



**HAL**  
open science

# Etude de la déformation de gouttes à interface et rhéologie complexes

Majdi Boufarguine

► **To cite this version:**

Majdi Boufarguine. Etude de la déformation de gouttes à interface et rhéologie complexes. Autre. Université du Maine, 2011. Français. NNT : 2011LEMA1024 . tel-03092268

**HAL Id: tel-03092268**

**<https://theses.hal.science/tel-03092268>**

Submitted on 2 Jan 2021

**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.

# Etude de la déformation de gouttes à interface et rhéologie complexes



## Thèse

Présentée en vue de l'obtention du grade de :

Docteur de l'Université du Maine  
Spécialité Chimie et physico-chimie des polymères

Par

**Majdi BOUFARGUINE**

Soutenance le 07 Juin 2011 devant le jury composé de :

<b>Dr. SCHMITT Véronique</b>	CRPP (Bordeaux)	<b>Rapporteur</b>
<b>Pr. PANIZZA Pascal</b>	Institut de Physique de Rennes (Université de Rennes 1)	<b>Rapporteur</b>
<b>Dr. LANGEVIN Dominique</b>	Laboratoire de Physique des Solides (Université Paris Sud)	<b>Examineur</b>
<b>Dr. LEVY Florence</b>	L'OREAL France	<b>Examineur</b>
<b>Dr. PALIERNE Jean-François</b>	Laboratoire de physique (ENS de Lyon)	<b>Examineur</b>
<b>Pr. Lazhar BENYAHIA</b>	PCI (Université du Maine)	<b>Directeur de thèse</b>



# Remerciement

*Ce travail a été réalisé au sein du laboratoire Polymères, Colloïdes et Interfaces (UMR 6120) de l'université du Maine, dans le cadre d'une bourse de thèse co-financée par le Centre National de la Recherche Scientifique (CNRS) et la région des Pays de la Loire, sous la direction de Monsieur Lazhar BENYAHIA, professeur à l'Université du Maine.*

*Je tiens à remercier Madame Véronique SCHMITT, DR CNRS au CRPP (Bordeaux), et Monsieur Pascal PANIZZA, professeur à l'Université de Rennes 1, d'avoir examiné ce travail en tant que rapporteurs. Mes remerciements vont également à Madame Dominique LANGEVIN, Dr CNRS à l'université Paris Sud, d'avoir présidé le jury de thèse. Je tiens également à remercier Madame Florence LEVY, Directrice de Recherche à L'OREAL (France), et Monsieur Jean-François PALIERNE, CR CNRS au Laboratoire de physique (ENS de Lyon), d'avoir accepté d'être membre du jury de thèse.*

*Merci à mon directeur de thèse Lazhar BENYAHIA, pour ces grands efforts pour l'obtention du financement de cette thèse, de m'avoir permis d'expérimenter l'enseignement en tant que moniteur, et surtout de m'avoir dûment encadré au niveau scientifique et sociale durant les trois années de cette thèse. Merci pour les soutiens, la disponibilité, ta joie de vie et surtout pour la confiance que tu m'accordée dans ce travail.*

*Je n'oublie pas de remercier tout les gens qui n'ont pas économisé leurs conseils pour nous guider dans la réalisation de ce travail, je pense en particulier à Monsieur Jean François PALIERNE, Madame Véronique SCHMITT et Monsieur Taco NICOLAI (DR CNRS à PCI). Je remercie également Monsieur Jean-Luc MONEGER pour son assistance technique et Madame Danielle CHOPLIN pour sa réactivité administrative.*

*J'associe à mon remerciement tous les membres du laboratoire PCI, pour les bons moments vécus au sein du laboratoire ainsi qu'à l'extérieur : Komla, Celine, « Mon grand Frère » Salim, Emilie, Kuppan, Elise, Radwan, Fanny et tous les autres.*

*Ma femme, je la remercie pour la grande solidarité dans des moments très difficiles qu'elle a vécu ave moi au cours ma thèse. Mes parents, je les remercie pour être toujours fiers de moi même si j'ai choisi d'être loin d'eux. Mes parents à qui je dédie cette thèse.*



# Table des matières

## Chapitre I : Introduction et état de l'art

I.	Introduction .....	3
II.	Les tensioactifs .....	4
II.1.	Auto assemblage des tensioactifs .....	5
II.2.	Adsorption de tensioactifs aux interfaces liquides .....	7
II.3.	Adsorption à partir d'une phase liquide finie .....	10
II.4.	Modèle analytique .....	12
II.5.	Conclusion .....	15
III.	Les émulsions de Pickering .....	15
III.1.	Introduction .....	15
III.2.	Adsorption des particules solides sur les interfaces liquides .....	16
III.3.	Approche énergétique .....	17
III.4.	Stabilité des émulsions de Pickering .....	18
III.5.	Différents types de particules utilisées pour la stabilisation des émulsions .....	20
III.5.1.	Les particules de silice .....	20
III.5.2.	Les latex de polystyrène .....	20
III.5.3.	Particules d'argile .....	20
III.5.4.	Particules stimulables .....	21
III.6.	Conclusion .....	21
IV.	Déformation d'une goutte liquide isolée dans une matrice liquide .....	21
IV.1.	Introduction .....	21
IV.2.	Morphologie d'une goutte en déformation .....	22
IV.3.	Modélisation des gouttes en déformation .....	22
IV.4.	Etirement de la goutte .....	24
IV.5.	Relaxation de la goutte après un saut de déformation .....	25
IV.6.	Conclusion .....	27
V.	La rhéologie interfaciale .....	27
V.1.	Introduction .....	27
V.2.	Rhéologie interfaciale en cisaillement .....	27
VI.	Études des structures interfaciales de particules par rhéologie interfaciale .....	30
VI.1.	Structures interfaciales solides sur les interfaces huile/eau .....	30
VI.2.	Conclusion .....	32
VII.	Bibliographie .....	36

## Chapitre II : Matériaux et méthodes expérimentales

I.	Introduction .....	43
II.	Matériaux .....	43
II.1.	Phases continues .....	43
II.2.	Particules solides .....	44
II.3.	Tensioactifs .....	45
II.4.	Modification des particules de silice .....	47
III.	Méthodes de mesures .....	48

III.1. Granulométrie.....	48
III.2. Mesures rhéologiques.....	48
III.3. Rhéologie interfaciale .....	49
III.4. Dispositif de cisaillement contrarotatif .....	51
IV. Conclusion.....	53
V. Références .....	54

### **Chapitre III : Déformation d'une goutte d'une solution de tensioactif**

I. Introduction .....	57
II. Partie expérimentale.....	59
III. Résultats .....	60
III.1 Cinétique de relaxation d'une goutte contenant du tensioactif .....	60
III.2 Effet de l'âge de la goutte sur la relaxation.....	62
III.3 Évolution de la tension interfaciale dynamique .....	66
IV. Discussions des résultats .....	72
IV.1 Effet de la déformation.....	72
IV.2 Effet de l'âge de la goutte .....	73
IV.3 Modèle théorique.....	76
V. Conclusion.....	77
VI. Références .....	79

### **Chapitre IV : Relaxation d'une goutte de suspensions de particules solides nues**

I. Introduction .....	83
II. Partie expérimentale.....	84
III. Résultats .....	84
III.1. Relaxation d'une goutte d'eau sans particule.....	84
III.2. Effet de l'ajout de particules sur la relaxation d'une goutte d'eau.....	86
III.2.1. Effet de la chimie des particules et de la matrice.....	86
III.2.2. Effet de l'âge de la goutte .....	90
III.2.3. Effet de la concentration en particules .....	90
III.2.4. Effet de la taille des particules .....	93
III.3. Effet de la viscosité de la matrice.....	94
IV. Discussion .....	95
IV.1. Effet des particules sur l'interface .....	95
IV.2. Effet de la chimie des particules .....	95
IV.3. Effet de la chimie de la matrice .....	96
IV.4. Effet de la taille des particules .....	96
IV.5. Effet de la viscosité de la matrice .....	96
V. Conclusion.....	97
VI. Références .....	98

## Chapitre V : Déformation et relaxation d'une goutte de suspensions de nanoparticules de silice modifiées

I. Introduction.....	101
II. Partie expérimentale.....	101
II.1. Matériaux.....	101
II.1.1. Particules solides.....	101
II.1.2. Phases continues.....	102
II.2. Méthodes de mesures.....	102
III. Résultats.....	103
III.1. Relaxation de la goutte d'eau avec une interface pure.....	103
III.2. Effet de l'ajout de particules de silice sur la relaxation des gouttes.....	105
III.3. Effet de la modification des particules de silice.....	108
III.3.1. Rhéologie de la suspension de silice modifiée.....	108
III.3.2. Effet de la modification des particules sur la relaxation de la goutte.....	109
III.4. Influence de la déformation.....	113
III.5. L'effet du temps.....	115
III.6. Effet de l'état de surface des particules.....	116
III.6.1. Effet du taux de couverture de la silice.....	116
III.6.2. Effet de la concentration de la goutte en particules.....	119
III.6.3. Effet de la chimie de la molécule de tensioactif.....	121
III.6.4. Effet de la longueur de la chaîne alkyle.....	122
IV. Discussions.....	125
IV.1. Effet du mouillage des particules.....	131
IV.2. Effet de la concentration.....	133
IV.3. Effet de la molécule de tensioactif.....	133
V. Conclusions.....	134
VI. Références.....	135

## Chapitre VI : Propriétés rhéologiques d'une interface chargée de particules solides

I. Introduction.....	139
II. Matériaux et Méthodes de Mesures.....	139
II.1. Matériaux.....	139
II.2. Méthodes de mesures.....	140
II.2.1. Rhéologie interfaciale.....	140
III. Résultats.....	141
III.1. Évaluation des mesures de rhéologie interfaciale.....	141
III.2. Évolution de la rhéologie d'une interface chargée de particules.....	142
III.3. Effet du taux de couverture $\Gamma$ des particules.....	143
III.3.1. Cinétique de l'interface.....	143
III.3.2. Dépendance en fréquence des modules interfaciales de la structure finale de l'interface.....	146
III.3.3. Destruction de la structure interfaciale solide.....	146
III.4. Effet de la concentration des particules.....	148

III.4.1. Évolution du module interfacial.....	148
III.4.2. Dépendance en fréquence de la structure finale .....	149
III.4.3. Destruction de la structure finale de l'interface .....	149
IV. Discussion .....	150
IV.1. Effet de la modification de la surface des particules.....	150
IV.2. Évolution des modules rhéologique de l'interface.....	151
IV.3. Propriétés des structures gélifiées des particules de silice modifiées .....	154
IV.4. Corrélation déformation de la goutte / rhéologie interfaciale .....	158
V. Conclusion.....	160
VI. Références.....	162

## Conclusions générales et perspectives

I. Conclusions générales.....	165
II. Perspectives .....	166

## Annexes

### **Droplet deformation of a strongly shear thinning dense suspension of polymeric micelles**

Boufarguine, M., F. Renou, T. Nicolai, and L. Benyahia, <i>Rheologica Acta</i> , 2010. 49(6): p. 647-655.....	167
---	-----

---

# Chapitre I

## Introduction et état de l'art

I. Introduction .....	3
II. Les tensioactifs .....	4
II.1. Auto assemblage des tensioactifs .....	5
II.2. Adsorption de tensioactifs aux interfaces liquides .....	7
II.3. Adsorption à partir d'une phase liquide finie .....	10
II.4. Modèle analytique .....	12
II.5. Conclusion .....	15
III. Les émulsions de Pickering .....	15
III.1. Introduction .....	15
III.2. Adsorption des particules solides sur les interfaces liquides .....	16
III.3. Approche énergétique .....	17
III.4. Stabilité des émulsions de Pickering .....	18
III.5. Différents types de particules utilisées pour la stabilisation des émulsions .....	20
III.5.1. Les particules de silice .....	20
III.5.2. Les latex de polystyrène .....	20
III.5.3. Particules d'argile .....	20
III.5.4. Particules stimulables .....	21
III.6. Conclusion .....	21
IV. Déformation d'une goutte liquide isolée dans une matrice liquide .....	21
IV.1. Introduction .....	21
IV.2. Morphologie d'une goutte en déformation .....	22
IV.3. Modélisation des gouttes en déformation .....	22
IV.4. Etirement de la goutte .....	24
IV.5. Relaxation de la goutte après un saut de déformation .....	25
IV.6. Conclusion .....	27
V. La rhéologie interfaciale .....	27
V.1. Introduction .....	27
V.2. Rhéologie interfaciale en cisaillement .....	27
VI. Études des structures interfaciales de particules par rhéologie interfaciale .....	30
VI.1. Structures interfaciales solides sur les interfaces huile/eau .....	30
VI.2. Conclusion .....	32
VII. Bibliographie .....	36



## I. Introduction

Les émulsions sont des mélanges d'au moins deux liquides non miscibles dont l'un est sous forme de gouttes dispersées dans le deuxième liquide. Elles constituent une classe de matériaux très répandue dans plusieurs domaines d'applications compte-tenu des propriétés d'usage qu'elles peuvent véhiculer avec un simple mélange des fluides de départ. En effet, il n'y a pas plus simple que mélanger des phases pour créer des nouvelles saveurs dans l'agroalimentaire ou des propriétés rhéologiques inédites, de nouveaux bitumes ou matériaux polymères... Les émulsions peuvent se trouver dans l'industrie agroalimentaire (sauces, crèmes desserts...), dans l'industrie des cosmétiques et des produits pharmaceutiques (crèmes de beauté et médicinales, fond de teint...) dans le génie civil (peinture, bitume,...) en passant par les industries agrochimiques, pétrolières et environnementales comme le traitement des eaux usées et la récupération du pétrole.

Les propriétés finales des émulsions dépendent de la physico-chimie du système et de la rhéologie des phases et des interfaces ou interphases. Plusieurs propriétés sont recherchées et la stabilité de l'émulsion reste une gageure aussi bien pour les industriels que dans les études académiques. En effet, l'incompatibilité entre les phases génère, ou peut générer, inévitablement une séparation de phase rendant l'émulsion inexploitable dans le temps.

