détermination de $\Pi(\Phi)$ avec ce dispositif expérimental. Nous supposons que le colorant (nanotubes de carbone stabilisés par un tensioactif non ionique) s'adsorbe à la surface des NB. Ce phénomène n'est pas observable à l'échelle de gouttes uniques. En effet, des NB qui ont longtemps été au contact de la phase continue colorée ont été redispersées dans l'eau puis observées au microscope : la membrane n'apparaît pas plus sombre. Cependant, en raison de l'épaisseur de la colonne échantillon et de la compression des NB, le faisceau de lumière passe au travers d'un grand nombre de NB (plus de 20).

Autrement dit, le ratio surface (des gouttes, soit les membranes) sur volume (de phase continue) est grand. La valeur de $DO_{NB}^{C}(\Phi)$ inclut également une composante liée à la coloration de la membrane elle-même, qui n'est pas prise en compte par la mesure de $DO_{NB}(\Phi)$.Cela induit alors une sous-estimation de Φ.

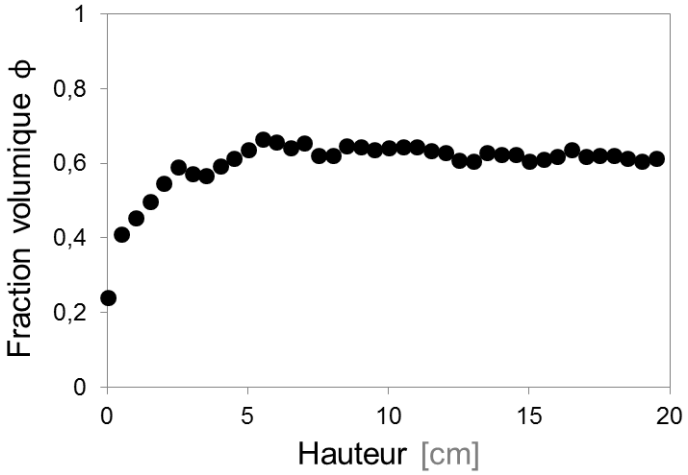


Figure C.3 — Evolution de la fraction volumique en fonction de la hauteur pour une émulsion millimétrique de NB, déterminée à partir des mesures de DO, après 8 semaines de stabilisation.

Ainsi, il n'est pas possible de calculer $\Pi(\Phi)$ et de déterminer l'équation d'état ou d'estimer la valeur du module élastique de surface avec cette méthode.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

ANNA S. L., BONTOUX N. and STONE H. A. **2003**. Formation of dispersions using "flow-focusing" in microchannels. *Applied Physics Letters*, 82(3), p. 364-366.

ARANBERRI I., BINKS B. P., CLINT J. H. *et al.* **2004**. Evaporation rates of water from concentrated oil-in-water emulsions. *Langmuir*, 20(6), p.2069-2074.

ARDITTY S., WHITBY C. P., BINKS B. P. *et al.*. **2003**. Some general features of limited coalescence in solid-stabilized emulsions. *The European Physical Journal E*, 11, p. 273-281.

ARDITTY S., SCHMITT V., LEQUEUX F. *et al.* **2005**. Interfacial properties in solid-stabilized emulsions. *The European Physical Journal B*, 44, p. 381-393.

ARDITTY S. **2004**. Propriétés des interfaces et stabilité des films (p. 110-158) **In** : *Fabrication, stabilité et propriétés rhéologiques des émulsions stabilisées par des particules colloïdales*. Th. Doct. : Physico-chimie de la matière condensée. Bordeaux : Université Bordeaux 1, soutenue le 28 septembre 2004, 210 p.

BAIGL D. **2003**. *Etude expérimentale de polyélectrolytes hydrophobes modèles*. Th. Doct. : Matière condensée : chimie et organisation. Paris : Université Paris VI, soutenue le 11 septembre 2003, 309 p.

BALAGADDE F. K., YOU L., HANSEN C. L. *et al.* **2005**. Long-term monitoring of bacteria undergoing programmed population control in a microchemostat. *Science*, 309, p. 137-140.

BARTHES-BIESEL D and RALLISON J. M. **1981**. The time-dependent deformation of a capsule freely suspended in a linear shear flow. *Journal of Fluid Mechanics*, 113, p. 251-267.

BECHER P. **2001**. *Emulsions: Theory and practice*. Third edition. New York: Oxford University Press, 513 p.

BERGER J., REIST M., MAYER J. M. *et al.* **2004**. Structure and interactions in chitosan hydrogels formed by complexation or aggregation for biomedical applications. *European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics*, 57, p. 35-52.

BERRYMAN J. G. **1983**. Random close packing of hard spheres and disks. *Physical Review A*, 27(2), p. 1053-1061.

BHAKTA A. and RUCKENSTEIN E. **1995**. Foams and concentrated emulsions: Dynamics and "phase" behavior. *Langmuir*, 11(12), p. 4642-4652.

BHATTACHARYYA A. and ARGILLIER J.-F. **2005**. Microencapsulation by complex coacervation: Effect of cationic surfactants. *Journal of Surface Science and Technology*, 21(3-4), p. 161-168.

BIBETTE J. **1991**. Depletion interactions and fractionated crystallization for polydisperse emulsion purification. *Journal of Colloid and Interface Science*, 147(2), p. 474-478.

BIBETTE J. **1992**. Stability of thin films in concentrated emulsions. *Langmuir*, 8(12), p. 3178-3182.

BIBETTE J., MORSE D. C., WITTEN T. *et al.* **1992**. Stability criteria for emulsions. *Physical Review Letters*, 69(16), p. 2439-2442.

BINKS B. P. **1998**. *Modern aspects of emulsion science*. Cambridge : The Royal Society of Chemistry, 430 p.

BINKS B. P. **2002**. Particles as surfactants - similarities and differences. *Current Opinion in Colloid and Interface Science*, 7, p. 21-41.

BINKS B. P. and LUMSDON S. O. **2000**. Influence of particle wettability on the type and stability of surfactant-free emulsions. *Langmuir*, 16(23), p. 8622-8631.

BINKS B. P. and LUMSDON S. O. **2001**. Pickering emulsions stabilized by monodisperse latex particles: Effects of particle size. *Langmuir*, 17(15), p; 4540-4547.

BONN D., KELLAY H., PROCHNOW M. *et al.* **1998**. Delayed fracture of an inhomogeneous soft solid. *Science*, 280, p. 265-267.

BONNET-GONNET C., BELLONI L. and CABANE B. **1994**. Osmotic pressure of latex dispersions. *Langmuir*, 10(11), p. 4012-4021.

BORREGA R., CLOITRE M., BETREMIEUX I. *et al.* **1999**. Concentration dependence of the low-shear viscosity of polyelectrolyte micro-networks : From hard spheres to soft microgels. *Europhysics Letters*, 47(6), p. 729-735.

BREMOND N., THIAM A. R. and BIBETTE J. **2008**. Decompressing emulsion droplets favors coalescence. *Physical Review Letters*, 100, p. 024501-1 024501-4.

BREMOND N., DOMEJEAN H. and BIBETTE J. **2011**. Propagation of drop coalescence in a two-dimensional emulsion: A route towards phase inversion. *Physical Review Letters*, 106, p. 214502-1 - 214501-4.

BREMOND N. and BIBETTE J. **2012**. Exploring emulsion science with microfluidics. *Soft Matter*, 8, p. 10549-10559.

BUNGENBERG DE JONG H. G. and KRUYT H. R. **1929**. Coacervation (Partial miscibility on colloid systems) (Preliminary communication). *Proceedings of the Koninklijke Akademie van Wetenschappen te Amsterdam*, 32, p. 849-856.

BURGESS D. J. **1990**. Practical analysis of complex coacervate systems. *Journal of Colloid and Interface Science*, 140(1), p. 227-238.

BUZZA D. M. A. and CATES M. E. **1993**. Osmotic pressure of dense emulsion systems: the role of double-layer forces. *Langmuir*, 9(9), p. 2264-2269.

CABANE B. et HENON S. **2007**. *Liquides : Solutions, dispersions, émulsions, gels*. Nouvelle édition. Paris : Belin, 464 p.

CABRAL J. T. and HUDSON S. D. **2006**. Microfluidic approach for rapid multicomponent interfacial tensiometry. *Lab on a Chip*, 6, p. 427-436.

CARVAJAL D., LAPRADE E. J., HENDERSON K. J. *et al.* **2011**. Mechanics of pendant drops and axisymmetric membranes. *Soft Matter*, 7, p. 10508-10519.

CERDA E. and MAHADEVAN L. **2003**. Geometry and physics of wrinkling. *Physical Review Letters*, 90(7), p. 074302-1 - 074302-4.

CHAMPETIER G. et MONNERIE L. **1969**. *Introduction à la chimie macromoléculaire*. Paris : Masson et Cie éditeurs, 737 p.

CHENG N.-S. **2008**. Formula for viscosity of glycerol-water mixture. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 47, p. 3285-3288.

CHRISTOPHER G. F. and ANNA S. L. **2007**. Microfluidic methods for generating continuous droplet streams. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 40, p. R319-R336.

CHU L.-Y., UTADA A. S., SHAH R. K. *et al.* **2007**. Controllable monodisperse multiple emulsions. *Angewandte Chemie International Edition*, 46, 8970-8974.

CHU T. X., SALSAC A.-V., LECLERC E. *et al.* **2011**. Comparison between measurements of elasticity and free amino group content of ovalbumin microcapsules membranes: Discrimination of the cross-linking degree. *Journal of Colloid and Interface Science*, 355, p. 81-88.

CHU T. X., SALSAC A.-V., BARTHES-BIESEL D. *et al.* **2013**. Fabrication and in situ characterization of microcapsules in a microfluidic system. *Microfluid Nanofluid*, 14, p. 309-317.

CLANET C. and LASHERAS J. C. **1999**. Transition from dripping to jetting. *Journal of Fluid Mechanics*, 383, p. 307-326.

CLARK D. J. and KIMURA T. **1990**. Electrostatic mechanism of chromatin folding. *Journal of Molecular Biology*, 211(4), p. 883-896.

COOPER C. L., DUBIN P. L., KAYITMAZER A. B. *et al.* **2005**. Polyelectrolyte-protein complexes. *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, 10, p. 52-78.