Des émulsions stables peuvent être obtenues en ajoutant un troisième composant qui conduit à la stabilisation comme à la dispersion lors de la fabrication de l'émulsion. Souvent, ces composants sont de taille négligeable devant la taille des gouttes et ont la caractéristique de pouvoir se localiser entre les deux phases et de créer une barrière à la coalescence des gouttes. Les plus usuels sont les tensioactifs. Ce sont des molécules de petite taille ne dépassant pas quelques nanomètres. En revanche, certains systèmes sont stabilisés par des protéines ou agrégats de protéines [1], des biopolymères comme la gélatine [2] ou des copolymères à blocs [3]. Plus récemment, commence à apparaître des émulsions stabilisées par des particules solides, connues sous le nom d'émulsions de Pickering [4] même si le mécanisme a été décrit depuis un siècle [5].

Les différences essentielles entre les petits tensioactifs et les particules solides résident dans la dynamique de ces deux espèces aux interfaces liquide/air ou liquide/liquide. Les petites molécules de tensioactif s'adsorbent et se désorbent de l'interface de manière continue

---

avec des temps d'échange très faibles conduisant à une émulsion instable thermodynamiquement. À long terme, les émulsions peuvent se déstabiliser. Pour limiter cet inconvénient, des molécules plus grandes sont utilisées comme la gélatine. Ces grosses molécules ont un temps d'échange et d'organisation très lent à l'interface ce qui peut inhiber la coalescence et conduire à une certaine stabilité de l'émulsion. En l'occurrence, l'utilisation de particules solides relativement grandes peut conduire à des tailles de gouttes millimétriques, ce qui est inenvisageable avec des petites molécules tensioactives [4] à l'exception des polymères. En effet, l'énergie de détachement des particules solides à l'interface devient rapidement très grande devant l'énergie thermique (mouvement Brownien) rendant leur accrochage irréversible à l'interface [4].

En plus du mécanisme de stabilisation, l'utilisation de particules solides ou assimilés (agrégats de protéines) peut présenter un avantage d'un point de vue écologique. En effet, il est possible de trouver relativement facilement des particules solides non toxiques contrairement aux tensioactifs [4].

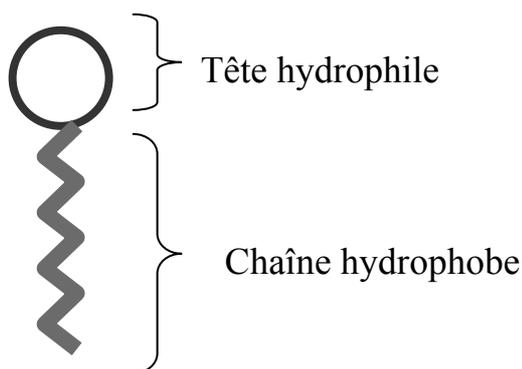
L'intérêt économique suscité par les émulsions de Pickering a suscité la curiosité des chercheurs académiques qui, depuis ces deux dernières décennies, s'intéressent davantage à ces systèmes qui présentent une richesse thématique fondamentale intéressante.

La littérature des émulsions reste extrêmement riche et une analyse bibliographique, dans le cadre d'une thèse par exemple, ne peut être exhaustive. Compte tenu des orientations thématiques envisagées dans ce travail de thèse, nous avons limité l'analyse bibliographique à certains phénomènes qu'il est nécessaire d'introduire pour situer et discuter les résultats de ce travail. En particulier, nous allons rappeler quelques notions sur les tensioactifs, certaines propriétés de colloïdes. Nous allons finir par décrire la dynamique de déformation de relaxation de goutte isolée dans une matrice liquide et la façon d'exploiter ces données pour rendre compte de la dynamique des espèces aux interfaces. Finalement, nous présenterons quelques notions sur la rhéologie interfaciale qui, manifestement, a une incidence considérable sur les propriétés des émulsions de Pickering.

## II. Les tensioactifs

Un tensioactif (appelé aussi surfactant ou agent de surface) est une molécule qui a la propriété de se localiser aux interfaces, que ce soit des interfaces liquide/vapeur,

liquide/solide ou liquide/liquide. Une fois collée à l'interface (adsorbée), cette molécule modifie les propriétés physicochimiques de ces interfaces. Généralement, elle se présente sous forme d'une tête hydrophile (groupement polaire ionique ou non ionique) collée à une molécule hydrophobe (chaîne lipophile). Cette architecture donne à la molécule un caractère amphiphile. Selon l'état de charge de la tête hydrophile, les tensioactifs sont dits anioniques, cationiques ou zwitterioniques (tête avec une partie anionique et une autre cationique).



**Fig.I-1** : Représentation schématique d'une molécule de tensioactif.

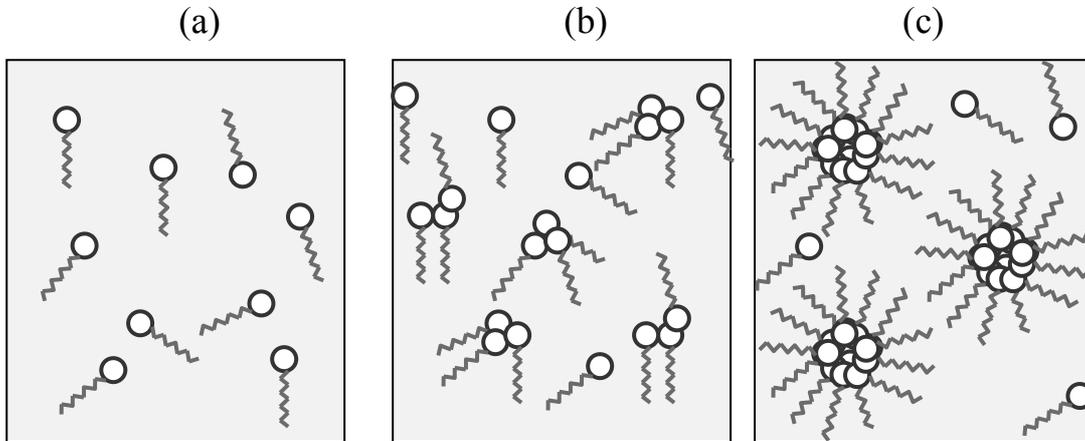
L'utilisation de tensioactifs dans les émulsions réduit la tension interfaciale et conduit à une meilleure dispersion ou une émulsion fine par la diminution de la taille des gouttelettes. En effet, la diminution de la tension de surface permet de disperser deux milieux (solide, liquide ou vapeur) avec une énergie plus faible que celle nécessaire sans tensioactif. Elle permet aussi de changer les propriétés de mouillage des surfaces solides.

La diminution de la tension interfaciale est due à une organisation des molécules de tensioactif à l'interface. L'affinité de la tête et la queue du tensioactif avec la phase hydrophile et lipophile respectivement, conduit à l'organisation et l'orientation du tensioactif à l'interface. Cette organisation conduit à la baisse de l'incompatibilité entre les deux phases et la réduction de la tension de surface. Cette dernière dépendra de la nature chimique du tensioactif mais également de son état d'organisation et de sa densité à la surface, générant une élasticité qui contribuera également à la réduction de la coalescence [6].

### ***II.1. Auto assemblage des tensioactifs***

Une fois dispersées dans un solvant sélectif de l'un des blocs du tensioactif, aux faibles concentrations, les molécules de tensioactifs sont sous forme unimères. En augmentant la concentration, les tensioactifs s'agrègent à partir d'une concentration critique appelée concentration critique d'agrégation (CAC) (**Fig.I-2**). La croissance des agrégats augmente

avec la concentration jusqu'à une concentration appelée la concentration critique de micellisation (CMC) à partir de laquelle des structures nanométriques appelées micelles commencent à se former (**Fig.I-2**).



**Fig.I-2** : Auto assemblage des tensioactifs dans l'huile (a)  $C < CAC$  (b)  $CAC < C < CMC$  (c)  $C > CMC$

La CAC comme la CMC sont liées à une propriété importante d'un tensioactif : sa solubilité dans les phases (eau ou huiles). Généralement, cette propriété est évaluée avec un paramètre appelé le HLB (hydrophile lipophile balance) introduit par Griffin en 1949 [7]. Ce paramètre reflète la composition relative de la molécule de tensioactif en termes de groupement hydrophile et groupement lipophile. Davies [8] propose une méthode pour la détermination de ce nombre en partant des HLB des différents groupements constituant la molécule de tensioactif (Eq.I-1).

$$HLB = 7 + \sum H_h - \sum H_l \quad \text{Eq.I-1}$$

$H_h$  et  $H_l$  sont les HLB des groupements hydrophiles et lipophiles, respectivement.

Le HLB a été depuis longtemps utilisé pour prédire le type d'activité du surfactant dans un mélange eau/huile. On peut résumer l'activité du surfactant en fonction de son HLB dans l'échelle ci-dessous.

Pour les solutions aqueuses de tensioactif, la température a également une influence sur la solubilité du tensioactif. Pour les tensioactifs ioniques, il existe une température, appelée température de Kraft, au-dessus de laquelle ils sont parfaitement solubles dans l'eau. En revanche, les tensioactifs non ioniques peuvent démixer (solution trouble) par élévation de température.

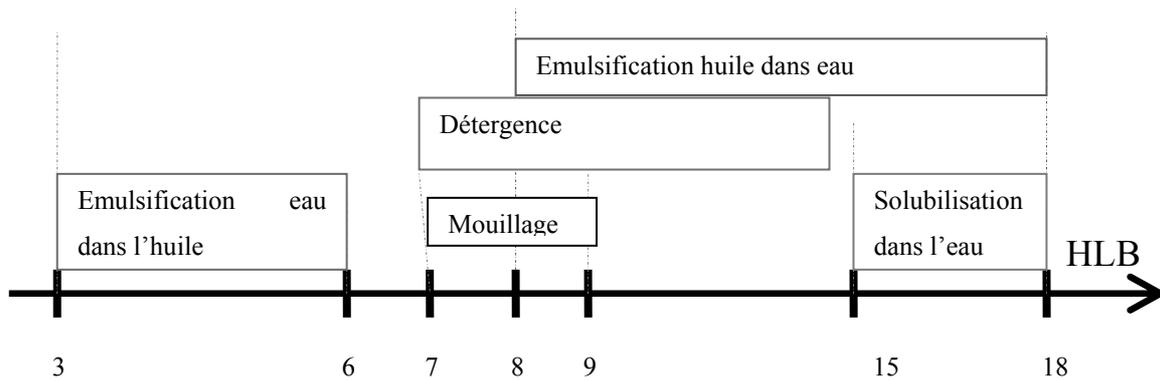


Fig.I-3 : Activité interfaciale du tensioactif en fonction du HLB [9].

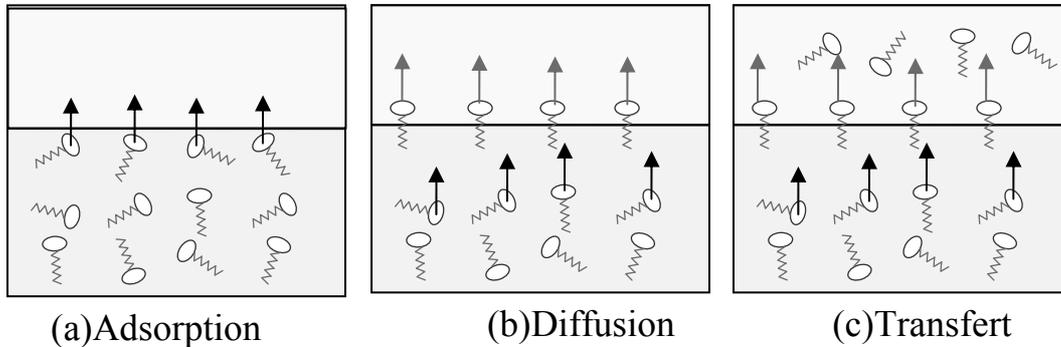
## II.2. Adsorption de tensioactifs aux interfaces liquides

Comme dans le cas d'interfaces liquide/air, les tensioactifs diffusent vers l'interface liquide/liquide pour la peupler mais en plus, peuvent diffuser dans les deux phases pour équilibrer la pression osmotique [10]. En fait, le paramètre de ce processus est la solubilité du tensioactif dans les deux phases qui n'est jamais nulle et dans certains cas peut être à l'origine du processus principal agissant sur l'adsorption [11, 12]. Par ailleurs, et compte tenu de la pression osmotique, les rapports volumiques, les concentrations et la géométrie des phases continues peuvent influencer et conditionner l'adsorption [10]. La densité de tensioactif sur l'interface atteint donc un état d'équilibre qui est fonction de tous les paramètres cités ci-dessus. Pour atteindre cet état d'équilibre, le système évolue en fonction des conditions initiales. Cet équilibre peut aussi être perturbé par plusieurs processus comme la création d'une nouvelle interface « fraîche » ou la variation de la concentration en tensioactif. On parle donc de dynamique d'adsorption vers un état d'équilibre. Cette dynamique implique différents mécanismes qui favorisent ou s'opposent à l'adsorption du tensioactif sur l'interface, jusqu'à l'atteinte d'un état d'équilibre.

Les deux mécanismes principaux sont l'adsorption/désorption de tensioactif entre l'interface et la couche de solution juste en contact avec elle (couche de déplétion) et la diffusion du tensioactif dans le volume pour équilibrer la concentration dans les phases continues (pression osmotique).

La concentration de la couche de déplétion varie à cause de l'adsorption/désorption de tensioactif sur l'interface. Cette variation de la concentration va être la force motrice de la diffusion des tensioactifs dans la phase continue (**Fig.I-4**) qui va équilibrer la concentration entre la couche de déplétion et le reste du volume sous l'effet de la différence de pression

osmotique. Cette équilibration va relancer l'adsorption/désorption au niveau de l'interface et le cycle reprendra jusqu'à atteindre un équilibre. Le transfert de tensioactif vers la phase vide est aussi un mécanisme qui affecte l'équilibre de l'interface (**Fig.I-4-(c)**).



**Fig.I-4** : Adsorption et diffusion du tensioactif à partir d'une solution aqueuse vers l'interface eau/huile.

Généralement, l'adsorption des petites molécules de tensioactifs à l'interface est beaucoup plus rapide que leur diffusion dans la phase continue. Ainsi, pour la plupart des tensioactifs, la diffusion est le mécanisme qui contrôle la dynamique d'adsorption [13]. En revanche, ceci ne s'applique pas aux tensioactifs qui présentent une structure complexe comme les biopolymères ou certaines protéines. En effet, dans ces cas, l'adsorption peut se produire avec des transformations au niveau de l'interface comme par exemple le changement de conformation des molécules adsorbées et la réorganisation de la couche de tensioactifs adsorbés [14, 15].

La contribution de tous ces mécanismes implique la variation de la densité  $\Gamma$  de tensioactifs adsorbés au cours du temps suite au flux des molécules de tensioactif à l'interface (Eq.I-2).

$$\frac{d\Gamma}{dt} = \Phi_a - \Phi_d + \Phi_{org} \quad \text{Eq.I-2}$$

$\Phi_a$  et  $\Phi_d$  sont les flux d'adsorption et de désorption respectivement.  $\Phi_{org}$  est le flux relatif à un processus interne à l'interface (réorganisation, orientation...). Généralement, ces différents flux dépendent de la densité de tensioactif elle-même ainsi que des concentrations en tensioactif dans les deux phases. Plusieurs modèles physiques, appelés isothermes d'adsorption, ont été développés pour décrire ces flux. Pour la plupart de ces modèles (Tab.I-1), comme celui de Henry, Langmuir, ou de Frumkin, le flux d'adsorption est proportionnel à

la concentration  $c_s$  de la couche de déplétion. Le flux de désorption, quant à lui, dépend seulement de  $\Gamma$ . L'équation de la cinétique d'adsorption devient donc :

$$\frac{d\Gamma}{dt} = k_a g(\Gamma) c_s - k_d f(\Gamma) + \Phi_{org}(c_s, \Gamma) \quad \text{Eq.I-3}$$

$k_a$  et  $k_d$  sont les coefficients d'adsorption et de désorption, qui dépendent du modèle considéré et sont liés à la cinétique [16]. Les fonctions  $f$ ,  $g$  et  $\Phi_{org}$  dépendent également du modèle d'adsorption choisi.

Le Tab.I- 1 présente ces paramètres pour les modèles d'adsorption les plus utilisés. Ces modèles sont de deux types, selon la dépendance ou non du flux d'adsorption avec la densité de couverture de l'interface  $\Gamma$ . Le dernier modèle (2-States), qui prend en compte la réorganisation de l'interface, considère que la molécule de tensioactif peut avoir deux conformations 1 et 2 sur l'interface. La constante  $k_{12}$  est le coefficient du processus de transformation de la molécule de 1 vers 2.  $\omega_i$  et  $\Gamma_i$  représentent, respectivement, la surface occupée et la densité de la molécule à la conformation  $i=1$  ou 2 [17].  $\omega_\Sigma = \frac{\omega_1 \Gamma_1 + \omega_2 \Gamma_2}{\Gamma_1 + \Gamma_2}$  est la surface moléculaire moyenne du tensioactif.

Modèle	$g(\Gamma)$	$f(\Gamma)$	$\Phi_{org}$
Henry	1	$\Gamma$	
Freundlich	1	$K \cdot \Gamma^m$	
Van Der Waals	1	$\frac{\Gamma}{1-b\Gamma} \exp\left(\frac{b\Gamma}{1-b\Gamma} - \frac{2H \cdot \Gamma}{kT}\right)$	
Langmuir	$1 - \frac{\Gamma}{\Gamma_\infty}$	$\Gamma$	
Frumkin	$1 - \frac{\Gamma}{\Gamma_\infty}$	$\Gamma \exp\left(\frac{2H \cdot \Gamma}{kT}\right)$	
2-States	$1 - \omega \Gamma$	$\Gamma$	$k_{12} \left( \left( \frac{\omega_1}{\omega_2} \right)^\alpha (1 - \omega_\Sigma \Gamma)^{\frac{\omega_1 - \omega_2}{\omega_2}} \Gamma_2 - \Gamma_1 \right)$

**Tab.I- 1** : Modèles d'isotherme d'adsorption.  $K$ ,  $b$ ,  $H$ ,  $\Gamma_\infty$ ,  $m$ ,  $\omega$  sont des constantes déterminées empiriquement.

Pour identifier les mécanismes qui contrôlent la dynamique d'adsorption dans un système donné, il convient de comparer l'échelle de temps de chaque mécanisme. Des temps

caractéristiques pour chaque mécanisme peuvent être estimés en considérant à l'équilibre tous les autres mécanismes ( **Tab.I-2**).

$\tau_D$ (diffusion)	$\tau_{or}$ (organisation)	$\tau_a$ (adsorption/desorption)
$\frac{1}{D} \left( \frac{\Gamma_{equ}}{c_{s,equ}} \right)^2$	$\frac{1}{k_{12} \left[ 1 + \frac{\Gamma_{1,equ}}{\Gamma_{2,equ}} \right]}$	$\frac{1}{k_a \omega_\Sigma c_{s,equ}}$

**Tab.I-2** : Temps caractéristiques des différents mécanismes. D est le coefficient de diffusion dans les phases continues,  $c_s$  est la concentration de la couche de déplétion.

En conséquence, on distingue plusieurs cas possibles : 1/  $\tau_d \gg \tau_a$ ,  $\tau_{or}$  la dynamique d'adsorption est contrôlée par la diffusion si le temps caractéristique de la diffusion à l'intérieur de la phase continue est dominant ; 2/  $\tau_a \gg \tau_d$ ,  $\tau_{or}$  dynamique d'adsorption contrôlée par l'adsorption ; 3/  $\tau_{or} \approx \tau_d \gg \tau_a$  dynamique d'adsorption avec une organisation sur l'interface.

Tous les mécanismes décrits ci-dessus conduisent l'interface vers un état d'équilibre où le tensioactif se répartit entre les deux phases. Le rapport entre les concentrations en tensioactif dans les différentes phases est appelé coefficient de répartition.

$$k_p = \frac{c_{eq}^1}{c_{eq}^2} \quad \text{Eq.I-4}$$

Ce coefficient est spécifique à chaque système (phases continues + tensioactif) et il est indépendant de la quantité de tensioactif présente. Ainsi, on s'attend que dans le cas où l'adsorption est limitée par la diffusion, l'état d'équilibre ainsi que la cinétique soient dictés non seulement par la solubilité du tensioactif dans les deux phases, mais également par sa concentration et le volume des deux phases.

D'un point de vue théorique, cette question a été traitée par plusieurs auteurs. Nous allons reporter ici uniquement le cas qui nous semble adapté à la situation considérée dans ce travail de thèse : la diffusion d'un volume fini vers un volume infini.

### ***II.3. Adsorption à partir d'une phase liquide finie***

Beaucoup de modèles existent pour décrire l'adsorption et la diffusion des tensioactifs entre deux phases liquides en contact [18]. Nous allons seulement introduire ici le cas qui nous semble pertinent pour notre étude : la diffusion du tensioactif d'un volume fini vers un volume infini, qui engendre des effets remarquables sur la dynamique d'adsorption, surtout si

les conditions initiales sont loin de l'équilibre. En effet, dans ce cas, la déplétion du volume fini couplé au transfert à travers l'interface induit une variation non-monotone de l'adsorption  $\Gamma(t)$  qui engendre un minimum dans la tension interfaciale dynamique  $\gamma_{\text{int}}(t)$ . Ce phénomène a été observé pour la première fois par Mansfield [19] en 1952, et ce n'est qu'en 1980 que Rubin et Radke [20] ont modélisé le processus d'adsorption de tensioactif à l'interface entre deux volumes finis maintenus en agitation et dont l'une des deux phases contient tout le tensioactif au début de l'expérience. Le flux de matière entre le volume et la couche à proximité de l'interface a été décrit dans l' Eq.I-5 selon le modèle de Nernst [21], alors que l'échange entre cette couche et l'interface était décrit par le modèle de Langmuir.

$$V_i \frac{dc_i}{dt} = -\frac{AD_i}{\delta_i} (c_i - c_{s,i}) \quad \text{Eq.I-5}$$

$V_i$  est le volume de la phase  $i$ ,  $c_i$  sa concentration,  $D_i$  est le coefficient de diffusion du tensioactif dans la phase  $i$ ,  $\delta_i$  est l'épaisseur de la monocouche de tensioactif dans la phase  $i$ , et  $c_{s,i}$  est la concentration de la couche de déplétion dans la phase  $i$ .

Le modèle présenté permet d'expliquer l'allure de l'évolution de la tension interfaciale qui passe par un minimum observé [19]. Les conditions d'apparition de ce type d'évolution dépendent des volumes, des coefficients de diffusion ainsi que des coefficients d'adsorption et de désorption du tensioactif dans les deux phases. Les coefficients d'adsorption et de désorption sont liés aux coefficient de partition  $k_p$  et à l'adsorption  $\Gamma$ .

Ferrari et al. [11, 22] ont reporté une étude expérimentale sur la dynamique d'adsorption de diméthyle phosphine oxyde à l'interface eau/hexane, en fonction du coefficient initial de répartition de tensioactif et des volumes relatifs des deux liquides. La tension interfaciale dynamique  $\gamma_{\text{int}}(t)$  a été mesurée par la méthode de goutte pendante. Le volume de la goutte de solution de surfactant est 1000 fois plus petit que le volume de la matrice d'hexane dans laquelle elle est injectée ( $Q=V_{\text{hex}}/V_{\text{eau}}=10^3$ ). Les auteurs ont observé que l'évolution de la tension interfaciale  $\gamma_{\text{int}}$  au cours du temps passe toujours par un minimum puis augmente pour atteindre une valeur d'équilibre. Ce minimum, bien en-dessous des tensions interfaciales d'équilibre, peut être intéressant pour certains processus d'émulsification qui permettraient d'obtenir des gouttes de très petite taille. Par ailleurs, les auteurs ont observé la disparition du minimum dans l'évolution de la tension interfaciale pour des faibles valeurs de  $Q$ .

Quand  $Q$  est très grand, la quantité de tensioactif disponible est très faible par rapport au volume total du système. De ce fait,  $\gamma_{\text{int}}(t)$  diminue rapidement au début, puisque, pour une interface propre, l'adsorption du tensioactif est instantanée. D'autre part, la désorption vers l'autre phase augmente avec la densité de tensioactif sur l'interface. La diffusion du tensioactif dans le grand volume de la phase extérieure permet une désorption continue du tensioactif dans cette phase. Ainsi, le transfert du tensioactif de la goutte vers la phase extérieure continue jusqu'à épuisement de la quantité de tensioactif dans la goutte. On observe alors une réaugmentation de  $\gamma_{\text{int}}(t)$ .

Au contraire, pour un  $Q$  très faible, la phase extérieure est rapidement saturée. La désorption vers cette phase s'arrête. La diminution de  $\gamma_{\text{int}}(t)$  est monotone jusqu'à une valeur d'équilibre.

En 1997, Liggieri & al. [12] ont modélisé l'adsorption contrôlée par diffusion à partir d'une goutte de rayon  $R_1$ , entourée par une coquille sphérique de rayon  $R_2$ . L'effet du rapport de volume  $Q=(R_1/R_2)^3$  a été étudié. L'apparition d'un minimum dans  $\gamma_{\text{int}}(t)$  est constaté à partir d'un rapport de volume  $Q>1$ . La valeur du minimum augmente avec la concentration du tensioactif. Ces résultats ont été observés sur une large gamme de coefficients de diffusion ( $0.1<D_1/D_2<10$ ) et de coefficients de répartition ( $0,1<k_p<100$ ).

Dans le cas où  $Q>1000$ ,  $\gamma_{\text{int}}(t)$  passe par un minimum puis ré-augmente jusqu'à atteindre la valeur d'une interface propre. En effet, la matrice a un volume infini par rapport à la goutte ce qui permet de considérer la concentration à l'intérieur de la matrice toujours nulle ( $c_2(t)=0$ ). Le tensioactif se desorbe donc de façon continue dans cette phase jusqu'à l'épuisement de la quantité de tensioactif contenue dans le volume de la goutte.

La tension interfaciale  $\gamma_{\text{int}}(t)$  calculée par ce modèle s'accorde avec les données expérimentales de Liggieri & al. [12]. Pour les grandes concentrations, on observe des déviations par rapport au modèle. Cet écart est dû à des tensions interfaciales très faibles. La déformation de la goutte pendante devient donc non négligeable et diverge de la forme sphérique adoptée par le modèle qui suppose une symétrie sphérique de la goutte.

#### ***II.4. Modèle analytique***

Des solutions analytiques asymptotiques sont obtenues par Filippov et Filippova [23] qui permettent de prédire la cinétique d'adsorption et la tension interfaciale dynamique  $\gamma_{\text{int}}(t)$  à

une interface liquide-liquide pour des systèmes finis (une goutte sphérique), en tenant compte de la diffusion dans les phases et l'isotherme d'adsorption à l'interface du tensioactif. Ils ont donné des équations approximatives à court et long termes pour l'étude de la dynamique d'adsorption à l'interface sphérique liquide-liquide. En supposant que le tensioactif est contenu initialement dans la goutte, différents cas ont été analysés :

1<sup>er</sup> cas : adsorption à partir de la goutte sans transfert vers l'autre phase ( $k_p=0$ ). Dans ce cas, l'accumulation du tensioactif n'est possible que sur la face de l'interface du côté de la goutte. Pour ce système la tension interfaciale suit une évolution décroissante jusqu'à atteindre une valeur d'équilibre.