COUPIER G., FARUTIN A., MINETTI C. *et al.* **2012**. Shape diagram of vesicles in Poiseuille flow. *Physical Review Letters*, 108, p. 178106-1 - 178106-5.

COX R. G. and MASON S. G. **1971**. Suspended particles in fluid flow through tubes. *Annual Review of Fluid Mechanics*, 3, p. 291-316.

CRAMER C., FISCHER P. and WINDHAB E. J. **2004**. Drop formation in a co-flowing ambient fluid. *Chemical Engineering Science*, 59, p. 3045-3058.

DARDELLE G. and ERNI P. **2014**. Three-phase interactions and interfacial transport phenomena in coacervate/oil/water systems. *Advances in Colloid and Interface Science*, 206, p. 79-91.

DAUTZENBERG H. and ROTHER G. **2004**. Response of polyelectrolyte complexes to subsequent addition of sodium chloride: time-dependent static light scattering studies. *Macromolecular Chemistry and Physics*, 205, p. 114-121.

DE GENNES P.-G., BROCHARD-WYATT F. et QUERE D. **2002**. *Gouttes, bulles, perles et ondes*. Paris : Belin, 255 p.

DE KRUIF C. G., WEINBRECK F. and DE VRIES R. **2004**. Complex coacervation of proteins and anionic polysaccharides. *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, 9, p. 340-349.

DECHER G. **1997**. Fuzzy nanoassemblies: Toward layered polymeric multicomposites. *Science*, 277, p. 1232-1237.

DESTRIBATS M. **2010**. Emulsions stabilisées par des particules déformables thermosensibles (p. 135-234). **In :** *Emulsions stabilisées par des particules colloïdales stimulables : propriétés fondamentales et matériaux originaux*. Th. Doct. : Chimie-Physique. Bordeaux : Université Bordeaux 1, soutenue le 21 décembre 2010, 291 p.

DESTRIBATS M., LAPEYRE V., WOLFS M. *et al.* **2011**. Soft microgels as Pickering emulsion stabilisers: role of particle deformability. *Soft Matter*, 7, p. 7689-7698.

EASTOE J. and DALTON J. S. **2000**. Dynamic surface tension and adsorption mechanisms of surfactants at the air-water interface. *Advances in Colloid and Interface Science*, 85, p. 103-144.

ERK K. A., MARTIN J. D., SCHWALBE J. T. *et al.* **2012**. Shear and dilatational interfacial rheology of surfactant-stabilized droplets. *Journal of Colloid and Interface Science*, 377, p.442-449.

ESPERT A., OMARJEE P., BIBETTE J. *et al.* **1998**. Forces between liquid interfaces in the presence of polymer: Concentration, solvent and mass effects. *Macromolecules*, 31(20), p. 7023-7029.

FENG H., SPRAKEL J., ERSHOV D. *et al.* **2013**. Two modes of phase inversion in a drying emulsion. *Soft Matter*, 9, p.2810-2815.

FERNANDEZ-NIEVES A., VITELLI V., UTADA A. S. *et al.* **2007**. Novel defect structures in nematic liquid crystal shells. *Physical Review Letters*, 99, p. 157801-1 - 157801-4.

FU Z. and SANTORE M. M. **1998**. Kinetics of competitive adosprtion of PEO chains with different molecular weights. *Macromolecules*, 31(20), p. 7014-7022.

FUJII S., READ E. S., BINKS B. P. *et al.* **2005**. Stimulus-responsive emulsifiers based on nanocomposite microgel particles. *Advanced Materials*, 17(8), p. 1014-1018.

FUKUDA S., FUKUDA Y., HAYAKAWA T. *et al.* **2003**. The Super-Kamiokande detector. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A*, 501, p. 418-462.

FUOSS R. M. and SADEK H. **1949**. Mutual interaction of polyelectrolytes. *Science*, 110(2865), p. 552-554.

GANAN-CALVO A. M. **1998**. Generation of steady liquid microthreads and micro-sized monodisperse sprays in gas streams. *Physical Review Letters*, 80(2), p. 285-288.

GARSTECKI P., FUERSTMAN M. J., STONE H. A. *et al.* **2006**. Formation of droplets and bubbles in a microfluidic T-junction - scaling and mechanism of break-up. *Lab on a Chip*, 6, p. 437-466.

GEISEL K., ISA L. and RICHTERING W. **2014**. The compressibility of pH-sensitive microgels at the oil-water interface: higher charge leads to less repulsion. *Angewandte Chemie*, 126, p. 5005-5009.

GUTOWSKI I. A., LEE D., DE BRUYN J. R. *et al.* **2012**. Scaling and mesostructure of carbopol dispersions. *Rheologica Acta*, 51, p. 441-450.

GUZEY D., McCLEMENTS D.J. **2006**. Formation, stability and properties of multilayer emulsions for application in the food industry. *Advances in Colloid and Interface Science*, 128-130, p. 227-248.

HAHN A. U. and MITTAL K. L. **1979**. Mechanism of demulsification of oil-in-water emulsion in the centrifuge. *Colloid & Polymer Science*, 257(9), p. 959-967.

HAYWARD R. C., UTADA A. S., DAN N. *et al.* **2006**. Dewetting instability during the formation of polymersomes from block-copolymer-stabilized double emulsions. *Langmuir*, 22(10), p. 4457-4461.

HIRST L. S. **2013**. *Fundamentals of soft matter science*. Boca Raton: CRC Press Taylor & Francis Group, 226 p.

HOHLER R., YIP CHEUNG SANG Y., LORENCEAU E. *et al.* **2008**. Osmotic pressure and structures of monodisperse ordered foam. *Langmuir*, 24(2), p. 418-425.

HU X.-Q., SALSAC A.-V. and BARTHES-BIESEL D. **2012**. Flow of a spherical capsule in a pore with circular or square cross-section. *Journal of Fluid Mechanics*, 705, p. 176-194.

HUDSON S. D., CABRAL J. T., GOODRUM W. J. Jr. *et al.* **2005**. Microfluidic interfacial tensiometry. *Applied Physics Letters*, 87, 081905-1 - 081905-3.

ISLAM M. T., RODRIGUEZ-HORNEDO N., CIOTTI S. *et al.* **2004**. Rheological characterization of topical carbomer gels neutralized to different pH. *Pharmaceutical Research*, 21(7), p. 1192-1199.

ISMAGILOV R. F., STROOCK A. D., KENIS P. J. A. *et al.* **2000**. Experimental and theoretical scaling laws for transverse diffusive broadening in two-phase laminar flows in microchannels. *Applied Physics Letters*, 76(17), p. 2376-2378.

IUPAC. **1997**. *Compendium of Chemical Terminology*. 2nd edition (the "Gold Book"). Compiled by McNAUGHT A. D. and WILKINSON A. Oxford: Blackwell Scientific Publications. XML on-line corrected version: http://goldbook.iupac.org (2006-) created by NIC M., JIRAT J and KOSATA B.; updates compiled by JENKINS A. ISBN 0-9678550-9-8. doi:10.1351/goldbook.

IVANOV . B., DANOV K. D., ANANTHAPADMANABHAN P. *et al.* **2005**. Interfacial rheology of adsorbed layers with surface reaction: On the origin of the dilatational surface viscosity. *Advances in Colloid and Interface Science*, 114-115, p. 61-92.

JOSCELYNE S. M. and TRAGARDH G. **2000**. Membrane emulsification - a literature review. *Journal of Membrane Science*, 169, p. 107-117.

JOURDAIN L., LESER M. E., SCHMITT C. *et al.* **2008**. Stability of emulsions containing sodium caseinate and dextran sulfate: Relationship to complexation in solution. *Food Hydrocolloids*, 22(4) p. 647-658.

KABALNOV A. S., PERTZOV A. V. and SHCHUKIN E. D. **1987**. Ostwald ripening in two-component disperse phase systems: Application to emulsion stability. *Colloids and Surfaces*, 24, p. 19-32.

KAUFMAN G., BOLTYANSKIY R., NEJATI S. *et al.* **2014**. Single-step microfluidic fabrication of soft monodisperse polyelectrolyte microcapsules by interfacial complexation. *Lab on a Chip*, 14, p. 3494-3497.

KATAOKA T. and UEDA S. **1966**. Viscosity-molecular weith relationship for polydimethylsiloxane. *Journal of Polymer Science Part B - Polymer Letters*, 4, p. 317-322.

KAWAKATSU T., KIKUCHI Y. and NAKAJIMA M. **1997**. Regular-sized cell creation in microchannel emulsification by visual microprocessing method. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 74(3), p. 317-321.

KIZILAY E., KAYITMAZER A. B. and DUBIN P. L. **2011**. Complexation and coacervation of polyelectrolytes with oppositely charged colloids. *Advances in Colloid and Interface Science*, 167, p. 24-37.

KNIGHT J. **2002**. Microfluidics: Honey, I shrunk the lab. *Nature*, 418, p. 474-475.

KREBS T., ERSHOV D., SCHROEN C. G. P. H. *et al.* **2013**. Coalescence and compression in centrifuged emulsions studied with *in situ* optical microscopy. *Soft Matter*, 9, p. 4026-4035.

KOZLOVSKAYA V., OK S., SOUSA A. *et al.* **2003**. Hydrogen-bonded polymer capsules formed by layer-by-layer self-assembly. *Macromolecules*, 36, p. 8590-8592.

LACASSE M.-D., GREST G. S. and LEVINE D. **1996** (a). Deformation of small compressed droplets. *Physical Review E*, 54(5), p. 5436-5446.

LACASSE M.-D., GREST G. S., LEVINE D. *et al.* **1996** (b). Model for the elasticity of compressed emulsions. *Physical Review Letters*, 76(18), p. 3448-3451.

LANGEVIN D. and MONROY F. **2010**. Interfacial rheology of polyelectrolytes and polymer monolayers at the air-water interface. *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, 15, p. 283-293.

LANGEVIN D. **2014**. Rheology of adsorbed surfactant monolayers at fluid surfaces. *Annual Review of Fluid Mechanics*, 46, p. 47-65.

LAZA-KNOERR A., HUANG N., GROSSIORD J.-L. *et al.* **2011**. Interfacial rheology as a tool to study the potential of cyclodextrin polymers to stabilize oil-water interfaces. *Journal of Inclusion Phenomena and Macrocyclic Chemistry*, 69, p. 475-479.