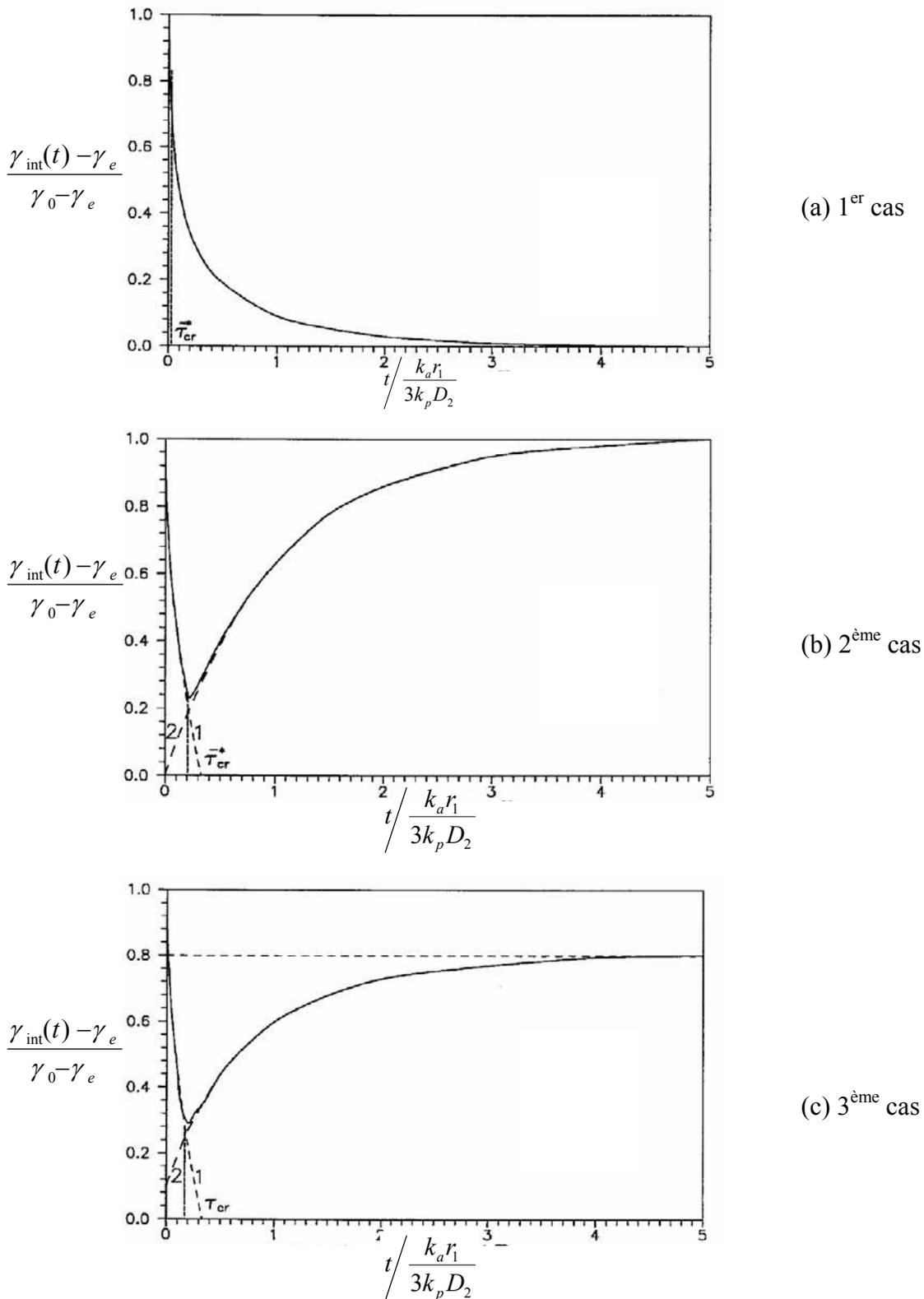
2<sup>ème</sup> cas : phase extérieure infinie. Ce modèle prédit aussi deux régimes de l'évolution de la tension interfaciale: une chute vers un minimum avec une loi de puissance (Eq.I-7)) suivie d'une allure croissante avec une loi exponentielle (Eq.I-7). Les paramètres de ces deux lois ont été établis à partir de paramètres relatifs au tensioactif.

$$\text{Si } t < t_{\text{crit}} \Rightarrow \gamma_{\text{int}}(t) = \gamma_e - (2c_0 \sqrt{\frac{D_1 RT}{\Gamma_{\text{max}}}} \cdot t^{1/2}) \quad \text{Eq.I-6}$$

$$\text{Si } t > t_{\text{crit}} \Rightarrow \gamma_{\text{int}}(t) = \gamma_e - RT \cdot \Gamma_{\text{max}} \exp\left(-\frac{k_a r_1}{3k_p D_2} t\right) \quad \text{Eq.I-7}$$

$\gamma_e$  est la tension interfaciale à l'équilibre final,  $\Gamma_e$  est la densité d'adsorption de tensioactif sur l'interface à l'équilibre,  $r_1$  est le rayon de la goutte,  $D_2$  est le coefficient de diffusion dans le milieu extérieur,  $k_a$  et  $k_p$  sont les coefficients d'adsorption et de répartition de la molécule de tensioactif.

3<sup>ème</sup> cas : phase extérieure finie. Dans ce cas on considère que la phase à l'extérieur de la goutte est une coque d'épaisseur  $r_2$  du même ordre de grandeur que  $r_1$ . Pour cette goutte, on n'atteint pas l'épuisement du tensioactif de la goutte, puisqu'à court terme on peut atteindre un équilibre de répartition du tensioactif tel que  $c_1=k_p c_2$ . L'allure de la courbe d'évolution de la tension interfaciale a la même évolution que le 2<sup>ème</sup> cas, sauf que son augmentation au cours du deuxième régime s'arrête à une tension interfaciale plus basse que dans le cas d'une phase extérieure infinie.



**Fig.I-5 :** Différentes allures de  $\gamma_{\text{int}}(t)$  d'une goutte de solution de tensioactif [23].  
 (a) tensioactif insoluble dans la phase extérieure, (b) tensioactif soluble dans la phase extérieure infinie, (c) tensioactif soluble dans la phase extérieure finie. Les axes des temps et de la tension interfaciale ont été normalisés par rapport au coefficient du modèle comme expliqué sur le graphe.  $\gamma_e$  et  $\gamma_0$  sont les tensions interfaciales à l'équilibre et de l'interface pure respectivement.

Pour les deux derniers cas, le modèle prédit le passage par un minimum de la tension interfaciale. Pour le cas d'une phase externe finie, la condition de l'apparition du minimum est indépendante du coefficient de répartition  $k_p$  ce qui s'accorde avec ce qui a été observé précédemment [11, 12]. Cette condition est donnée par :

$$D_1/D_2 > H(Q) \quad \text{Eq.I-8}$$

$$H(Q) = \frac{2(Q^2 + Q + 1)}{(20Q^4 + 7Q^3 - 6Q^2 - 14Q - 7)(Q - 1)} \quad \text{Eq.I-9}$$

### ***II.5. Conclusion***

L'adsorption des tensioactifs aux interfaces liquide-liquide est un phénomène qui dépend donc de plusieurs paramètres liés à la molécule de tensioactif, à l'interface, aux deux phases ainsi qu'aux paramètres du système global (volume, géométrie...etc.). Plusieurs processus, rarement traités dans la littérature, autre que la diffusion, l'adsorption et la réorganisation peuvent influencer la dynamique d'adsorption (réaction chimique sur l'interface, dégradation des tensioactifs...)

De plus, la plupart des paramètres et les mesures permettant l'étude de ces systèmes ne sont pas facilement accessibles, comme les coefficients thermodynamiques des molécules de tensioactif (diffusion, répartition, adsorption, désorption, orientation...). Jusqu'à présent, les dispositifs utilisés pour la mesure de la tension interfaciale dynamique présentent souvent des artefacts dus à la difficulté de manipuler les interfaces liquide-liquide et les molécules de tensioactifs très actifs.

## **III. Les émulsions de Pickering**

### ***III.1. Introduction***

Les émulsions de Pickering [24] sont des systèmes composés de deux fluides immiscibles avec des particules solides intégrant l'interface communes des ces deux fluides. Le rôle des particules est en général la stabilisation de l'émulsion sans recours à un tensioactif qui présente dans quelques cas une contrainte à l'utilisation finale.

Comme dans le cas des émulsions stabilisées par des tensioactifs, la formation des émulsions de Pickering nécessite une agitation mécanique relativement importante. Cette

agitation va permettre, d'une part, de former des petites gouttes de la phase dispersée dans la phase continue et, d'autre part, d'adsorber les particules sur l'interface de la goutte. Au repos, les petites gouttes peuvent commencer à coalescer pour minimiser l'aire interfaciale entre les deux phases. Parallèlement, la densité des particules déjà adsorbées, augmente avec la coalescence. Une fois que la surface des gouttes est saturée par des particules, la coalescence des gouttes s'arrête : c'est le phénomène de coalescence limitée [25]. C'est une propriété qui permet de fabriquer des émulsions calibrées [26-28] en agissant sur la quantité de particules introduites dans l'émulsion. Les émulsions stabilisées par des particules sont généralement composées de gouttes floculées. Ces gouttes peuvent dans certaines conditions avoir des formes non-sphériques [26, 28, 29].

### ***III.2. Adsorption des particules solides sur les interfaces liquides***

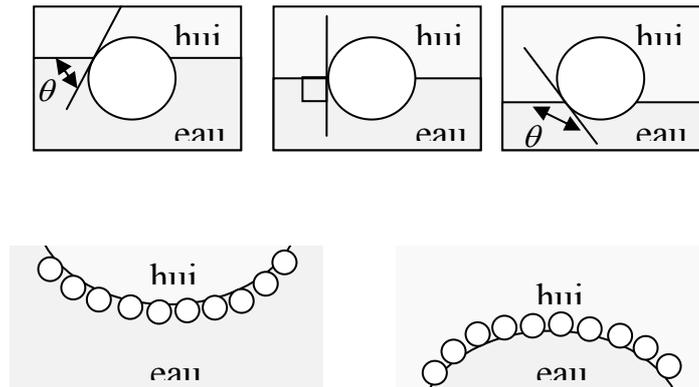
Ramsden [5] en 1903 et Pickering [24] en 1907 ont montré qu'il est possible de stabiliser des émulsions uniquement avec des particules colloïdales avec la formation d'une membrane de ces particules qui couvre l'interface des gouttes. Finkle et al. [30] ont observé que le mouillage des particules solides par les deux phases conditionne le type d'émulsion créée au cours de l'émulsification car le mouillage des particules par les deux phases n'est pas le même. La phase qui mouille mieux les particules devient généralement la phase continue. Afin de quantifier le mouillage des particules, la notion d'angle de contact a été introduite. Cet angle est l'équivalent de la balance HLB caractéristique des tensioactifs.

L'angle de contact  $\theta$  est l'angle que forme l'interface avec la surface des particules au niveau de la ligne de contact particule/huile/eau. En conséquence, cet angle dépend des tensions de surface entre la surface des particules et chacune des phases  $\gamma_{s/huile}$  et  $\gamma_{s/eau}$  ainsi que de la tension interfaciale entre l'eau et l'huile  $\gamma_{eau/huile}$  d'après l'équation de Young [31] qui s'écrit :

$$\cos(\theta) = \frac{\gamma_{s/huile} - \gamma_{s/eau}}{\gamma_{eau/huile}} \quad \text{Eq.I-10}$$

Pour avoir un mouillage équilibré de l'interface ( $\theta=90^\circ$ ) les tensions de surface des particules solides avec l'eau et l'huile doivent être très proches. Autrement dit, les particules doivent avoir des affinités égales avec l'huile et avec l'eau.

En 1954, Schulman et Leja [32] ont étudié le type d'émulsion eau/huile créé en fonction de la variation de l'angle de contact  $\theta$  des particules avec l'interface.  $\theta$  a été modulé par l'ajout de tensioactifs de différentes longueurs de chaînes alkyles. Le tensioactif s'adsorbe sur des particules de baryte BaSO<sub>4</sub>. Des émulsions directes, huile dans l'eau, ont été observées pour des particules qui ont un angle de contact  $\theta < 90^\circ$  (l'eau mouille mieux les particules). Pour  $\theta > 90^\circ$  (particules plus mouillées par l'huile) le type d'émulsion est indirecte (eau dans l'huile). Ce résultat est à comparer avec les émulsions stabilisées par les tensioactifs dont le type est conditionné par la valeur du HLB (voir paragraphe précédent).



**Fig.I-6** : Positions de particules solides sphériques adsorbées à une interface eau/huile. L'angle de contact  $\theta$  conditionne le type de l'émulsion, directe (à gauche) ou inverse (à droite).

### III.3. Approche énergétique

Pour expliquer l'effet stabilisant des particules solides, une approche énergétique a été présentée par Levine et al. [33, 34] dans laquelle ils introduisent l'énergie interfaciale attribuée à une particule adsorbée. Cette énergie est due au remplacement de l'interface liquide/liquide par une interface liquide/solide tout autour de la particule adsorbée. L'énergie de cette nouvelle interface dépend donc d'une part de la nouvelle aire interfaciale (surface de la particule  $s=4\pi r^2$ ) et d'autre part des tensions de surface  $\gamma_{s,i}$  entre la surface des particules avec les différentes phases (i pour l'eau et h pour l'huile) qui lui sont adjacentes. Le dernier terme de l'équation correspond à la suppression de l'interface liquide/liquide.

$$E = \pi r^2 [2\gamma_{s,h}(1 - \cos \theta) + 2\gamma_{s,e}(1 + \cos \theta) - \gamma_{e,h} \sin^2 \theta] \quad \text{Eq.I-11}$$

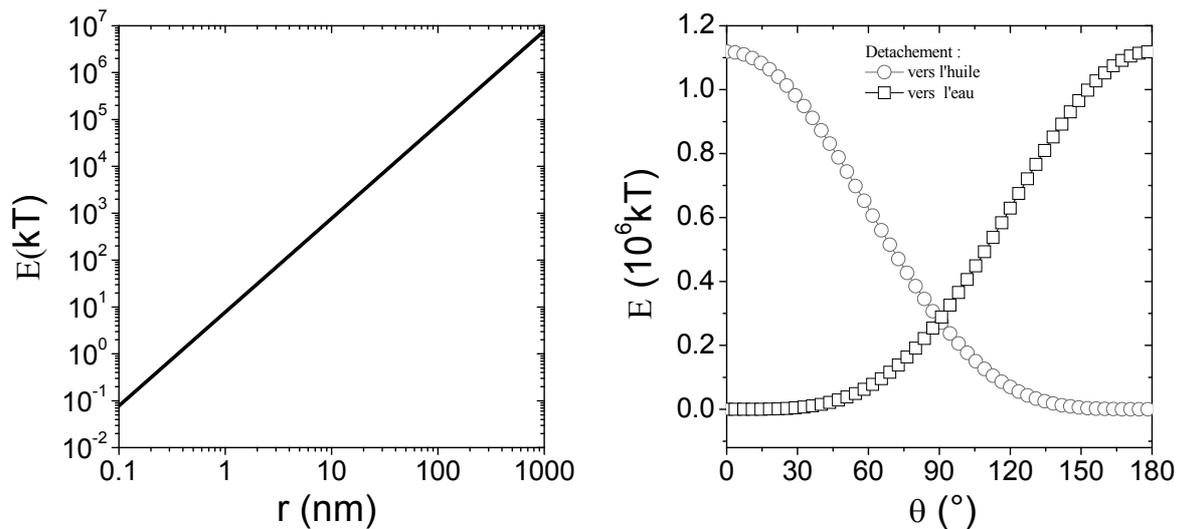
Cette énergie permet de quantifier l'ancrage des particules adsorbées à l'interface. À partir de cette approche, plusieurs auteurs raisonnent par l'énergie de détachement d'une particule, qui est l'énergie nécessaire à appliquer sur une particule pour l'arracher de l'interface vers l'une des phases adjacentes [35-37]. Cette énergie dépend de l'angle  $\theta$ , de

l'énergie interfaciale entre les deux phases adjacentes  $\gamma_{\text{int}}$  et du rayon de la particule solide  $r$  suivant l'équation suivante.

$$E = \gamma_{\text{int}} \pi r^2 (1 \pm \cos \theta)^2 \quad \text{Eq.I-12}$$

Le signe de  $\cos \theta$  dépend de la phase où la particule est détachée (l'huile ou l'eau respectivement).