LE TIRILLY S., TREGOUET C., BONE S. *et al.* **2015**. Interplay of hydrogen bonding and hydrophobic interactions to control the mechanical properties of polymer multilayers at the oil-water interface. *ACS MacroLetters*, 4(1), p. 25-29.

LEAL-CALDERON F., SCHMITT V. and BIBETTE J. **2007**. *Emulsion science: Basic principles*. Second edition. New York: Springer, 227 p.

LECLERCQ S., HARLANDER K. R. and REINECCIUS G. A. **2009**. Formation and characterization of microcapsules by complex coacervation with liquid or solid aroma cores. *Flavour and Fragrance Journal*, 24, p. 17-24.

LEFEBVRE Y., LECLERC E., BARTHES-BIESEL D. *et al.* **2008**. Flow of artificial microcapsules in microfluidic channels: A method for determining the elastic properties of the membrane. *Physics of Fluids*, 20, p. 123102-1 - 123102-10.

LEYRAT-MAURIN A. and BARTHES-BIESEL D. **1994**. Motion of a deformable capsule through a hyperbolic constriction. *Journal of Fluid Mechanics*, 279, p. 135-163.

LING J., BISHAI M., DIWAN M. *et al.* **2013**. Implosion chain reaction mitigation in underwater assemblies of photomultiplier tubes. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A*, 729, p. 491-499.

LORBER N., SARRAZIN F., GUILLOT P. *et al.* **2011**. Some recent advances in the design and the use of miniaturized droplet-based continuous process: Applications in chemistry and high-pressure microflows. *Lab on a Chip*, 11, p. 779-787.

LORENCEAU E., UTADA A. S., LINK D. R. *et al.* **2005**. Generation of polymerosomes from double-emulsions. *Langmuir*, 21(20), p. 9183-9186.

LUCASSEN J. and VAN DEN TEMPEL M. **1972**. Dynamic measurements of dilational properties of a liquid interface. *Chemical Engineering Science*, 27, p. 1283-1291.

MABILLE C., SCHMITT V., GORRIA P. *et al.* **2000**. Rheological and shearing conditions for the preparation of monodisperse emulsions. *Langmuir*, 16(2), p. 422-429.

MAESTRO A., DRENCKHAN W., RIO E. *et al.* **2013**. Liquid dispersions under gravity: volume fraction profile and osmotic pressure. *Soft Matter*, 9, p. 2531-2540.

MARTIN J. D., MARHEFKA J. N., MIGLER K. B. *et al.* **2011**. Interfacial rheology through microfluidics. *Advanced Materials*, 23, p.426-432.

MASON T. G., BIBETTE J. and WEITZ D. A. **1995**. Elasticity of compressed emulsions. *Physical Review Letters*, 75(10), p. 2051-2054.

MASON T. G., LACASSE M.-D., GREST G. S. *et al.* **1997**. Osmotic pressure and viscoelastic shear moduli of concentrated emulsions. *Physical Review E*, 56 (3), p. 3150-3166.

MAYYA K. S., BHATTACHARYYA A. and ARGILLIER J. F. **2003**. Micro-encapsulation by complex coacervation: Influence of surfactant. *Polymer International*, 52, p. 644-647.

McDONALD J. C., DUFFY D. C., ANDERSON J. R. *et al.* **2000**. Fabrication of microfluidic systems in poly(dimethylsiloxane). *Electrophoresis*, 21, p. 27-40.

MELCHELS F. P. W., FEIJEN J. and GRIJPMA D. W. **2010**. A review on stereolithography and its applications in biomedical engineering. *Biomaterials*, 31, p. 6121-6130.

MILLER R., FERRI J. K., JAVADI A. *et al.* **2010**. Rheology of interfacial layers. *Colloid and Polymer Science*, 288, p. 937-950.

MILLET F., NEDYALKOV M., RENARD B. *et al.* **1999**. Adsorption of hydrophobically modified poly(acrylic acid) sodium salt at the air/water interface by combined surface tension and X-ray reflectivity measurements. *Langmuir*, 15(6), p. 2112-2119.

MITTAL N., COHEN C., BIBETTE J. *et al.* **2014**. Dynamics of step-emulsification: from a single to a collection of emulsion droplet generators. *Physics of Fluids*, 26, p. 082109-1 - 082109-14.

MONDAIN-MONVAL O., ESPERT A., OMARJEE P. *et al.* **1998**. Polymer-induced repulsive forces: Exponential scaling. *Physical Review Letters*, 80(8), p.1778-1781.

MONTEILLET H., HAGEMANS F. and SPRAKEL J. **2013**. Charge-driven co-assembly of polyelectrolytes across oil-water interfaces. *Soft Matter*, 9, p. 11270-11275.

MONTEUX C., FULLER G. and BERGERON V. **2004** (a). Shear and dilatational surface rheology of oppositely charged polyelectrolyte/surfactant microgels adsorbed at the air-water interface. Influence on foam stability. *Journal of Physical Chemistry B*, 108(42), p. 16473-16482.

MONTEUX C., WILLIAMS C. E., MEUNIER J. *et al.* **2004** (b). Adsorption of oppositely-charged polyelectrolyte/surfactant complexes at the air/water interface: Formation of interfacial gels. *Langmuir*, 20(1), p. 57-63.

MORRISON I. D. and ROSS S. **2002**. *Colloidal dispersions: suspensions, emulsions and foams*. New York: John Wiley and Sons, Inc., 616 p.

MORSE D. C. and WITTEN T. A. **1993**. Droplet elasticity in weakly compressed emulsions. *Europhysics Letters*, 22(7), p. 549-555.

MULLER W. and DI MEGLIO J.-M. **1999**. Avalanches in draining foams. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 11(21), p. L209-L215.

NARSIMHAN G. **1992**. Maximum disjoining pressure in protein stabilized concentrated oil-in-water emulsions. *Colloids and Surfaces*, 62, p. 41-55.

NGAI T., AUWETER H. and BEHRENS S. H. **2006**. Environmental responsiveness of microgel particles and particle-stabilized emulsions. *Macromolecules*, 39(23), p. 8171-8177.

NISISAKO T. and TORII T. **2008**. Microfluidic large-scale integration on a chip for mass production of monodisperse droplets and particles. *Lab on a Chip*, 8, p. 287-293.

NORDE W. **2011**. *Colloids and interfaces in life sciences and bionanotechnology*. Second edition. Boca Raton: CRC Press Taylor & Francis Group, 477 p.

OGAWA S., DECKER E. A. and McCLEMENTS D. J. **2004**. Production and characterization of O/W emulsions containing droplets stabilized by lecithin-chitosan-pectin multilayered membranes. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 52, p. 3595-3600.

OMARJEE P., HOERNER P., RIESS G. *et al.* **2001**. Diblock copolymers adsorbed at a water-oil interface. *The European Physical Journal E*, 4, p. 45-50.

OSWALD P. **2005**. *Rhéophysique*. Paris : Belin, 603 p.

OU Z. and MUTHUKUMAR M. **2006**. Entropy and enthalpy of polyelectrolyte complexation: Langevin dynamics simulations. *The Journal of Chemical Physics*, 124, p. 154902-1 - 154902-11.

OVERBEEK J. T. G. and VOORN M. J. **1957**. Phase separation in polyelectrolyte solutions. Theory of complex coacervation. *Journal of Cellular and Comparative Physiology*, 49(S1), p. 7-26.

PARSEGIAN V. A., RAND R. P., FULLER N. L. *et al.* **1986**. Osmotic stress for the direct measurement of intermolecular forces. *Methods in Enzymology*, 127, p. 400-416.

PICKERING S. U. **1907**. Emulsions. *Journal of the Chemical Society*, 91, p. 2001-2021.

PINAUD F., GEISEL K., MASSE P. *et al.* **2014**. Adsorption of microgels at an oil-water interface: correlation between packing and 2D elasticity. *Soft Matter*, 10, p. 6963-6974.

PLATEAU J. **1873**. *Statique expérimentale et théorique des liquids soumis aux seules forces moléculaires. Tome premier*. Paris : Gauthier-Villars, 459 p.

POCIVAVSEK L., DELLSY R., KERN A. *et al.* **2008**. Stress and fold localization in thin elastic membranes. *Science*, 320(5878), p. 912-916.

PRIFTIS D. and TIRRELL M. **2012**. Phase behavior and complex coacervation of aqueous polypeptide solutions. *Soft Matter*, 8, p. 9396-9405.

PRIFTIS D., XIA X., MARGOSSIAN K. O. *et al.* **2014**. Ternary, tuneable polyelectrolyte complex fluids driven by complex coacervation. *Macromolecules*, 47, p. 3076-3085.

PRINCEN H. M. **1979**. Highly concentrated emulsions. I. Cylindrical systems. *Journal of Colloid and Interface Science*, 71(1), p. 55-66.

PRINCEN H. M., ARONSON M. P. and MOSER J. C. **1980**. Highly concentrated emulsions. II. Real systems. The effect of film thickness and contact angle on the volume fraction in creamed emulsions. *Journal of Colloid and Interface Science*, 75(1), p. 246-270.

PRINCEN H. M. **1986**. Osmotic pressure of foams and highly concentrated emulsions. 1. Theoretical considerations. *Langmuir*, 2(4), p. 519-524.

PRINCEN H. M and KISS A. D. **1987**. Osmotic pressure of foams and highly concentrated emulsions. 2. Determination from the variation in volume fraction with height in an equilibrated column. *Langmuir*, 3(1), p. 36-41.

PUJOL A. **2015**. *Elaboration et caractérisation d'émulsions millimétriques obtenues par microfluidique*. Th. Doct. : Physico-Chimie. Paris: Université Pierre et Marie Curie Paris 6, soutenue le 9 février 2015, 194 p.

QUEGUINER C. and BARTHES-BIESEL D. **1997**. Axisymmetric motion of capsules through cylindrical channels. *Journal of Fluid Mechanics*, 348, p. 349-376.

RALLISON J. M. **1984**. The deformation of small viscous drops and bubbles in shear flows. *Annual Review of Fluid Mechanics*, 16, p. 45-66.