L'énergie nécessaire pour détacher les particules de l'interface augmente fortement avec la taille des particules. Pour des particules d'une taille de l'ordre de 100 nm, l'énergie de détachement d'une interface eau/PIB atteint un million de kT (**Fig.I-7**) contre quelques kT pour une molécule de tensioactif. Cette forte énergie de détachement est la propriété qui permet aux particules de s'adsorber de manière quasi-irréversible à l'interface, contrairement aux tensioactifs qui suivent un mécanisme d'adsorption/désorption continu.



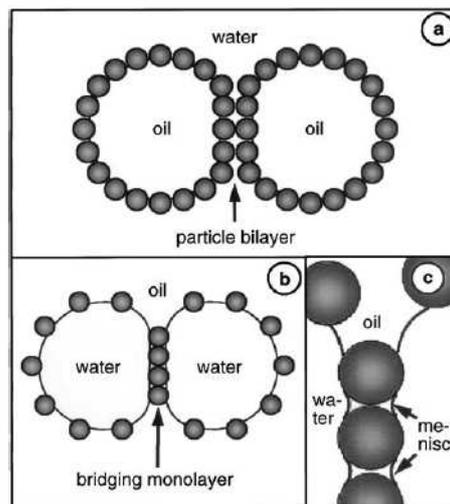
**Fig.I-7** : Evolutions de l'énergie d'adhésion des particules à l'interface eau/PIB en fonction de (a) leur rayon pour un angle de contact de  $90^\circ$  et (b) de l'angle de contact pour un rayon de 60nm [4, 35].

### III.4. Stabilité des émulsions de Pickering

Le paramètre le plus important des émulsions, quant à leur application finale, est leur stabilité. La stabilité pour plusieurs systèmes (liquides/particules) a été explorée dans la littérature. L'influence des différents paramètres du système sur la stabilité de l'émulsion formée a été présentée, comme le pH [38-40], la taille des particules [41], mouillage [35, 38], forme [28]...). Ramsden [5], dès 1903, décrivait la formation d'une membrane de particules solides enveloppant les gouttes. Cette membrane agit comme une barrière protégeant la goutte

contre tout contact avec d'autres gouttes. Quelques auteurs ont observé que cette membrane solide permet dans certains cas d'empêcher la relaxation de la goutte vers sa forme sphérique d'équilibre et garde une forme anisotrope et allongée de façon permanente [25]. Dans le cas de gouttes stabilisées par des particules qui ont plus d'affinité avec la matrice (plus immergées dans la matrice que dans la goutte), ces particules peuvent s'adsorber de manière commune à deux gouttes en contact créant ainsi un ménisque qui emprisonne un petit volume de la matrice entre ces particules (**Fig.I-8**). Ce film permet d'avoir une très grande stabilité des émulsions même à des fractions volumiques importantes de la phase dispersée [42].

Tambe et al. [37] ont étudié l'effet du pH, de la concentration du sel dans la phase aqueuse, de la quantité de tensioactif dans la phase huileuse et des propriétés des particules, sur la coalescence et la stabilité des gouttes dans les émulsions de Pickering. Les particules adsorbées augmentent l'encombrement stérique et retardent le drainage du liquide entre les gouttes ce qui permet une meilleure stabilité des émulsions. En 2000 Ashby et al. [28] ont étudié des émulsions stabilisées par des particules d'argiles, et ils ont montré que ce système se stabilise par la formation d'un réseau de particules floclées à une concentration bien définie de particules. La floculation est souvent provoquée par addition de sel [40] ou de tensioactifs à faible concentration [43].



**Fig.I-8 :** Schémas de deux mécanismes de stabilisation des émulsions. (a) Stabilisation stérique par une couche dense enveloppant la goutte ; (b) formation d'un ménisque entre les particules communes aux gouttes ; (c) agrandissement du ménisque qui emprisonne un volume de la matrice [42].

### ***III.5. Différents types de particules utilisées pour la stabilisation des émulsions***

Une grande variété de particules solides a été employée dans les émulsions comme stabilisateurs. Généralement, l'efficacité des particules solides dans la stabilisation des émulsions dépend, entre autres, de la taille, la forme, la concentration, la mouillabilité des particules et des interactions entre elles. Nous citerons, dans ce qui suit, les types de particules les plus utilisées dans la littérature.

#### ***III.5.1. Les particules de silice***

Ces particules sont faciles à synthétiser avec une très bonne monodispersité. De plus, la surface de la silice peut être facilement modifiée dans les milieux aqueux grâce à la présence de groupements silanols. Ainsi, des particules de différents degrés de mouillabilité peuvent être obtenues [35]. Le mouillage de ces particules peut également être modulé en agissant sur le PH de l'eau et la polarité de l'huile [38].

#### ***III.5.2. Les latex de polystyrène***

Des latex monodisperses de polystyrène ont également été utilisés par Binks et al. [41] qui ont exploré l'effet de la taille de ces particules sur la stabilité des émulsions. Ils ont observé par ailleurs que la taille des gouttes de l'émulsion augmente avec la taille des particules et devient, en conséquence, moins stable. La mouillabilité de ces particules est sensible à l'ajout de sel, ce qui a permis d'observer l'effet direct de la variation du mouillage des particules sur l'émulsion qui peut dans certains cas subir une inversion de phase spectaculaire.

#### ***III.5.3. Particules d'argile***

Les particules et les plaquettes inorganiques d'argile (montmorillonite [44], kaolinite [40], laponite [28, 45]) présentent également des capacités d'émulsification. Ces particules ont généralement des formes non-sphériques ce qui facilite leurs floculations [46]. En effet, des particules allongées ont une surface spécifique plus grande, donc elles couvrent d'avantage la surface de la goutte. De plus leur forme allongée permet une percolation à des densités plus faibles que pour le cas de particules sphériques [46]. Le réseau de particules formé ainsi sur l'interface agit comme une barrière à la coalescence.

### ***III.5.4. Particules stimulables***

Quelques auteurs ont pu contrôler le mouillage de particules spécifiques dans les émulsions de Pickering. La stabilité des émulsions et parfois le choix du type d'émulsion peuvent donc être stimulés en agissant sur ces particules une fois adsorbées sur l'interface des gouttes. Melle et al. [47] ont étudié la séparation de phase d'une émulsion stabilisée par des particules paramagnétiques qui peuvent être déplacées en appliquant un champ magnétique extérieur. L'effet du pH a été aussi exploré pour déstabiliser une émulsion avec une interface décorée de particules molles de microgels qui se rétractent en augmentant le pH [39].

### ***III.6. Conclusion***

Ces dernières années, l'étude des émulsions de Pickering a pris une autre méthodologie qui consiste à étudier les propriétés interfaciales d'une interface liquide décorée par des particules. Plusieurs auteurs se sont intéressés aux propriétés mécaniques de cette interface mixte après l'adsorption des particules. En particulier la rhéologie interfaciale a été le moyen le plus adapté pour de tels systèmes mixtes qui, dans la plupart des cas, peuvent être considérés équivalents aux suspensions pour la rhéologie classique en volume. L'observation de l'aspect de la structure de l'interface a été également explorée pour pouvoir corréler les mesures rhéologiques.

Toutes ces observations mettent en évidence le caractère original de ces systèmes et des différences de comportement par rapport aux émulsions stabilisées par des tensioactifs. Bien que le phénomène d'émulsification par des particules solides ait été découvert il y'a presque un siècle, et malgré l'augmentation des applications des émulsions de Pickering, les mécanismes fondamentaux de la stabilisation de l'émulsion par des particules solides sont encore obscurs et vagues dans le peu de travaux déjà effectués pour comprendre et maîtriser ce phénomène. Il est clair que de nombreuses questions subsistent et nous essaierons dans cette thèse d'apporter des éléments de réponse fondés sur des résultats expérimentaux.

## **IV. Déformation d'une goutte liquide isolée dans une matrice liquide**

### ***IV.1. Introduction***

L'étude de la morphologie des gouttes dans un écoulement a été depuis longtemps l'objet d'intérêt de plusieurs travaux, vu l'information intéressante que l'on peut dégager pour comprendre le comportement des émulsions diluées et des mélanges de polymères. Depuis

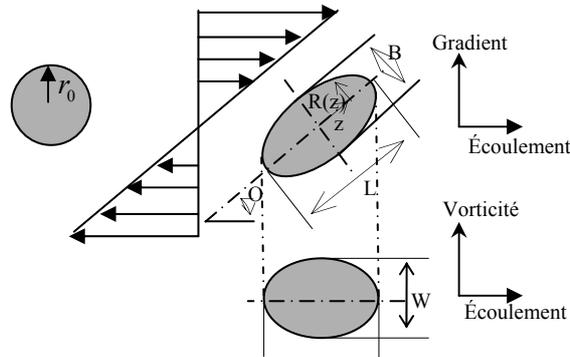
son exploitation pour la première fois par Taylor [48, 49], plusieurs travaux ont permis la compréhension de divers phénomènes liés aux gouttes ainsi qu'aux mélanges liquides (déformation [50-56], relaxation [57-59], rupture [51, 60, 61], coalescence [62-65],...)

### IV.2. Morphologie d'une goutte en déformation

D'une manière générale, une goutte soumise à un champ de déformation s'allonge selon l'axe principal  $L$  et rétrécit selon les axes mineurs  $B$  et  $W$  (**Fig.I-9**) en décrivant un angle  $\theta$  par rapport aux lignes de courant.  $L$  et  $B$  sont les axes, majeur et mineur respectivement, de la goutte déformée dans le plan vitesse/gradient de vitesse.  $W$  est l'axe de la goutte dans la direction de vorticité. L'anisotropie de forme de la goutte, résulte du ratio des forces visqueuses sur les forces élastiques, désigné par le nombre capillaire  $Ca = \eta_m \dot{\gamma} \Gamma / r_0$ , et du rapport de viscosité  $K = \eta_d / \eta_m$ .  $\eta_d$  et  $\eta_m$  représentent la viscosité de la goutte et de la matrice respectivement,  $\dot{\gamma}$  est le gradient de cisaillement,  $\gamma_{int}$  est la tension interfaciale, et  $r_0$  le rayon initial de la goutte. Cette anisotropie est souvent décrite par le paramètre de déformation  $D$  [66, 67] ou la déformation apparente de Hencky  $\varepsilon_i$  [61, 66-68] où  $i$  désigne l'un des 3 axes principaux de la goutte.

$$D = (L-B)/(L+B) \tag{Eq.I-13}$$

$$\varepsilon_L = \ln(L/2r_0) \tag{Eq.I-14}$$



**Fig.I-9** : Schéma d'une goutte déformée dans un écoulement en cisaillement et ses principales dimensions caractéristiques.

### IV.3. Modélisation des gouttes en déformation

En 1932, Taylor [48] a observé que la déformation d'une goutte sous écoulement dépend principalement du nombre capillaire et des rapports de viscosité. Aux faibles déformations, il a supposé que la goutte s'allonge suivant le grand axe  $L$  et rétrécit suivant l'axe  $B$  pour compenser cette déformation en conservant un volume constant car le matériau

est supposé incompressible. L'axe W est considéré invariant et reste égal au diamètre initial de la goutte. Dans le cas des Ca élevés Taylor a établi une relation qui relie la déformation stationnaire D à Ca et K pour les gouttes qui ont une tension interfaciale dominante devant l'effet de la viscosité (Eq.I-15).

$$D = Ca \frac{19K + 16}{16K + 16} \quad \text{Eq.I-15}$$

Pour des faibles Ca et des rapports de viscosité supérieurs à 1, D prend l'expression suivante :

$$D = \frac{5K}{4} \quad \text{Eq.I-16}$$

Si la contribution de la viscosité et de la tension interfaciale sur la déformation de la goutte est comparable, on ne peut discriminer l'un par rapport à l'autre. Cox [52] a étendu la relation de Taylor pour ces cas intermédiaires.

$$D = Ca \frac{5(19K + 16)}{4(K + 1) \left[ (19K)^2 + \left( \frac{10}{Ca} \right)^2 \right]} \quad \text{Eq.I-17}$$

Depuis peu de temps, la déformation de l'axe de vorticité a été analysée [55]. Pour des nombres capillaires supérieurs à 0.1, l'axe W n'est plus invariant comme considéré par Taylor. Cet axe diminue aussi pour compenser la déformation de l'axe L de la goutte. Cependant, cette diminution reste faible par rapport à celle de l'axe B. Pour des Ca qui sont supérieurs à 0.35 la déformation de W devient équivalente à celle de l'axe B.

Dans le cas où la goutte et la matrice sont viscoélastiques, l'élasticité tend à rétablir la forme de la goutte ce qui rend sa cassure très difficile et requiert des taux de cisaillement plus importants que dans le cas d'un système newtonien. Cet effet a été étudié par Vanoene [69] qui a ajouté un terme à la tension interfaciale pour y intégrer l'élasticité des phases.

$$\gamma_{\text{int}} = \gamma_{\text{int}}^0 + \left( \frac{Ca}{12} \right) [N_{2,d} - N_{2,m}] \quad \text{Eq.I-18}$$

$N_{2,d}$  et  $N_{2,m}$  sont les deuxièmes différences des contraintes normales de la goutte et de la matrice, respectivement.

#### ***IV.4. Etirement de la goutte***

Delaby et al. [53] ont observé la déformation de gouttes de polymère fondu soumises à un saut de déformation appliqué à la matrice avec une amplitude défini  $\gamma_m$ . Le saut de déformation est suivi d'un blocage de la déformation par un refroidissement brutale des gouttes. La goutte gardera donc sa déformation juste après l'arrêt de la déformation  $\lambda_{L0}$  appelée taux d'étirement.