RAMSDEN W. **1903**. Separation of solids in the surface-layers of solutions and 'suspensions' (Observations on surface-membranes, bubbles, emulsions, and mechanical coagulation). *Proceedings of the Royal Society of London*, 72, p. 156-164.

RAYLEIGH J. W. S. **1879**. On the capillary phenomena of jets. *Proceedings of the Royal Society of London*, 29, p. 71-97.

RITACCO H., KIEFER F. and LANGEVIN D. **2007**. Lifetime of bubble rafts: cooperativity and avalanches. *Physical Review Letters*, 98, p. 244501-1 - 244501-47.

RODRIGUEZ B. E. and WOLFE M. S. **1994**. Nonuniform swelling of alkali swellable microgels. *Macromolecules*, 27, p. 6642-6647.

ROLLAND L. **2013**. *Propriétés physico-chimiques de capsules d'hydrogel à cœur liquide*. Th. Doct. : Physico-Chimie. Paris : Université Pierre et Marie Curie Paris 6, soutenue le 22 novembre 2013, 210 p.

RONG Y., CHEN H.-Z., WEI D.-C. *et al.* **2004**. Microcapsules with compact membrane structure from gelatin and styrene-maleic anhydride copolymer by complex coacervation. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 242, p. 17-20.

RUSSEV S. C., ALEXANDROV N., MARINOVA K. G. *et al.* **2008**. Instrument and methods for surface dilatational rheology measurements. *Review of Scientific Instruments*, 79, p. 104102-1 - 104102-9.

SCHMITT C., SANCHEZ C., DESOBRY-BANON S. *et al.* **1998**. Structure and technofunctional properties of protein-polysaccharide complexes: A review. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 38(8), p. 689-753.

SCHMITT C. and TURGEON S. **2011**. Protein/polysaccharide complexes and coacervates in food systems. *Advances in Colloid and Interface Science*, 167, p. 63-70.

SCHONHOFF M. **2003**. Self-assembled polyelectrolyte multilayers. *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, 8, p. 86-95.

SHAH R. K., SHUM H. C., ROWAT A. C. *et al.* **2008**; Designer emulsions using microfluidics. *Materials Today*, 11(4), p. 18-27.

SHAO T., FENG X., JIN Y. *et al.* **2013**. Controlled production of double emulsions in dual-coaxial capillaries device for millimeter-scale hollow polymer spheres. *Chemical Engineering Science*, 104, p. 55-63.

SHUM H. C., SANTANACH-CARRERAS E., KIM J.-W. *et al.* **2011**. Dewetting-induced membrane formation by adhesion of amphiphile-laden interfaces. *Journal of the American Chemical Society*, 133, p. 4420-4426.

SKALAK R., TOZEREN A., ZARDA R. P. *et al.* **1973**. Strain energy of function of red blood cell membranes. *Biophysical Journal*, 13, p. 245-264.

SONNEVILLE-AUBRUN O., BERGERON V., GULIK-KRZYWICKI T. *et al.* **2000**. Surfactant films in biliquid foams. *Langmuir*, 16(4), p. 1566-1579.

SPRUIJT E., SPRAKEL J., LEMMERS M. *et al.* **2010**. Relaxation dynamics at different time scales in electrostatic complexes: Time-salt supersposition. *Physical Review Letters*, 105(20), p. 208301-1 - 2083014.

SQUIRES T. M. and QUAKE S. R. **2005**. Microfluidics: Fluid physics at the nanoliter scale. *Review of Modern Physics*, 77(3), p. 977-1026.

SUKHORUKOV G. B., DONATH E., LICHTENFELD H. *et al.* **1998**. Layer-by-layer assembly of polyelectrolytes on colloidal particles. *Colloids and Surface A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 137, p. 253-266.

TABELING P. **2003**. *Introduction à la microfluidique*. Paris : Belin, 254 p.

TAINAKA K.-I. **1979**. Study of complex coacervation in low concentration by virial expansion method. I. Salt free systems. *Journal of the Physical Society of Japan*, 46(6), p. 1899-1906.

TAINAKA K.-I. **1980**. Effect of counterions on complex coacervation. *Biopolymers*, 19(7), p. 1289-1298.

TAYLOR G. I. **1934**. The formation of emulsions in definable fields of flow. *Proceedings of the Royal Society of London A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, 146, p. 501-523.

THIAM A. R., BREMOND N. and BIBETTE J. **2012**. From stability to permeability of adhesive emulsion bilayers. *Langmuir*, 28, p. 6291-6298.

THORSEN T., ROBERTS R. W., ARNOLD F. H. *et al.* **2001**. Dynamic pattern formation in a vesicle-generating microfluidic device. *Physical Review Letters*, 86(18), p. 4163-4166.

THUNEMANN A. F., MULLER M., DAUTZENBERG H. *et al.* **2004**. Polyelectrolyte complexes. *Advances in Polymer science*, 166, p. 113-171.

TURGEON S. L., SCHMITT C. and SANCHEZ C. **2007**. Potein-polysaccharide complexes and coacervates. *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, 12,p. 166-178.

UMBANHOWAR P. B., PRASAD V. and WEITZ D. A. **2000**. Monodisperse emulsion generation via drop break off in a coflowing stream. *Langmuir*, 16(2), p. 347-351.

UTADA A. S., LORENCEAU E., LINK D. R. *et al.* **2005**. Monodisperse double emulsions generated from a microcapillary device. *Science*, 308(571), p. 537-541.

UTADA A. S., CHU L.-Y., FERNANDEZ-NIEVES A. *et al.* **2007** (a). Dripping, jetting, drops and wetting: The magic of microfluidics. *MRS Bulletin*, 32, p. 702-708.

UTADA A. S., FERNANDEZ-NIEVES A., STONE H. A. *et al.* **2007** (b). Dripping to jetting transitions in coflowing liquid streams. *Physical Review Letters*, 99, p. 094502-1 - 094502-4.

VAN AKEN G. A. and ZOET F. D. **2000**. Coalescence in highly concentrated coarse emulsions. *Langmuir*, 16(18), p. 7131-7138.

VAN REENEN A., GAO Y., BOS A. J. *et al.* **2013**. Accurate quantification of magnetic particle properties by intra-pair magnetophoresis for nanobiotechnology. *Applied Physics Letters*, 103, p. 043704-1 - 043704-5.

VANDEWALLE N. and LENTZ J. F. **2001**. Cascades of popping bubbles along air/foam interfaces. *Physical Review E*, 64, p. 021507-1 - 021507-4.

VEIS A. and ARANYI C. **1960**. Phase separation in polyelectrolyte systems. I. Complex coacervates of gelatin. *The Journal of Physical Chemistry*, 64(9), p.1203-1210.

VITKOVA V. MADER M. and PODGORSKI T. **2004**. Deformation of vesicles flowing through capillaries. *Europhysics Letters*, 68(3), p. 398-404.

VLAHOVSKA P. M., PODGORSKI T. and MISBAH C. **2009**. Vesicles and red blood cells in flow: From individual dynamics to rheology. *Comptes Rendus Physique*, 10, p. 775-789.

VLAHOVSKA P. M., BARTHES-BIESEL D. and MISBAH C. **2013**. Flow dynamics of red blood cells and their biomimetic counterparts. *Comptes Rendus Physique*, 14, p. 451-458.

WAN A. C. A., LIAO I.-C., YIM E. K. F. *et al.* **2004**. Mechanism of fiber formation by interfacial polyelectrolyte complexation. *Macromolecules*, 37, p. 7019-7025.

WANG Y., KIMURA K., HUANG Q. *et al.* **1999**. Effects of salt on polyelectrolyte-micelle coacervation. *Macromolecules*, 32, 7128-7134.

WARD A. F. H. and TORDAI L. **1946**. Time-dependence of boundary tensions of solutions I. The role of diffusion in time-effects. *The Journal of Chemical Physics*, 14, p. 453-461.

WHITESIDES G. M. **2006**. The origins and the future of microfluidics. *Nature*, 442, p. 368-373.

WINSLOW B. D., SHAO H., STEWART R. J. *et al.* **2010**. Biocompatibility of adhesive complex coacervates modeled after the sandcastle glue of *Phragmatopoma californica* for craniofacial reconstruction. *Biomaterials*, 31, p. 9373-9381.

ZHANG D. F. and STONE H. A. **1997**. Drop formation in viscous flows at a vertical capillary tube. *Physics of Fluids*, 9(8), p. 2234-2242.

ZHAO H., SUN C., STEWART R. J. *et al.* **2005**. Cement proteins of the tube-building polychaete *Phragmatopoma californica*. *The Journal of Biological Chemistry*, 280(52), p. 42938-42944.

ZHAO C.-X., RONDEAU E., COOPER-WHITE J. J. *et al.* **2012**. Microfluidic elucidation of the effects of interfacial rheology on droplet deformation. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 51, p. 2021-2029.

TABLE DES FIGURES

Figure	Légende	p.
1.1	Différents types d'émulsions.	18
1.2	Représentation des différents types d'agents de surface utilisés pour la stabilisation d'émulsion. Exemple d'une émulsion O/W.	20
1.3	**a)** Orientation du sens de l'émulsion selon les molécules amphiphiles utilisées ; **b)** Critère de mouillabilité partielle pour les émulsions de Pickering. *D'après Binks [2002].* Dans chaque cas, la représentation à gauche correspond à une émulsion O/W, et celle de droite correspond à une émulsion W/O.	21
1.4	**a)** Schéma d'un émulsifieur type Couette. *D'après Mabille et al. [2000]* ; **b)** Schéma de principe de l'émulsification à l'aide d'une membrane. Exemple d'une émulsion O/W.	22
1.5	Schéma des phénomènes de sédimentation/crémage et de floculation.	24
1.6	Principe du mûrissement d'Ostwald. Exemple pour une émulsion O/W.	25
1.7	Schéma du principe de la coalescence. Exemple pour une émulsion O/W.	25
1.8	Représentation de copolymères amphiphiles adsorbés à l'interface eau-huile dans le cas d'une émulsion O/W. Les blocs hydrophiles sont en condition de bon solvant. Vue détaillée en 2 dimensions. **a)** Cas d'un copolymère statistique : les parties hydrophobes sont ancrées à l'interface ; **b)** Cas d'un copolymère dibloc : les parties hydrophiles sont dans l'eau et les parties hydrophobes sont dans l'huile. Deux cas sont considérés : à faible ou forte concentration en polymère. La conformation des chaînes à l'interface eau-huile varie selon la quantité de chaînes adsorbées.	30
1.9	Images de l'interface de gouttes d'émulsion O/W stabilisées par des microgels de pNIPAM réticulés et déformables, et schéma de la structure de l'arrangement des particules à l'interface. *D'après Destribats et al. [2011].*	32
1.10	Schéma de la méthode de dépôt couche par couche de polyélectrolytes de charges opposées (technique LBL). *D'après Decher [1997].*	34
1.11	Utilisation de la technique LBL pour la production d'émulsion O/W. *D'après Guzey et al. [2006].*	35
1.12	Procédé de fabrication d'une couche de coacervat protéine-polyanion pour la protection de gouttes d'émulsion O/W ou de particules solides. *D'après Dardelle et al. [2014].*	36
1.13	**a)** Illustration de l'organisation du copolymère styrène-anhydride maléique à l'interface eau-huile dans le système émulsionné avant la réaction de coacervation complexe ; **b)** Clichés de microscopie électronique à balayage des microcapsules formées, entières et en coupe. Elles sont de forme sphérique et l'écorce est constituée d'un film continu. *D'après Rong et al. [2004].*	37
1.14	Chemostat microfluidique pour l'étude de la croissance de populations microbiennes. La coloration des fluides permet d'identifier les canaux. *D'après Balagaddé et al. [2005].*	40
1.15	**a)** Représentation d'un dispositif de « step-emulsification » : vue latérale. Expansion de la goutte de phase dispersée au niveau de l'arrivée dans le puits ; **b)** Représentation d'un dispositif de « cross-flowing » : jonction en T. Exemples pour la production de gouttes d'huile dans une phase continue aqueuse.	41

Figure	Légende	p.
1.16	Schémas de dispositifs microfluidiques pour la production de gouttes. *D'après Utada et al. [2007 (a)].* **a)** Représentation d'un dispositif de « co-flowing » ; **b)** Représentation d'un dispositif de « flow-focusing ».	42
1.17	Représentation des régimes « dripping » et « jetting » dans un co-écoulement. *D'après Utada et al. [2007 (b)].* **a)** Schéma de la géométrie du dispositif de co-écoulement utilisé ; **b)** Cliché du régime « dripping » ; **c)** Cliché du régime « jetting » à débit élevé de phase externe ; **d)** Cliché du régime « jetting » à débit élevé de phase interne.	43
1.18	Exemples de gouttes d'émulsions triples monodisperses fabriquées avec des microcapillaires. Les barres d'échelle sont de 200 µm et s'appliquent à toutes les images. *D'après Utada et al. [2007 (a)].*	44
1.19	Présentation de différents systèmes obtenus grâce à la fabrication d'émulsions par microfluidique. *D'après Shah et al. [2008].*	44
1.20	Présentation du produit développé avec la technologie NéoBulle™ pour la gamme Modernist Serum commercialisée par Capsum.	47
2.1	Résultats de simulation dynamique de type Langevin, cas de la complexation de polyélectrolytes de charges opposées (chaînes de 60 unités monomères, fortement chargées), en conditions de bon solvant et en l'absence de sel (les seuls ions présents en solution sont les contre-ions correspondant aux charges portées par les chaînes). *D'après Ou et al. [2006].* **a)** Configurations à différentes étapes de la complexation de deux polyélectrolytes. (i)-(iv) indiquent les unités de temps de la simulation : 71, 501, 811 et 966. Le poly-cation est représenté en rouge avec ses contre-ions négatifs en vert, le poly-anion est représenté en noir avec ses contre-ions positifs en rouge ; **b)** Evolution dans le temps de la taille des chaînes initialement solvatées. Pendant la complexation, les rayons de giration du poly-cation et du poly-anion diminuent au fur et à mesure que les paires se forment et que les contre-ions sont éjectés.	51
2.2	Représentation schématique de la structure d'un complexe de polyélectrolytes dont l'état de charge dépend de la valeur du pH du milieu : le nombre d'interactions ioniques entre les polyélectrolytes varie avec le pH. *D'après Berger et al. [2004].*	52
2.3	Diagramme de stabilité du coacervat complexe. *Adapté de Norde [2011].* La région L représentée en violet correspond au coacervat. Les domaines L' et L'', respectivement présents à basse et haute valeur de f^+, représentent les compositions où des complexes de charge négative (L') et positive (L'') existent. La région C correspond à une concentration trop élevée en sel où les polyélectrolytes n'interagissent pas. Lorsque la force ionique est faible, la coacervation complexe n'a lieu que si le ratio f^+/f^- est suffisant pour compenser l'effet de déplétion de sel (les complexes se repoussent mutuellement).	54
2.4	Microstructure proposée du coacervat de polypeptides. *D'après Priftis et al. [2012].*	55
2.5	Production de microcapsules avec une écorce de polyélectrolytes complexés à l'interface eau-huile. *D'après Kaufman et al. [2014].* **a)** Schéma du dispositif microfluidique : la phase interne est l'eau contenant le poly-cation et la phase externe est le toluène contenant le poly-anion ; **b)** Schéma de l'écorce : les interactions électrostatiques conduisent à la formation d'une membrane au niveau de l'interface eau-huile ; **c)** Clichés optiques des capsules dans le tube collecteur.	59
2.6	**a)** Structure chimique de l'isononyl isononanoate ; **b)** Formule générique du polydiméthylsiloxane.	60
2.7	Structure de la molécule d'amodiméthicone. *D'après la fiche de données techniques fournie par Shin-Etsu.*	61
2.8	Courbe de distribution de taille en nombre de l'amodiméthicone dans l'ININ.	61
2.9	Mesure de la viscosité d'un mélange à 0,5 % w/w d'amodiméthicone dans l'ININ.	62
2.10	**a)** Structure chimique du polyacide acrylique ; **b)** Structure chimique de la molécule du pentaerythritol allyl ether. Si au moins deux des groupements R portent une double liaison, ils pourront réagir pour former des ponts de réticulation entre les chaînes de polyacides.	62
2.11	Distribution de la taille de particules du TEGO Carbomer 340 FD, *fournie par Evonik.*	63
2.12	Evolution du pH de la solution selon la concentration en carbomer dans l'eau.	64
2.13	Mesure de la viscosité d'une solution de carbomer à 0,5 % w/w dans l'eau.	64

Figure	Légende	p.
2.14	Représentation schématique de l'assemblage du carbomer et de l'amodiméthicone par interactions électrostatiques au niveau de l'interface eau-huile : réaction de complexation interfaciale.	65
2.15	Formation de la membrane à l'interface eau-huile lorsque les liquides sont mis en contact sans agitation.	66
2.16	Cliché des échantillons obtenus dans les conditions décrites dans le Tableau 2.1.	67
2.17	Schéma de la géométrie d'une goutte pendant axisymétrique. Dans la notation utilisée, s est la longueur de l'arc le long du profil de la goutte et α est l'angle entre la tangente au point de coordonnées *(r,z)* et l'axe r. *D'après Carvajal et al. [2011].*	70
2.18	Système pour la mesure de la tension interfaciale entre deux phases contenant les polyélectrolytes par la méthode de la goutte pendante. Cliché d'une goutte à l'équilibre.	71
2.19	Evolution cinétique de la tension interfaciale pour différentes compositions de la phase organique. La phase qui constitue la goutte est de l'eau ultra-pure. Les courbes à 0,005 et 0,01 % w/w d'amodiméthicone dans l'ININ sont quasiment superposées.	72
2.20	Evolution de la tension interfaciale du système en fonction de la concentration en amodiméthicone dans l'ININ. La phase qui constitue la goutte est de l'eau ultra-pure. Lorsque la phase organique est uniquement constituée d'ININ, la tension interfaciale mesurée dans les mêmes conditions après 3 heures est de 19,7 ± 3,2 $mN.m^{-1}$; après 13 heures, elle est de 9,6 ± 1,0 $mN.m^{-1}$.	73
2.21	Evolution de la tension interfaciale du système en fonction de la concentration en amodiméthicone dans l'ININ. Les symboles en bleu correspondent aux mesures lorsque la phase qui constitue la goutte est une solution de NaCl à 0,01 $g.mL^{-1}$ (environ 0,17 $mol.L^{-1}$) dans l'eau. Points expérimentaux correspondant chacun à la moyenne de deux mesures 3 heures après la formation de la goutte de phase aqueuse dans la phase organique. Lorsque la phase organique est uniquement constituée d'ININ, la valeur de la tension interfaciale mesurée dans les mêmes conditions est de 27,3 ± 2,1 $mN.m^{-1}$. Les symboles en noir correspondent aux résultats obtenus lorsque la phase qui constitue la goutte est de l'eau ultra-pure (Figure 2.20).	74
2.22	Evolution de la tension interfaciale du système en fonction de la concentration en carbomer dans l'eau (phase qui constitue la goutte) Les symboles en noir correspondent aux résultats obtenus lorsque la phase extérieure est de l'ININ et les symboles ouverts lorsque la goutte est formée dans l'air. Points expérimentaux correspondant chacun à la moyenne de deux mesures 3 heures après la formation de la goutte. La phase extérieure est de l'ININ. Lorsque la goutte est uniquement constituée d'eau ultra-pure, la valeur de la tension interfaciale mesurée dans l'ININ est de 19,7 ± 3,2 $mN.m^{-1}$; dans l'air elle est de 72,2 ± 0,3 $mN.m^{-1}$.	75
2.23	Evolution de la tension interfaciale du système en fonction de la concentration en amodiméthicone dans l'ININ. Les symboles pleins correspondent aux résultats obtenus lorsque la phase qui constitue la goutte est une solution de carbomer à 0,005 % w/w dans l'eau. Lorsque la phase organique est uniquement constituée d'ININ, la valeur de la tension interfaciale mesurée dans les mêmes conditions après 3 heures est de 27,9 ± 0,6 $mN.m^{-1}$; après 24 h, elle est de 23,9 ± 0,5 $mN.m^{-1}$. Les symboles ouverts correspondent aux résultats obtenus lorsque la phase qui constitue la goutte est de l'eau ultra-pure (Figure 2.20).	76
2.24	Clichés des gouttes stabilisées pendant environ 24 heures, avant et après aspiration de la phase aqueuse afin de réduire le volume de la goutte (constituée de carbomer à 0,005 % w/w dans l'eau), pour différentes compositions de la phase organique. Le diamètre externe de l'aiguille est 1,83 mm.	77
2.25	Système pour la mesure de la tension interfaciale entre deux phases contenant les polyélectrolytes par la méthode de la goutte pendante. La concentration en carbomer dans l'eau est de 0,5 % w/w. Cliché d'une goutte à l'équilibre.	79
2.26	Clichés représentant la forme de la goutte obtenue après stabilisation de la valeur de la tension interfaciale et aspiration de la goutte, pour différentes concentrations d'amodiméthicone dans l'ININ (phase externe). La goutte est constituée d'une solution de carbomer dans l'eau à 0,5 % w/w. Le diamètre externe de l'aiguille est 1,83 mm.	81
2.27	Evolution de la tension interfaciale du système en fonction de la concentration en amodiméthicone dans l'ININ, pour différentes compositions de la phase aqueuse. Lorsque la phase qui constitue la goutte est une solution de carbomer à 0,5 % w/w dans l'eau et la phase organique est uniquement constituée d'ININ, la valeur de la tension interfaciale est de 18,0 ± 0,1 $mN.m^{-1}$.	81
2.28	Représentations schématiques de la méthodologie de magnétophorèse. *D'après Van Reenen et al. [2013].*	83