L'auteur a analysé la variation de  $\lambda_{L0}$  en fonction de  $\lambda_m$  qui est la déformation affine d'une goutte ellipsoïdale due à la déformation macroscopique de la matrice  $\gamma_m$ . Il a observé que la goutte n'a pas toujours une déformation affine ; les gouttes qui ont un  $K > 1$  se déforme moins que la déformation affine de la matrice, et le cas contraire est observé pour des  $K < 1$ .

D'autre part il a démontré que, pour un rapport de viscosité  $K$  donné, la courbe de  $\lambda_{L0}$  suit une loi linéaire en fonction de  $\lambda_m$ . Un modèle théorique a été établi qui permet de prédire cette loi pour des gouttes newtoniennes avec une tension interfaciale négligeable (Eq.I-19).

$$\lambda_{L0} = 1 + p(\lambda_m - 1) \quad \text{Eq.I-19}$$

$p$  est la pente de la droite  $\lambda_{L0}=f(\lambda_m)$ , elle ne dépend que du rapport de viscosité  $K$ .

$$p = \frac{5}{2K + 3} \quad \text{Eq.I-20}$$

$K$  est le rapport de la viscosité de la goutte sur celle de la matrice.

Plus récemment Assighaou et al. [70] ont aussi observé une dépendance linéaire de  $\lambda_{L0}$  en fonction de  $\lambda_m$  pour des gouttes de polyuréthane (PU) dans une matrice de polydiméthylsiloxane (PDMS) pour  $0.01 < K < 4$ . En revanche, ils ont des pentes 25% plus faibles que celles prédites par Delaby et al [53], cet écart a été expliqué par un éventuel effet de l'élasticité du polyuréthane.

Assighaou et al ont également exploré l'angle d'orientation de la goutte par rapport à l'écoulement, après des sauts de déformation de différentes amplitudes : ils ont observé que cet angle suit parfaitement l'angle du modèle de déformation affine d'un ellipsoïde [56] suivant l'Eq.I-21

$$\theta = \frac{1}{2} \arctan\left(\frac{2}{\gamma_m}\right) \quad \text{Eq.I-21}$$

#### ***IV.5. Relaxation de la goutte après un saut de déformation***

Plusieurs auteurs ont aussi observé la relaxation de la goutte après l'arrêt de l'écoulement [66, 67]. La relaxation de la goutte est due principalement à une concurrence entre la tension interfaciale  $\gamma_{\text{int}}$  et les viscosités de la goutte et de la matrice.  $\gamma_{\text{int}}$  tend à restaurer la forme sphérique de la goutte pour minimiser la surface de contact avec la matrice alors que la viscosité de la goutte et celle de la matrice s'opposent à cette relaxation. En rhéologie dynamique, cette élasticité se manifeste par un temps de relaxation viscoélastique très long. Scholtz [71] et al. ont montré que ce temps viscoélastique correspond au temps de relaxation de la forme de la goutte, noté  $\tau_2$ , à l'intérieur du mélange. D'autre part, Palierna [72] a proposé un modèle permettant d'accéder à ce temps viscoélastique du mélange.

$$\tau_2 = \frac{\tau_{Ca}}{4} \frac{(19K + 16)(2K + 3 - 2\Phi(K - 1))}{10(K + 1) - 2\Phi(K + 2)} \quad \text{Eq.I-22}$$

$K$  est le rapport de viscosités goutte/matrice,  $\Phi$  est la fraction volumique de la phase dispersée, et  $\tau_{Ca}$  est le temps capillaire du mélange donné par :

$$\tau_{Ca} = \frac{\eta_m R_0}{\gamma_{\text{int}}} \quad \text{Eq.I-23}$$

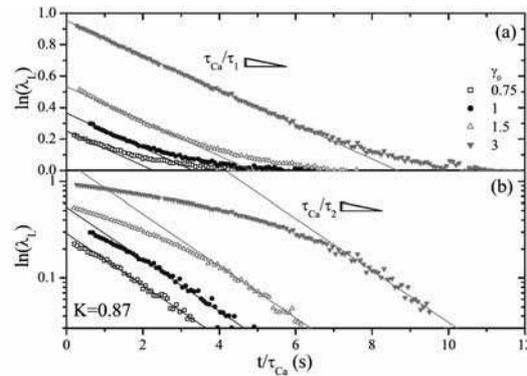
Ce travail théorique a inspiré l'utilisation de la relaxation d'une seule goutte afin d'estimer la tension interfaciale entre deux milieux, surtout après les grands progrès dans le domaine de traitement et d'analyse des images [51, 54]. En effet, l'analyse de la morphologie d'une goutte d'un liquide dans un autre, au cours de sa relaxation, permet d'accéder au temps caractéristique de relaxation pour les faibles déformations. La tension interfaciale est ensuite déduite en extrapolant l'Eq.I-22 de Palierna [72] au cas d'une émulsion diluée (une goutte) avec  $\Phi=0$ .

Le plus souvent, la déformation est représentée ou bien par la déformation de Hencky  $\varepsilon_L$  ( Eq.I-14) [61, 66-68] ou bien par le paramètre de déformation  $D$  (Eq.I-13) [66, 67]. Pour les faibles déformations, la goutte suit un processus de relaxation jusqu'à sa forme d'équilibre (sphère) avec  $D$  et  $\varepsilon_L$  qui suivent une loi exponentielle en fonction du temps, suivant l'Eq.I-24 et l'Eq.I-25 respectivement.

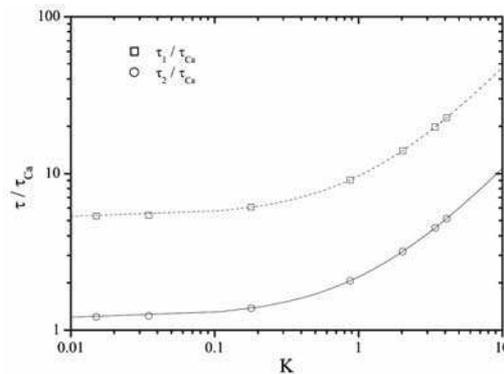
$$D = D_0 \exp(-t/\tau_2) \quad \text{Eq.I-24}$$

$$\varepsilon_L = \varepsilon_{L0} \exp(-t/\tau_2) \quad \text{Eq.I-25}$$

Assighaou et al. [57] ont observé que, pour des déformations très élevées de la goutte, le processus de rétraction de la goutte présente deux temps de relaxation (**Fig.I-10**). Le premier temps de relaxation correspond à une décroissance linéaire avec un temps caractéristique noté  $\tau_1$ . Lors de cette phase, la goutte, fortement déformée, adopte une forme de cylindre à bouts sphériques. Le deuxième processus correspond aux faibles déformations de la goutte, qui prend plutôt une forme d'ellipsoïde. Et  $\varepsilon_L$  a une décroissance exponentielle avec un temps de relaxation, noté  $\tau_2$ . Les auteurs ont démontré que ces deux temps sont proportionnels avec un facteur de  $\tau_1/\tau_2=4.4$  qui est indépendant du rapport de viscosité  $K$  et de l'amplitude de la déformation initiale.



**Fig.I-10** : Relaxation d'une goutte de PU dans une matrice de PDMS ( $\eta_m=32.5$  Pa.s) après différents sauts de déformation  $\gamma_0$  indiqués dans la figure. La figure du haut est en échelle lin-lin pour montrer le premier régime de relaxation à décroissance linéaire. La figure du bas est en échelle log-lin pour montrer la décroissance exponentielle en fin de relaxation. (D'après [57])



**Fig.I-11** : Temps de relaxations, d'une goutte de PU dans une matrice de PDMS après un saut de déformation, en fonction de  $K$ . (D'après [57])

#### ***IV.6. Conclusion***

La méthode d'estimation de la tension interfaciale a été utilisée dans différents types de systèmes principalement à interface propre et cette méthode semble reproduire la tension interfaciale mesurée avec d'autres méthodes [67]. Cependant, rares sont les travaux où on a observé la tension interfaciale de systèmes présentant des interfaces complexes. Dans cette thèse on utilisera pour la première fois cette méthode pour étudier des gouttes décorées de tensioactifs et de particules solides.

### **V. La rhéologie interfaciale**

#### ***V.1. Introduction***

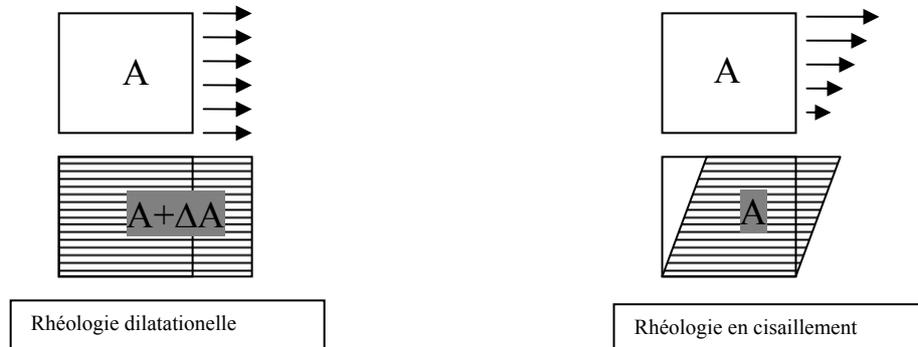
La rhéologie interfaciale est la projection de la rhéologie volumique dans un espace à deux dimensions [73, 74]. La rhéologie interfaciale est un outil très important pour l'étude des propriétés des interfaces liquide/vapeur ou bien liquide/liquide. Cette technique nous permet d'analyser les propriétés d'écoulement des interfaces à l'équilibre ou en évolution. En particulier, l'adsorption d'agents actifs à l'interface, que ce soit des tensioactifs, des protéines ou des particules solides, pourrait être détecté à partir des propriétés rhéologiques de l'interface. D'autre part, les propriétés viscoélastiques de la structure formée sur l'interface ont une grande influence sur le comportement des gouttes ainsi que sur la stabilité des émulsions et des mousses.

Selon le type de déformation appliquée sur l'interface, la rhéologie interfaciale se divise en deux types (**Fig.I-12**) : 1/ la rhéologie interfaciale dilatationnelle : mesure des propriétés de l'interface au cours d'une variation de l'aire de la surface causée par des extensions ou des compressions [75-78]; 2/ la rhéologie interfaciale en cisaillement : la surface suit un cisaillement sans modification de l'aire de la surface [79, 80]. Nous allons seulement décrire la rhéologie interfaciale en cisaillement.

#### ***V.2. Rhéologie interfaciale en cisaillement***

Deux types de mesures sont utilisés dans ce type de rhéologie interfaciale. Le premier type sont des mesures dites « indirectes » qui se basent sur la détermination des profils d'écoulement de l'interface avec des particules solides servant de traceurs. Ces mesures indirectes sont généralement difficiles à mettre en place et présentent plusieurs artefacts, comme il a été reporté par plusieurs travaux qui ont essayé d'utiliser ce type de mesures [80].

Le type de mesures les plus utilisées et commercialisées sont les mesures dites « directes » qui permettent la mesure des modules de cisaillement directement au niveau d'une géométrie attachée à un rhéomètre classique.



**Fig.I-12** : Schéma des types d'écoulement appliqués sur l'interface en rhéologie interfaciale

Pour cisiller l'interface, des déformations sont appliquées directement par des géométries spéciales positionnées à l'interface. Le cisaillement de l'interface dans un entrefer nous permet de mesurer les modules viscoélastiques interfaciaux en cisaillement. Cependant, quand on étudie la rhéologie de l'interface, l'effet des phases continues est inévitable: le bon choix de la géométrie peut limiter cet effet.

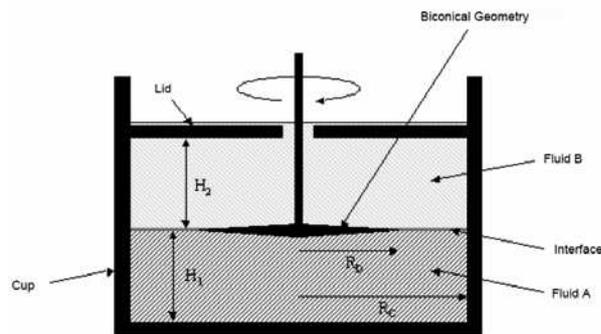
La contribution des phases continues sur les mesures en rhéologie interfaciale est estimée avec le nombre de Boussinesq qui représente le rapport entre la contribution de l'interface et celle des deux phases adjacentes. Pratiquement, ce nombre est calculé en divisant la contrainte au niveau de la ligne de contact avec l'interface sur la contrainte au niveau de la surface de contact de la géométrie avec les deux phases (Eq.I-26).

$$B_0 = \frac{\eta_i P_c}{\eta_v A_c} \quad \text{Eq.I-26}$$

$\eta_i$  est la viscosité de l'interface,  $\eta_v$  la viscosité de la face volumique,  $P_c$  le périmètre de contact entre la géométrie et l'interface,  $A_c$  la surface de contact entre la géométrie et la face volumique.

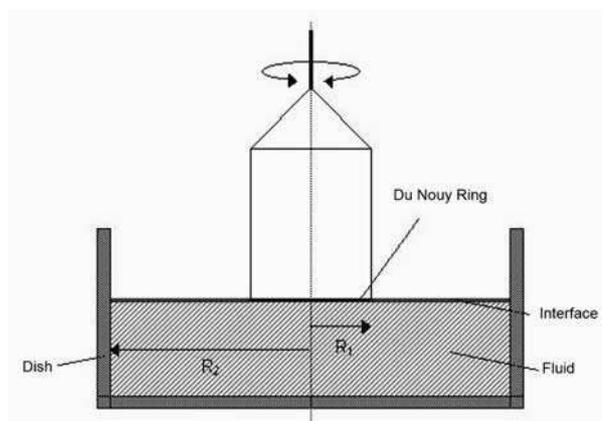
Plus le nombre de Boussinesq est grand, plus la contribution des phases est négligeable devant celle de l'interface. Dans le cas contraire, une soustraction de la contribution des deux phases s'impose sur les grandeurs rhéologiques interfaciales.