Figure	Légende	p.
2.29	**a)** Description des conditions expérimentales : observation au niveau d'une interface plane entre une solution de carbomer à 0,005 % w/w dans l'eau et un mélange d'amodiméthicone dans l'ININ à 0,5 % w/w. Des billes magnétiques de diamètre 2,8 µm sont positionnées à l'interface eau-huile (l'angle de contact représenté ne correspond pas à la réalité du système) ; **b)** Cliché de microscopie en champ sombre. Barre d'échelle = 200 µm. Les points brillants sont les billes magnétiques, les zones irrégulières correspondent aux complexes. Cliché réalisé quelques minutes après l'assemblage du système (aucune évolution significative du système n'a été observée par la suite). *Expériences et observations réalisées par Stefano Capelli dans le cadre de sa thèse (sous la direction d'Arthur M. de Jong et Menno W. J. Prins).*	84
2.30	Système pour la mesure des paramètres rhéologiques de la membrane de coacervat entre deux phases contenant les polyélectrolytes par la méthode de la goutte oscillante.	88
2.31	Evolution du module élastique en fonction de la concentration en amodiméthicone dans l'ININ. Résultats expérimentaux mesurés 3 heures (symboles en noir) et environ 21 heures (symboles en rouge) après la formation de la goutte (constituée d'une solution de carbomer à 0,005 % w/w dans l'eau). Lorsque la phase organique est uniquement constituée d'ININ, la valeur du module mesuré dans les mêmes conditions après 3 heures est de 26,0 ± 0,5 $mN.m^{-1}$; après environ 21 heures, elle est de 27,5 ± 0,5 $mN.m^{-1}$. Ces valeurs sont indiquées par les lignes en pointillés (0 % d'amodiméthicone).	90
2.32	Représentation schématique des configurations proposées des polymères à l'interface eau-huile, dans les cas où l'interface est saturée en amodiméthicone (la tension interfaciale et le module élastique n'évoluent plus dans le temps). Les microgels de carbomer sont représentés en bleu, les molécules d'amodiméthicone en rouge (l'échelle n'est pas respectée) ; les points d'interaction électrostatique entre les deux polyélectrolytes sont représentés en violet. **a)** Faible concentration en amodiméthicone à l'interface : les chaînes sont déployées pour occuper une aire maximale et forment des ponts entre les microgels ; **b)** Concentration intermédiaire en amodiméthicone à l'interface : la probabilité de former des ponts entre les microgels est plus faible ; **c)** Forte concentration en amodiméthicone à l'interface : conformation en « brosses », les microgels de carbomer ne sont plus pontés ; **d)** Représentation à l'échelle d'un seul microgel de carbomer : l'amodiméthicone a tendance à le solubiliser dans l'huile.	91
2.33	Aspects de l'interface d'une goutte de phase aqueuse de carbomer à 0,005 % w/w dans l'eau formée dans une phase organique d'amodiméthicone à 0,05 % w/w dans l'ININ, pour différents âges de l'interface. **a)** Cliché de la goutte environ 7 heures après sa formation ; **b)** Cliché de la goutte 5 jours après sa formation et cliché de microscopie optique de la membrane formée (barre d'échelle = 100 µm). La valeur du module élastique obtenue après 5 jours est environ 3 fois plus élevée que celle mesurée 7 heures après la formation de la goutte.	92
3.1	Schémas des étapes d'évolution d'une goutte (la phase externe n'est pas représentée). *D'après Umbanhowar et al. [2000].* **a)** Croissance ; **b)** Séparation.	97
3.2	Clichés du dispositif expérimental permettant la fabrication des NB.	100
3.3	Représentation schématique du procédé de fabrication des NéoBulles : diffusion de l'amodiméthicone puis complexation interfaciale des deux polyélectrolytes sous écoulement, en aval de l'émulsification réalisée à l'aide d'un co-écoulement à 3 voies en régime goutte à goutte. Nous indiquons également les dimensions du dispositif : Di est le diamètre du canal d'injection de la phase organique ; Do est le diamètre du canal d'injection de la phase externe et dans lequel s'écoulent les gouttes formées ; D est le diamètre des gouttes.	101
3.4	Echantillon de NéoBulles ayant crémé.	103
3.5	Cliché de microcopie optique des NéoBulles. Barre d'échelle = 1 mm.	104
3.6	Evolution du diamètre moyen D des NB en fonction de la valeur du débit de la phase externe Q_{OF}, pour différents débits de phase organique (Q_{IF} + Q_{MF}). Di = 0,6 mm.	105
3.7	Evolution de la taille des NB obtenues en fonction du rapport des débits dans le dispositif millifluidique et selon les dimensions des canaux. Chaque condition est représentée par le couple (Di ; Do), soit les valeurs respectives des diamètres en mm des canaux du dispositif : le canal d'injection de la phase organique et celui dans lequel les goutte sont formées.	106

Figure	Légende	p.
3.8	Synthèse des résultats expérimentaux pour l'étude de l'influence de la concentration en carbomer dans l'eau pour l'OF. La concentration généralement utilisée dans le procédé de fabrication des NB est entourée en vert (0,5 % w/w).	107
3.9	Illustration du phénomène de pontage. **a)** Cliché de microscopie optique présentant un exemple de NB adhésives (barre d'échelle = 500 µm) ; **b)** Schématisation de microgels de carbomer pontant deux NB (les molécules d'amodiméthicone dans la phase organique ne sont pas représentées).	108
3.10	Synthèse des résultats expérimentaux pour l'étude de l'influence de la quantité d'amodiméthicone dans l'ININ pour l'IF. La concentration généralement utilisée dans le procédé de fabrication des NB est entourée en vert (0,5 % w/w). Les clichés présentent quelques exemples de l'aspect des échantillons.	110
3.11	Schéma des configurations proposées de l'état d'adsorption des polymères complexés à l'interface. Les microgels de carbomer sont représentés en bleu, les molécules d'amodiméthicone en rouge (l'échelle n'est pas respectée) ; les points d'interaction électrostatique entre les deux polyélectrolytes sont représentés en violet. **a)** Faible concentration en amodiméthicone à l'interface (cependant elle est suffisante pour former une membrane solide homogène) ; **b)** Forte concentration en amodiméthicone à l'interface : conformation en « brosses » et modification locale de la courbure ; **c)** Représentation à l'échelle d'un seul microgel de carbomer : l'amodiméthicone a tendance à le solubiliser dans l'huile.	112
3.12	Représentation schématique du dispositif utilisé pour rincer les NB. Elles sont piégées contre la membrane en Nylon pendant que de l'eau ultra-pure circule.	115
3.13	Clichés des échantillons obtenus avec les solutions décrites dans le Tableau 3.2.	118
3.14	Evolution du pH des échantillons en fonction de la concentration initiale en NaOH dans l'eau, avant et après ajout des NB.	121
4.1	Représentation schématique d'un système avec une membrane semi-perméable séparant une émulsion concentrée de sa phase continue. La phase dispersée peut également être constituée de bulles d'air dans le cas d'une mousse. *D'après Princen [1986].*	124
4.2	Méthode de compression osmotique d'une mousse par aspiration de la phase continue à travers une membrane semi-perméable. *D'après Höhler et al. [2008].* **a)** Représentation de l'expérience pour mettre en valeur la pression osmotique Π au sein d'une mousse, de manière analogue au piston (Figure 4.1) ; **b)** Vue schématique du dispositif expérimental, appelé « osmomètre à membrane ».	127
4.3	Représentation schématique de la méthode de compression osmotique d'une émulsion par centrifugation. Cas d'une émulsion directe pour laquelle la densité de l'huile est inférieure à celle de l'eau. *Adapté de Arditty [2004].* **a)** Avant centrifugation : l'émulsion n'est soumise qu'au champ de pesanteur g ; **b)** Après centrifugation : l'émulsion a été comprimée, de la phase continue a été drainée au fond du tube.	129
4.4	Schéma du système de compression : l'émulsion millimétrique (en hachuré) constitue une colonne de hauteur Z dans une burette. *D'après Princen et al. [1987].*	131
4.5	Evolution de la fraction volumique en huile en fonction de la hauteur pour des colonnes d'émulsion comprimée dans le champ gravitationnel pendant 6 semaines : mesures pour l'émulsion millimétrique de NB (gouttes de 850 µm de diamètre environ, phase aqueuse constituée d'une solution de carbomer à 0,05 % w/w dans l'eau) pour deux hauteurs de colonnes différentes, en comparaison avec les résultats expérimentaux obtenus par Princen *et al.* [1987] pour une émulsion classique.	132
4.6	Evolution de la pression osmotique en fonction de la fraction volumique pour une émulsion millimétrique de NB (la phase continue est une solution de carbomer dans l'eau à 0,05 % w/w). Cas de différentes colonnes d'émulsion, résultats expérimentaux mesurés après 6 semaines de stabilisation.	134
4.7	Résultats expérimentaux et courbes d'ajustement pour la colonne (V50 ; H23), dans la limite des faibles Φ.	135