Les deux propriétés importantes que doivent avoir les géométries d'un rhéomètre interfacial sont la bonne adhésion à l'interface et la faible interaction avec les deux phases limitant l'interface. La course à la réalisation d'une géométrie qui répond à ces deux critères a commencé depuis 1953 avec l'utilisation d'un profil circulaire sous forme de couteau posé sur l'interface [81]. Depuis, d'autres géométries ont été utilisées sur des rhéomètres rotationnels comme le Bicône et l'anneau de Du Noüy. Pour le Bicône (**Fig.I-13**), la contribution des phases continues est généralement non-négligeable, c'est pourquoi la détermination de cette contribution (théoriquement ou expérimentalement) et sa soustraction des mesures est nécessaire. Dans le cas où l'interface est très fluide par rapport aux phases, la mesure n'est plus possible avec cette géométrie. En revanche, l'anneau de Du Noüy (**Fig.I-14**) permet d'obtenir les propriétés interfaciales sans soustraire la contribution des phases car les nombres de Boussinesq sont généralement très élevés.



**Fig.I-13** : Schéma d'une géométrie Bicône, à l'interface liquide/liquide, dédiée aux mesures rhéologiques interfaciales [82].

Récemment, une géométrie a été développée [83] et commercialisée par TA. Cette géométrie, appelée Double Wall Ring, est un anneau circulaire de section qui a une forme de losange, fabriqué en titane ce qui permet une parfaite adhésion avec l'interface [82]. Cet anneau est positionné à l'interface créée dans une cuve en Téflon sous forme d'un canal circulaire. Cette cuve présente aussi une petite marche qui permet de réduire les artefacts de capillarité et d'avoir une interface parfaitement plane à l'intérieur du canal. Cette géométrie, qui sera utilisée dans ce travail, sera décrite dans le chapitre II.



**Fig.I-14 :** Représentation du système de mesure par l'anneau de Du Noüy à une interface liquide/air [82].

## VI. Études des structures interfaciales de particules par rhéologie interfaciale

La formation d'un réseau dense de particules sur l'interface est due à l'organisation des particules sur l'interface sous l'action des interactions interparticules. En effet, les forces capillaires et les interactions de Van Der Waals tendent à rapprocher les particules voisines, alors que les interactions répulsives dipôle-dipôle et celles dues aux double couches électriques assurent la dispersion des particules sur l'interface [34]. La balance entre ces différents types d'interaction conditionne l'aspect de la structure créée sur l'interface. Cependant, il est très difficile d'identifier celles qui ont plus d'influence.

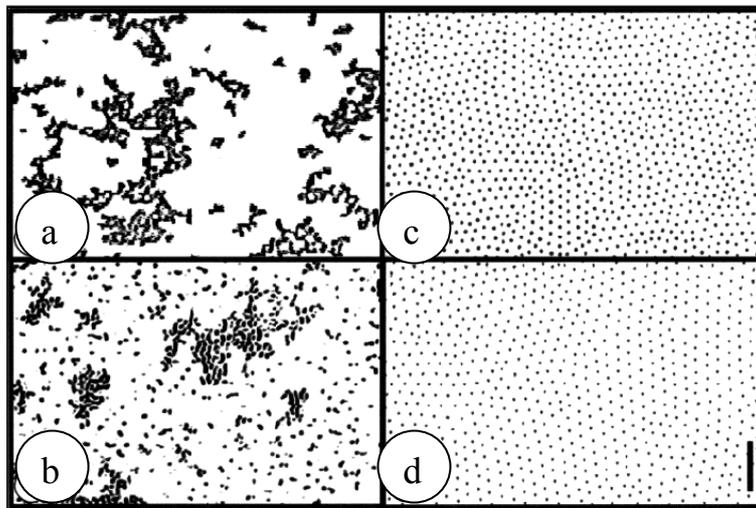
### *VI.1. Structures interfaciales solides sur les interfaces huile/eau*

Soumis à un équilibre entre les forces thermodynamiques et les perturbations extérieures (déformation) d'une part, les interactions attractives et répulsives d'autre part, les particules s'organisent sur l'interface en structures 2D ou parfois 3D. Les structures créées par les particules adsorbées sur l'interface permettent d'avoir une stabilité des gouttes dans les émulsions, ainsi que d'augmenter les propriétés mécaniques de l'interface. L'aspect et les performances mécaniques de ces structures ont été explorés sur plusieurs types de particule, et l'effet des différents paramètres du système (taille des particules, forme, mouillage, pH, nature huile, ...) ont été explorés [46, 84-89] pour des interfaces liquide/air aussi bien que des interfaces liquide/liquide.

Dans le cas de particules attractives, comme les particules de silice modifiées par des chaînes alkyles sur la surface, ces particules s'agrègent sur l'interface air/liquide sous forme de petits flocs qui ne cessent de grandir jusqu'à ce que tous les flocs sur l'interface se

rejoignent, formant ainsi un réseau de particules interconnectées [84]. La cinétique d'agrégation s'accélère avec la diffusion sur l'interface des particules d'une part, et la probabilité d'agrégation entre les particules individuelles d'autre part.

Aveyards et al. [90] ont illustré l'effet de la différence entre une interface air/eau et une autre huile/eau sur l'aspect de la structure créée par des particules de polystyrène. Pour les deux interfaces la saturation de l'aire interfaciale par les particules induit une ondulation de l'interface pour compenser l'excès de particules. De plus, ils ont démontré que pour l'interface air/eau la structure dépend de la quantité d'électrolyte dans l'eau, alors que ceci n'a aucun effet dans le cas d'une interface octane/eau. La différence entre ces deux types d'interface est due à une immersion dans l'eau plus importante dans le cas de l'interface air/eau. Les particules immergées partiellement dans l'huile présentent des charges résiduelles sur leur surface avec l'huile. Ces charges exhibent des répulsions de longue portée permettant d'avoir un réseau de particules très ordonné sur l'interface [91].

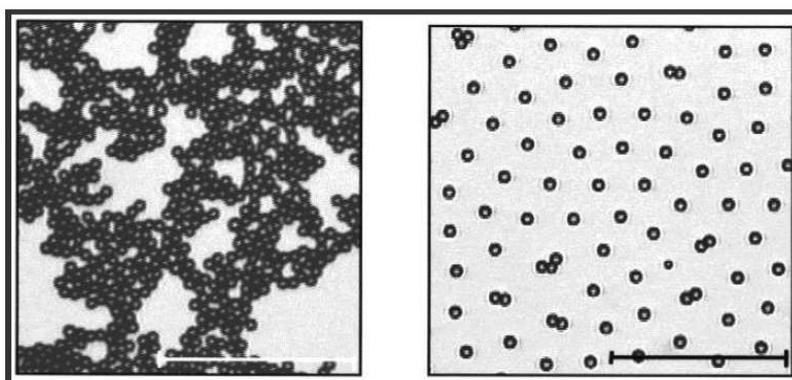


**Fig.I-15** : Monocouches de particules de silice de diamètre  $1\mu\text{m}$ , avec des angles de contacts de (a)  $70^\circ$ , (b)  $115^\circ$ , (c)  $129^\circ$ , et (d)  $150^\circ$  sur une interface eau/octane. La barre d'échelle représente  $25\mu\text{m}$ . [86].

Horozov et al. [86] ont observé l'effet de l'angle de contact sur l'aspect de la structure formée sur l'interface avec des particules de silice modifiées en surface. Pour des angles de contact très élevés (particules hydrophobes immergées quasi-totalement dans l'huile), des réseaux de particules hautement ordonnés ont été observés. Ceci est dû aux répulsions coulombiennes dans la phase huileuse en présence de charges résiduelles sur la surface des particules en contact avec l'huile.

Pour des petits angles de contact, les particules sont plus immergées dans l'eau que dans l'huile. Dans ce cas le réseau créé est totalement désordonné et agrégé. Ceci est dû aux faibles interactions répulsives dans la phase aqueuse par rapport aux attractions capillaires en présence d'un ménisque formé au niveau de la ligne triple de contact particule/interface [85].

Les propriétés des structures créées sur une interface huile/eau avec des particules de polystyrène ont été analysées par Reynaert et al. [88, 89] qui ont suivi le processus d'agrégation des particules sur l'interface, semblant reproductible si on diminue lentement les forces répulsives par l'ajout progressif de sel.



**Fig.I-16** : Comparaison entre une monocouche de particules de diamètre  $2.6\mu\text{m}$  dans une solution de  $\text{NaCl}$  à  $1\text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$  en contact avec (à gauche) de l'air et (à droite) de l'octane. [90].

Une étude rhéologique de ces interfaces structurées a été effectuée pour des particules sphériques [89] ainsi que pour des particules de forme anisotrope [46]. Une analogie avec le comportement des gels dans les phases continues a été observée. En effet, les modules de l'interface suivent une loi de puissance avec la densité de particules. Cette loi dépend principalement des dimensions fractales du réseau créé sur l'interface.

## ***VI.2. Conclusion***

Ce travail de thèse se veut une contribution à l'étude des émulsions de Pickering qui ont vu un regain d'intérêt ces dernières années. Bien que l'effet Pickering ait été décrit depuis plus d'un siècle, des études plus systématiques pour comprendre l'activité des particules solides aux interfaces liquide/liquide ou liquide/gaz ne sont que partiellement entreprises, en particulier en cours de déformation. Plusieurs questions restent toujours d'actualité et, en première, la localisation même des particules à l'interface. En effet, même s'il est largement admis qu'une fois piégée à l'interface, l'entropie ne peut suffire pour détacher la particule

solide, le mécanisme de son adsorption à l'interface reste encore mal compris. Quelle est la dynamique d'adsorption des particules aux interfaces liquide/liquide ? Comment est-elle influencée par la taille et la nature chimique des particules ? Comment dépend-elle de la rhéologie des deux phases ? À quel point les écoulements sont-ils indispensables pour la localisation et le piégeage des particules aux interfaces ? Comment peut-on corrélérer la rhéologie de l'interface composée aux propriétés générales de l'émulsion ?

L'approche proposée dans ce travail de thèse s'inscrit dans cette optique avec en particulier la considération d'un événement élémentaire d'une émulsion : une goutte isolée dans une matrice sous cisaillement. De manière générique, le but de ce travail est d'apporter des éléments pour comprendre la relation entre une rhéologie complexe (volume ou surface) et le comportement d'une goutte isolée dans une matrice liquide sous déformation. La rhéologie interfaciale complexe est apportée par la dynamique de particules solides, initialement dans la goutte, aux interfaces liquide/liquide sous écoulement. La rhéologie volumique complexe est envisagée par le biais d'une suspension dense de micelles sphériques (formés à partir d'un copolymère bi-bloc) qui présentent la particularité d'avoir un comportement rhéofluidifiant avec une loi puissance parfaite sur toute la gamme de taux de cisaillement explorée.

Les variables sur lesquelles nous proposons d'agir sont la nature chimique et la rhéologie des deux phases en plus de la nature chimique des particules. Nous avons également fait varier la taille des particules et leur concentration dans la phase aqueuse qui a constitué le liquide de la goutte. L'affinité des particules avec la phase huile a été ajustée par adsorption de différents tensioactifs à la surface des particules. La déformation de la goutte a été examinée suite à un saut de déformation en cisaillement dans un dispositif de cisaillement contrarotatif développé au laboratoire PCI. Finalement, la rhéologie de l'interface liquide/liquide, colonisée par les particules solides, a été déterminée en fonction de la concentration en particules et de leur état de modification. Par ailleurs, nous avons aussi étudié la rétraction, après un saut de déformation, d'une goutte d'une solution de tensioactif. C'est le point de départ pour comprendre l'originalité et la particularité des émulsions de Pickering. En annexe sera également présenté un travail sur la déformation d'une goutte de suspension dense de micelles. Cette suspension a un comportement rhéofluidifiant fort avec une loi de puissance.

Le manuscrit se compose donc de six parties.

Le chapitre 2 introduira les matériaux utilisés dans cette étude aussi bien pour les phases continues, les tensioactifs et les particules solides. Les conditions d'utilisation de ces matériaux ainsi que les éventuels traitements et modification seront précisés. Les méthodes de mesures utilisées pour cette thèse seront rapidement introduites et les protocoles expérimentaux décrits.

Le chapitre 3, concerne l'étude de la déformation d'une goutte d'une solution de tensioactif suite à un saut de déformation dans un écoulement en cisaillement. Le suivi de la relaxation de la goutte va permettre de déterminer une tension interfaciale dynamique renseignant sur l'activité des tensioactifs à l'interface en fonction de l'âge de la goutte. Les résultats vont être analysés qualitativement et quantitativement en fonction de la chimie de la molécule de tensioactif, de sa concentration initiale dans la goutte et de la taille de la goutte.

Dans le chapitre 4, nous explorerons l'effet de particules solides nues (sans aucun traitement de surface), en suspension à l'intérieur d'une goutte d'eau isolée dans une matrice d'huile, après un saut de déformation. Nous essayerons de dégager les premières tendances de plusieurs paramètres pouvant avoir une influence sur la déformation de goutte comme la chimie et la rhéologie des phases continues, la chimie, la concentration et la taille des particules solides, et en particulier l'effet de la déformation et l'âge de la goutte (interface complexe). Ce dernier point est particulièrement intéressant pour élucider « l'effet mémoire induit par la déformation » mis en évidence par Bécu et al. [92]

Dans le chapitre 5, nous présenterons une étude systématique sur l'effet du degré de mouillage des particules solides par l'interface sur le comportement d'une goutte sous déformation. L'affinité de particules de silice sphériques avec l'interface peut être modulée par adsorption de tensioactifs à la surface des particules. Plusieurs tensioactifs seront choisis, présentant la même tête hydrophile et des longueurs de chaînes alkyles différentes. De fait, le caractère amphiphile des particules sera modulé en changeant le taux de couverture des particules ou/et la longueur de la chaîne alkyle. Par la suite, les mêmes paramètres que pour les particules nues seront analysés et corrélés au comportement d'une goutte isolée sous déformation.

Dans le chapitre 6, nous déterminerons les propriétés rhéologiques d'une interface plane colonisée par les mêmes particules solides modifiées comme dans le chapitre 5. Une géométrie interfaciale (DWR) sera adaptée sur un rhéomètre rotatif (ARG2) et utilisée pour déterminer les modules viscoélastiques d'interfaces liquide/liquide chargées de particules de silice modifiées. En particulier, nous présenterons des études sur la cinétique d'adsorption des particules aux interfaces ainsi que la dépendance en fréquence et en contrainte des interfaces en fin d'adsorption. La concentration en particules et le degré de modification des particules seront présentées.