Figure	Légende	p.
4.8	Clichés des tubes contenant l'émulsion millimétrique pour les mesures en centrifugation, et représentation des hauteurs mesurées selon les différentes situations. Barre d'échelle = 1 cm. **a)** Avant centrifugation ; **b)** Après centrifugation. Deux cas sont possibles : l'émulsion est comprimée, ou bien elle se rompt et le système se sépare entre une phase constituée uniquement d'huile et une phase correspondant à l'émulsion résiduelle.	138
4.9	Evolution du facteur de compression en fonction de la durée de centrifugation (pour chaque condition, valeur moyenne et écarts-types pour 3 échantillons). L'accélération est de 500 g.	139
4.10	Evolution du facteur de compression en fonction du temps (symboles en noir), après l'arrêt de la contrainte de compression pour un échantillon centrifugé à 100 g pendant 30 minutes. Pour quelques points, nous indiquons les barres d'erreur liées à l'incertitude sur la détermination des hauteurs à partir des clichés. Nous traçons également la courbe d'ajustement de forme exponentielle (en rouge). Cet échantillon a été fabriqué avec une IF contenant 5 fois moins d'amodiméthicone dans l'ININ que pour les NB du système témoin.	140
4.11	Cliché avec agrandissement de l'aspect d'un échantillon centrifugé présentant une rupture partielle de l'émulsion. L'interface entre la couche d'huile libérée et les gouttes d'émulsion intactes est nette. Les débris de membranes ont migré au bas de la colonne d'émulsion (couche plus sombre sur le cliché).	142
4.12	Evolution du taux de rupture en fonction de la vitesse de centrifugation (mesuré après un cycle de 30 minutes). Chaque point correspond à la valeur moyenne calculée pour 3 échantillons. Lorsque la colonne d'émulsion est comprimée sans rupture, le taux de rupture est égal à 0.	143
4.13	Clichés de tubes préparés avec différentes hauteurs de colonne d'émulsion. **a)** Avant centrifugation ; **b)** Après 30 minutes de centrifugation à 1100 g. Le seuil de rupture est aisément identifiable.	144
4.14	Evolution du taux de rupture en fonction de la hauteur initiale de la colonne d'émulsion. Ensemble des points expérimentaux ayant subi un cycle de centrifugation de 30 minutes.	144
4.15	Evolution du taux de rupture en fonction de la vitesse de centrifugation. Chaque point correspond à la valeur moyenne calculée pour 3 échantillons. Emulsions préparées avec différentes concentrations en amodiméthicone dans l'IF : les symboles en noir correspondent au système général considéré auparavant (IF à 0,5 % w/w d'amodiméthicone dans l'ININ) ; les symboles en violet correspondent aux NB fabriquées avec des IF moins concentrées.	146
4.16	**a)** Cliché de l'aspect d'un échantillon d'émulsion témoin après 30 minutes de centrifugation à 800 g, les NB qui constituent l'émulsion ont été fabriquées avec une concentration en amodiméthicone de 0,5 % w/w dans l'ININ pour l'IF. L'interface entre la couche d'huile libérée et les gouttes d'émulsion intactes est nette ; **b)** Cliché et agrandissement de l'aspect d'un échantillon d'émulsion après 30 minutes de centrifugation à 700 g, l'émulsion est constituée de NB fabriquées avec une concentration en amodiméthicone de 0,025 % w/w dans l'ININ pour l'IF. Les NB situées en haut de la colonne d'émulsion résiduelle ont subi des évènements de coalescence (plusieurs gouttes ont fusionné entre elles).	146
4.17	Evolution du taux de rupture en fonction de la vitesse de centrifugation. Chaque point correspond à la valeur moyenne calculée pour 3 échantillons. Comparaison des résultats pour des émulsions avec des phases aqueuses de différentes forces ioniques : les symboles en noir correspondent au cas considéré auparavant, pour lequel la phase continue est de l'eau ultra-pure ; les symboles en bleu correspondent au cas où la phase aqueuse est une solution de NaCl à 0,17 $mol.L^{-1}$ (0,01 $g.mL^{-1}$).	147
4.18	Evolution du taux de rupture en fonction de la vitesse de centrifugation. Chaque point correspond à la valeur moyenne calculée pour 3 échantillons. Comparaison des résultats pour des émulsions avec des phases aqueuses de différents pH : les symboles en noir correspondent au cas considéré auparavant, pour lequel la phase continue est de l'eau ultra-pure ; les symboles en orange correspondent au cas où la phase aqueuse est une solution de NaOH à 10^{-5} M.	148

Figure	Légende	p.
4.19	Evolution de la pression ressentie par les gouttes au sommet de l'échantillon d'émulsion en fonction de la vitesse de centrifugation (mesuré après un cycle de 30 minutes). **a)** Système témoin, NB fabriquées dans les conditions générales (échantillons correspondant à ceux présentés dans la Figure 4.12) ; **b)** NB préparées avec une IF contenant 0,025 % w/w d'amodiméthicone dans l'ININ (échantillons correspondant à ceux présentés dans la Figure 4.15) ; **c)** NB dont la phase continue est une solution aqueuse de NaCl à environ 0,17 mol.L^{-1} (symboles en bleu, échantillons correspondant à ceux présentés dans la Figure 4.17). A titre de comparaison, les résultats correspondant au système témoin sont également représentés (symboles en noir).	151
4.20	Effet de la présence d'ions dans la phase continue. Le carbomer est représenté en bleu et l'amodiméthicone en rouge ; les points de réticulation électrostatique qu'ils forment sont symbolisés en violet. Les groupements et les charges ne sont pas représentés. **a)** Sans ajout de sel (la phase continue est de l'eau ultra-pure) : la conformation qu'adopte la chaîne de carbomer est limitée par sa rigidité due aux répulsions électrostatiques intramoléculaires ; **b)** Augmentation de la force ionique dans la phase continue (elle reste inférieure au seuil de déstabilisation) : la rigidité de la chaîne diminue et elle peut former davantage de points d'interaction avec l'amodiméthicone à l'interface eau-huile. Cependant, la force de ces interactions est plus faible.	153
5.1	Représentation des méthodes d'évaluation des propriétés interfaciales pour des gouttes sous écoulement dans des dispositifs microfluidiques. **a)** Déformation de gouttes circulant à travers une constriction. La flèche indique la direction de l'écoulement. Barre d'échelle = 500 µm. *D'après Cabral et al. [2006]* ; **b)** Clichés de gouttes stabilisées par des tensioactifs avec des traceurs pour révéler le flux de la phase interne, induit par la mobilité de l'interface en réponse à l'écoulement de la goutte dans un flux de phase externe. Le pas de temps entre chaque image est de 0,15 s. Barre d'échelle = 20µm. *D'après Martin et al. [2011].*	159
5.2	Représentation de la forme à l'équilibre pour des capsules sous écoulement axisymétrique à travers une constriction, dans des conditions de flux identiques (le nombre capillaire vaut 0,04). *D'après Quéguiner et al. [1997].* **a)** Goutte de taille inférieure au diamètre du tube : la forme ressemble à un parachute ; **b)** Goutte de taille supérieure au diamètre du tube : le profil fait penser à une balle de pistolet. Si la vitesse de la capsule augmente, l'arrière de la capsule peut également passer de convexe à concave.	159
5.3	Représentation de la méthode de détermination des propriétés élastiques de la membrane de microcapsules à partir de l'observation de leur déformation sous écoulement. *D'après Lefebvre et al. [2008].* **a)** Profils typiques de capsules déformées lors de leur écoulement dans des microcanaux cylindriques, pour différents confinements. Les images de la colonne de gauche présentent un confinement similaire aux images de la colonne de droite (correspondance sur une même ligne), mais la vitesse des capsules est plus importante sur la colonne de droite ; **b)** Superposition des profils expérimentaux (points) et numériques (lignes) des capsules déformées, pour différents confinement et différentes vitesses des capsules.	161
5.4	Séquences d'images illustrant l'écoulement des objets à travers une constriction. Le diamètre minimum du canal est d'environ 1,2 mm. Le fluide porteur est une solution de glycérol à 85 % w/w dans l'eau. La vitesse du fluide porteur est d'environ 16 mm.s^{-1} (hors de la zone de constriction). Flux de gauche à droite. Barre d'échelle = 1 mm. **a)** Cas d'une NB : interface solide ; **b)** Cas d'une goutte d'huile (sans membrane) : interface liquide.	162
5.5	Représentation du principe et des paramètres de l'écoulement confiné des NB. **a)** Goutte non déformée ; **b)** Goutte déformée sous écoulement confiné.	164
5.6	Schéma du montage expérimental pour réaliser et observer l'écoulement confiné des NB. O : injection des NB ; W1 et W2 : injections du fluide porteur.	166
5.7	Représentation des paramètres géométriques nécessaires pour calculer le volume d'une goutte d'après le théorème de Guldin.	167
5.8	**a)** NB déformée sous écoulement, la membrane solide est présente à l'interface ; **b)** NB dont la membrane s'est rompue ; **c)** NB dont la membrane s'est rompue, et la goutte s'est fragmentée. Le flux est de la gauche vers la droite. Barre d'échelle = 500 µm pour toutes les images.	168

Figure	Légende	p.
5.9	Formes des NB pour différentes vitesses du fluide porteur (glycérol à 80 % w/w dans l'eau). β= 0,94 ; η_O/η_W = 0,11. Flux de gauche à droite. Barre d'échelle = 500 µm.	169
5.10	Evolution du rapport p/p_0 en fonction de la vitesse du fluide porteur (solution de glycérol à 80 % w/w dans l'eau).	169
5.11	Diagramme de forme des NB pour des fluides porteurs de différentes viscosités et à différentes vitesses. β = 0,94. Flux de gauche à droite. Barre d'échelle = 500 µm.	170
5.12	Evolution du rapport p/p_0 en fonction de la vitesse du fluide porteur, pour des fluides porteurs de différentes viscosités.	171
5.13	Diagramme de forme des NB pour deux taux de confinement différents et différentes vitesses du fluide porteur (glycérol à 80 % w/w dans l'eau). η_O/η_W = 0,11. Flux de gauche à droite. Barre d'échelle = 1 mm.	172
5.14	Evolution du rapport p/p_0 en fonction de la vitesse du fluide porteur pour différentes tailles de NB, c'est-à-dire différentes valeurs du taux de confinement β : 0,94 et 1,08. Le fluide porteur est une solution de glycérol à 80 % w/w dans l'eau (η_O/η_W = 0,11).	172
5.15	**a)** Clichés des NB circulant dans le capillaire. La phase externe est du glycérol à 85 % w/w dans l'eau, soit η_O/η_W = 0,06. Flux de gauche à droite. Barre d'échelle = 1 mm ; **b)** Superposition des contours normalisés des NB, extraits à partir des clichés. Le contour théorique du modèle de Hu *et al.* [2011] avec β = 1,1 et Ca = 0,05 est également représenté.	174
5.16	Schéma du montage expérimental pour visualiser la rupture des NB sous écoulement confiné. O : injection des NB ; W1 et W2 : injections du fluide porteur.	175
5.17	Séquence d'images illustrant l'écoulement confiné des NB soumises à une accélération brutale. η_O/η_W = 0,06. Pour le cliché correspondant à $t = t_0$, la vitesse de la goutte est quasiment nulle. Flux de gauche à droite. Barre d'échelle = 1 mm.	177
5.18	Séquence d'images illustrant la rupture de la membrane d'une NB sous écoulement confiné et soumise à une accélération brutale. η_O/η_W = 0,06. Il s'agit de la goutte n°2 représentée sur la Figure 5.17 et les images correspondent à celles présentées pour t = 0,2700 ; 0,3355 ; 0,3615 et 0,4180 s. Les flèches rouges indiquent l'existence d'une discontinuité de la forme de la goutte. Flux de gauche à droite. Barre d'échelle = 0,5 mm.	177
A.1	Evolution cinétique de la tension interfaciale pour différentes compositions de la phase organique. La phase qui constitue la goutte est une solution de NaCl à 0,01 $g.mL^{-1}$ (environ 0,17 $mol.L^{-1}$) dans l'eau.	183
A.2	Evolution cinétique de la tension interfaciale pour différentes compositions de la phase aqueuse (qui constitue la goutte) : différentes concentrations de carbomer dans l'eau. **a)** La phase extérieure est de l'ININ ; **b)** La goutte est formée dans l'air. Les courbes à 0 (eau ultra-pure) et 0,005 % w/w de carbomer dans l'eau sont quasiment superposées.	184
A.3	Evolution cinétique de la tension interfaciale pour différentes compositions de la phase organique : différentes concentrations d'amodiméthicone dans l'ININ. La phase qui constitue la goutte est une solution de carbomer à 0,005 % w/w dans l'eau.	185
B.1	Dispositif expérimental : module de rhéologie interfaciale DS4265 équipé du capteur de pression UGR3260, le tout monté sur un tensiomètre DSA30 (Krüss).	188
B.2	Evolution de la tension interfaciale en fonction de la concentration en amodiméthicone dans l'ININ, mesurée directement à partir de la pression dans la goutte sphérique oscillante. Résultats expérimentaux mesurés 3 heures après la formation de la goutte (constituée d'une solution de carbomer à 0,005 % w/w dans l'eau). Lorsque la phase organique est uniquement constituée d'ININ, la valeur de la tension interfaciale mesurée dans les mêmes conditions est de 12,0 ± 0,5 $mN.m^{-1}$. Les valeurs obtenues avec le dispositif de goutte pendante sont également représentées (symboles ouverts).	189
B.3	Evolution cinétique du module élastique du système au cours du temps. La goutte est constituée d'une solution de carbomer à 0,005 % w/w dans l'eau. Chaque courbe correspond à une mesure pour une concentration donnée en amodiméthicone dans l'ININ. Le gradient de couleur (du plus clair au plus foncé) représente l'augmentation de la concentration. Le système sans amodiméthicone est représenté par les triangles blancs.	190
B.4	Evolution cinétique du module élastique du système au cours du temps. La goutte est constituée d'une solution de carbomer à 0,005 % w/w dans l'eau. Chaque courbe correspond à une mesure pour une concentration donnée en amodiméthicone dans l'ININ. Le gradient de couleur (du plus clair au plus foncé) représente l'augmentation de la concentration. Le système sans amodiméthicone est représenté par les triangles blancs.	191

Figure	Légende	p.
B.5	Evolution cinétique du module élastique du système au cours du temps. La goutte est constituée d'une solution de carbomer à 0,005 % w/w dans l'eau. Chaque courbe correspond à une mesure pour une concentration donnée en amodiméthicone dans l'ININ. Le système sans amodiméthicone est représenté par les triangles blancs.	191
B.6	Evolution du module élastique en fonction de la fréquence des oscillations sinusoïdales d'une goutte âgée d'environ 21 heures. La phase qui constitue la goutte est une solution de carbomer dans l'eau à 0,005 % w/w. Résultats pour différentes concentrations en amodiméthicone dans l'ININ.	192
C.1	Cliché du dispositif permettant de mesurer la DO de l'échantillon le long de la colonne d'émulsion.	197
C.2	Evolution de la DO en fonction de la hauteur pour les deux colonnes échantillons, après 8 semaines de stabilisation. **a)** NB dans une phase continue colorée en noir ; **b)** NB dans de l'eau ultra-pure (sans colorant).	198
C.3	Evolution de la fraction volumique en fonction de la hauteur pour une émulsion millimétrique de NB, déterminée à partir des mesures de DO, après 8 semaines de stabilisation.	200

TABLE DES TABLEAUX

Tableau	Légende	p.
1.1	Comparaison entre émulsions « classique » et « millimétrique ».	27
2.1	Préparation d'émulsions grossières stabilisées avec une membrane de complexe à l'interface eau-huile. Description des conditions et détermination du sens.	67
3.1	Nature, composition et débit des phases pour la fabrication des NéoBulles.	102
3.2	Présentation des conditions de préparation de quelques échantillons : concentration en NaCl dans l'eau et force ionique correspondante.	118
4.1	Détermination du coefficient B pour les différentes colonnes échantillons, à partir de l'ajustement des résultats expérimentaux et pour différentes valeurs de α.	135
4.2	Détermination du paramètre γ pour les différentes colonnes échantillons, à partir des coefficients B calculés pour différentes valeurs de α et différents systèmes cristallins.	135
4.3	Relaxation de la hauteur de la colonne de l'émulsion après la centrifugation (cycle de 30 minutes). Valeurs moyennes et écarts-types calculés pour 3 échantillons.	141
5.1	Conditions de préparation et diamètres moyens des NB utilisées.	164
5.2	Viscosité de solutions de glycérol, en mPa.s. *D'après Cheng [2008].*	165
5.3	Mesures de la taille des NB non déformées.	167
5.4	Calcul approché du module élastique de surface à partir des profils présentés dans la Figure 5.15.	174

Complexation interfaciale de polymères : propriétés et stabilité d'émulsions millimétriques

Ce travail de thèse porte sur l'étude d'une interface eau-huile où a lieu une complexation de deux polymères. La phase aqueuse est une solution de microgels de polyacide acrylique réticulé (carbomer) et la phase organique comprend un polyélectrolyte possédant des fonctions amines (amodiméthicone). Cette interface polymérique permet la stabilisation d'émulsions directes dont la taille des gouttes atteint le millimètre. Les gouttes sont ici fabriquées une à une via une technique millifluidique, ce qui permet d'obtenir une émulsion calibrée. Ce procédé a été mis au point par la société Capsum afin d'encapsuler des parfums ou bien des principes actifs pour la cosmétique. L'adsorption et la complexation des polyélectrolytes à l'interface eau-huile sont tout d'abord caractérisées à l'aide de méthodes de tensiométrie, en statique et en dynamique. Les propriétés mécaniques de la membrane polymérique ainsi que son potentiel stabilisateur d'émulsions sont ensuite étudiés à l'échelle d'une collection de gouttes, en compression par gravité ou bien par centrifugation, ainsi que pour des gouttes uniques en écoulement dans un tube. Ces diverses approches expérimentales permettent de mettre en lumière différents régimes de stabilisation des émulsions en fonction des conditions physico-chimiques. Une observation majeure est que la quantité d'amodiméthicone contrôle l'ancrage du carbomer à l'interface ainsi que l'état fluide ou bien solide de l'interface et donc la stabilité de l'émulsion correspondante. De plus, lorsque la membrane est solide, c'est-à-dire lorsqu'il y a réticulation des microgels via l'amodiméthicone, un phénomène remarquable de propagation de la rupture de la membrane au sein d'une émulsion sous compression est révélé.

Mots clés : Emulsion - Emulsion millimétrique - Interface - Complexation interfaciale - Polyélectrolyte - Membrane - Millifluidique - Compression - Ecoulement

Interfacial complexation of polymers: features and stability of millimetric emulsions

This work focuses on the study of an oil-water interface where the complexation of two polymers takes place. The aqueous phase is a solution of cross-linked polyacrylic acid microgels (carbomer) and the oil phase contains a polyelectrolyte possessing amine groups (amodimethicone). The stabilization of an emulsion of millimeter-sized droplets is achieved with this polymeric interface. Designed by millifluidic, the droplets are made one by one and a calibrated emulsion of oil in water is obtained. The process was developed by the company Capsum, with the objective to encapsulate perfumes or active ingredients for cosmetics. First, we characterize the adsorption and complexation of the polyelectrolytes at the oil-water interface with both static and dynamic tensiometry methods. Then, we study the mechanical properties of the polymeric membrane along with its capacity to stabilize emulsions, at the level of a collection of droplets undergoing compression which is applied either by gravity or by centrifugation, and also at the level of single droplets flowing through a glass capillary. Thanks to those various experimental methods, and depending on the physico-chemical conditions, the different emulsion stabilization regimes are highlighted. A major observation is that the amount of amodimethicone controls the anchoring of the carbomer at the interface, setting the interface state from fluid to solid, and therefore the corresponding emulsion stability. Moreover, when the membrane is solid, that is to say when the microgels are electrostatically cross-linked with the amodimethicone, a remarkable propagation of membrane rupture within an emulsion undergoing compression is revealed.

Keywords: Emulsion - Millimetric emulsion - Interface - Interfacial complexation - Polyelectrolyte - Membrane - Millifluidics - Compression - Flow