L'étude de l'effet d'une rhéologie complexe sur la déformation d'une goutte sous cisaillement sera présentée en annexe sous la forme d'un article paru dans *Rheologica Acta*.

Nous finirons ce manuscrit par une conclusion générale et en présentant les principales perspectives qui nous semblent pertinentes pour la suite de ce travail.

## VII. Bibliographie

- [1] D.G. Dagleish, Adsorption of protein and the stability of emulsions *Trends in Food Science & Technology* 8 (1997) 1-6.
- [2] S.R. Derkatch, L.A. Petrova, V.N. Izmailova, B.N. Tarasevitch, Properties of emulsion films made from binary aqueous mixtures of gelatin-surfactant: the effect of concentration and pH *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 152 (1999) 189-197.
- [3] P.G. De Gennes, C. Taupin, Microemulsions and the flexibility of oil/water interfaces *The Journal of Physical Chemistry* 86 (1982) 2294-2304.
- [4] B.P. Binks, Particles as surfactants - similarities and differences *Current Opinion in Colloid & Interface Science* 7 (2002) 21-41.
- [5] W. Ramsden, Separation of Solids in the Surface-Layers of Solutions and 'Suspensions' (Observations on Surface-Membranes, Bubbles, Emulsions, and Mechanical Coagulation).--Preliminary Account *Proceedings of the Royal Society of London* 72 (1903) 156-164.
- [6] E.H. Lucassen-Reynders, A. Cagna, J. Lucassen, Gibbs elasticity, surface dilational modulus and diffusional relaxation in nonionic surfactant monolayers *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 186 (2001) 63-72.
- [7] W.C. Griffin, Classification of surface-active agents by HLB *J. Soc. Cosmet. Chem* 1 (1949) 97.
- [8] J.T. Davies, A Quantitative Kinetic Theory of Emulsion Type, I. *Physical Chemistry of the Emulsifying Agent*, 1957.
- [9] C. Larpent, *Tensioactifs*, Ed. Techniques Ingénieur, 1995.
- [10] N.A. Campbell, J.B. Reece, *Biologie*, 3 e édition Éditions du Renouveau Pédagogique (2007).
- [11] M. Ferrari, L. Liggieri, F. Ravera, C. Amodio, R. Miller, Adsorption Kinetics of Alkylphosphine Oxides at Water/Hexane Interface: 1. Pendant Drop Experiments *Journal of Colloid and Interface Science* 186 (1997) 40-45.
- [12] L. Liggieri, F. Ravera, M. Ferrari, A. Passerone, R. Miller, Adsorption Kinetics of Alkylphosphine Oxides at Water/Hexane Interface: 2. Theory of the Adsorption with Transport across the Interface in Finite Systems *Journal of Colloid and Interface Science* 186 (1997) 46-52.
- [13] J. Van Hunsel, P. Joos, Study of the dynamic interfacial tension at the oil/water interface *Colloid & Polymer Science* 267 (1989) 1026-1035.
- [14] V.B. Fainerman, R. Miller, Surface Tension Isotherms for Surfactant Adsorption Layers Including Surface Aggregation *Langmuir* 12 (1996) 6011-6014.
- [15] V.B. Fainerman, R. Miller, R. Wustneck, A.V. Makievski, Adsorption Isotherm and Surface Tension Equation for a Surfactant with Changing Partial Molar Area. 1. Ideal Surface Layer *The Journal of Physical Chemistry* 100 (1996) 7669-7675.
- [16] J.F. Baret, Theoretical model for an interface allowing a kinetic study of adsorption *Journal of Colloid and Interface Science* 30 (1969) 1-12.
- [17] R. Miller, E.V. Aksenenko, L. Liggieri, F. Ravera, M. Ferrari, V.B. Fainerman, Effect of the Reorientation of Oxyethylated Alcohol Molecules within the Surface Layer on Equilibrium and Dynamic Surface Pressure *Langmuir* 15 (1999) 1328-1336.
- [18] T. Shimbashi, The Mass-transfer Rate through the Liquid-Liquid Interface. V. Diffusion through an Interface Considering the Variation in the Amount of Adsorption *Bulletin of the Chemical Society of Japan* 42 (1975) 626-629.
- [19] W.W. Mansfield, The Spontaneous Emulsification of Mixtures of Oleic Acid and Paraffin Oil in Alkaline Solutions *Australian Journal of Chemistry* 5 (1952) 331-338.

- 
- [20] E. Rubin, C.J. Radke, Dynamic interfacial tension minima in finite systems *Chemical engineering science* 35 (1980) 1129-1138.
- [21] V.G. Levich, *Physicochemical hydrodynamics*. 1962, Prentice Hall, Englewood Cliffs, NJ.
- [22] F. Ravera, M. Ferrari, L. Liggieri, R. Miller, Adsorption kinetics of alkyl phosphine oxides in water/alkane systems with transfer across the interface *Progress in Colloid and Polymer Science* 105 (1997) 346-350.
- [23] L.K. Filippov, N.L. Filippova, Dynamic Surface Tension and Adsorption Kinetics in Finite Systems *Journal of Colloid and Interface Science* 187 (1997) 352-362.
- [24] S. Pickering, Pickering : emulsions, *J. Chem. Soc., Trans.*, 1907, pp. 2001-2021.
- [25] V. Schmitt, S. Arditty, J. Giermanska-Kahn, F. Leal-Calderon, Les émulsions de Pickering= Pickering emulsions *Cahiers de formulation* 17-30.
- [26] S. Arditty, V. Schmitt, J. Giermanska-Kahn, F. Leal-Calderon, Materials based on solid-stabilized emulsions *Journal of Colloid and Interface Science* 275 (2004) 659-664.
- [27] S. Arditty, C.P. Whitby, B.P. Binks, V. Schmitt, F. Leal-Calderon, Some general features of limited coalescence in solid-stabilized emulsions *The European Physical Journal E - Soft Matter* 11 (2003) 273-281.
- [28] N.P. Ashby, B.P. Binks, Pickering emulsions stabilised by Laponite clay particles *Physical Chemistry Chemical Physics* 2 (2000) 5640-5646.
- [29] B.R. Midmore, Effect of Aqueous Phase Composition on the Properties of a Silica-Stabilized W/O Emulsion *Journal of Colloid and Interface Science* 213 (1999) 352-359.
- [30] P. Finkle, H.D. Draper, J.H. Hildebrand, THE THEORY OF EMULSIFICATION I *Journal of the American Chemical Society* 45 (1923) 2780-2788.
- [31] T. Young, An essay on the cohesion of fluids *Philosophical Transactions of the Royal Society of London* 95 (1805) 65-87.
- [32] J.H. Schulman, J. Leja, Control of contact angles at the oil-water-solid interfaces. Emulsions stabilized by solid particles (BaSO<sub>4</sub>) *Transactions of the Faraday Society* 50 (1954) 598-605.
- [33] S. Levine, B.D. Bowen, S.J. Partridge, Stabilization of emulsions by fine particles II. capillary and van der Waals forces between particles *Colloids and Surfaces* 38 (1989) 345-364.
- [34] S. Levine, B.D. Bowen, S.J. Partridge, Stabilization of emulsions by fine particles I. Partitioning of particles between continuous phase and oil/water interface *Colloids and Surfaces* 38 (1989) 325-343.
- [35] B.P. Binks, S.O. Lumsdon, Influence of Particle Wettability on the Type and Stability of Surfactant-Free Emulsions *Langmuir* 16 (2000) 8622-8631.
- [36] T.F. Tadros, B. Vincent, In: Becher P (ed) *Encyclopedia of Emulsion Technology*. Vol 1, Marcel Dekker, New York, 1983.
- [37] D.E. Tambe, M.M. Sharma, The effect of colloidal particles on fluid-fluid interfacial properties and emulsion stability *Advances in Colloid and Interface Science* 52 (1994) 1-63.
- [38] B.P. Binks, S.O. Lumsdon, Effects of oil type and aqueous phase composition on oil-water mixtures containing particles of intermediate hydrophobicity *Physical Chemistry Chemical Physics* 2 (2000) 2959-2967.
- [39] B.P. Binks, R. Murakami, S.P. Armes, S. Fujii, Effects of pH and salt concentration on oil-in-water emulsions stabilized solely by nanocomposite microgel particles *Langmuir* 22 (2006) 2050-2057.
- [40] N. Yan, J.H. Masliyah, Effect of pH on Adsorption and Desorption of Clay Particles at Oil-Water Interface *Journal of Colloid and Interface Science* 181 (1996) 20-27.
-

- 
- [41] B.P. Binks, S.O. Lumsdon, Pickering emulsions stabilized by monodisperse latex particles: Effects of particle size *Langmuir* 17 (2001) 4540-4547.
- [42] T.S. Horozov, B.P. Binks, Particle-Stabilized Emulsions: A Bilayer or a Bridging Monolayer? *Angewandte Chemie International Edition* 45 (2006) 773-776.
- [43] N. Yan, J.H. Masliyah, Adsorption and Desorption of Clay Particles at the Oil-Water Interface *Journal of Colloid and Interface Science* 168 (1994) 386-392.
- [44] S. Abend, N. Bonnke, U. Gutschner, G. Lagaly, Stabilization of emulsions by heterocoagulation of clay minerals and layered double hydroxides *Colloid & Polymer Science* 276 (1998) 730-737.
- [45] C.P. Whitby, D. Fornasiero, J. Ralston, Effect of oil soluble surfactant in emulsions stabilised by clay particles *Journal of Colloid and Interface Science* 323 (2008) 410-419.
- [46] B. Madivala, J. Fransaeer, J. Vermant, Self-Assembly and Rheology of Ellipsoidal Particles at Interfaces *Langmuir* 25 (2009) 2718-2728.
- [47] S. Melle, M. Lask, G.G. Fuller, Pickering Emulsions with Controllable Stability *Langmuir* 21 (2005) 2158-2162.
- [48] G.I. Taylor, The Viscosity of a Fluid Containing Small Drops of Another Fluid *Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Containing Papers of a Mathematical and Physical Character* 138 (1932) 41-48.
- [49] G.I. Taylor, The Formation of Emulsions in Definable Fields of Flow *Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Containing Papers of a Mathematical and Physical Character* 146 (1934) 501-523.
- [50] A.S. Almusallam, R.G. Larson, M.J. Solomon, A constitutive model for the prediction of ellipsoidal droplet shapes and stresses in immiscible blends *Journal of Rheology* 44 (2000) 1055.
- [51] B.J. Bentley, L.G. Leal, An experimental investigation of drop deformation and breakup in steady, two-dimensional linear flows *Journal of Fluid Mechanics Digital Archive* 167 (2006) 241-283.
- [52] R. Cox, The deformation of a drop in a general time-dependent fluid flow *Journal of Fluid Mechanics* 37 (1969) 601-623.
- [53] I. Delaby, B. Ernst, Y. Germain, R. Muller, Droplet deformation in polymer blends during uniaxial elongational flow: Influence of viscosity ratio for large capillary numbers *Journal of Rheology* 38 (1994) 1705-1720.
- [54] S. Guido, F. Greco, M. Villone, Experimental Determination of Drop Shape in Slow Steady Shear Flow *Journal of Colloid and Interface Science* 219 (1999) 298-309.
- [55] S. Guido, M. Villone, Three-dimensional shape of a drop under simple shear flow *Journal of Rheology* 42 (1998) 395.
- [56] T. Jansseune, I. Vinckier, P. Moldenaers, J. Mewis, Transient stresses in immiscible model polymer blends during start-up flows *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics* 99 (2001) 167-181.
- [57] S. Assighaou, L. Benyahia, Universal retraction process of a droplet shape after a large strain jump *Physical Review E (Statistical, Nonlinear, and Soft Matter Physics)* 77 (2008) 036305.
- [58] R. Cardinaels, P. Moldenaers, Droplet relaxation in blends with one viscoelastic component: bulk and confined conditions *Rheologica Acta* 49 941-951.
- [59] Y. Renardy, M. Renardy, S. Assighaou, L. Benyahia, Numerical simulation of drop retraction after a strain jump *Physical Review E* 79 (2009) 046323.
- [60] W.J. Milliken, L.G. Leal, The Influence of Surfactant on the Deformation and Breakup of a Viscous Drop: The Effect of Surfactant Solubility *Journal of Colloid and Interface Science* 166 (1994) 275-285.

- 
- [61] M. gTjahjadi, H.A. Stone, J.M. Ottino, Satellite and subsatellite formation in capillary breakup *Journal of Fluid Mechanics Digital Archive* 243 (2006) 297-317.
- [62] Y.T. Hu, D.J. Pine, L.G. Leal, Drop deformation, breakup, and coalescence with compatibilizer *Physics of Fluids* 12 (2000) 484-489.
- [63] C. Verdier, Coalescence of polymer droplets: experiments on collision *Comptes rendus de l'Académie des sciences. Série IV, Physique, astrophysique* 1 (2000) 119-126.
- [64] C. Verdier, The influence of the viscosity ratio on polymer droplet collision in quiescent blends *Polymer* 42 (2001) 6999-7007.
- [65] C. Verdier, M. Brizard, Understanding droplet coalescence and its use to estimate interfacial tension *Rheologica Acta* 41 (2002) 514-523.
- [66] L.d.S.S.G.N.G. I. Sigillo, Comparative measurements of interfacial tension in a model polymer blend *Polymer Engineering & Science* 37 (1997) 1540-1549.
- [67] A. Luciani, M.F. Champagne, L.A. Utracki, Interfacial Tension Coefficient from the Retraction of Ellipsoidal Drops (1997).
- [68] M. Tjahjadi, J.M. Ottino, H.A. Stone, Estimating interfacial tension via relaxation of drop shapes and filament breakup *AIChE Journal* 40 (1994) 385-394.
- [69] H. Vanoene, Modes of dispersion of viscoelastic fluids in flow *Journal of Colloid and Interface Science* 40 (1972) 448-467.
- [70] S. Assighaou, Comportement sous grandes déformations de gouttelettes de polymères dans une matrice newtonienne, *Polymères, Colloïdes, Interfaces (PCI)*. UMR CNRS-Université du Maine 6120, Université du Maine, 2006.
- [71] P. Scholz, D. Froelich, R. Muller, Viscoelastic Properties and Morphology of Two-Phase Polypropylene/ Polyamide 6 Blends in the Melt. Interpretation of Results with an Emulsion Model *Journal of Rheology* 33 (1989) 481.
- [72] J.F. Paliarne, Linear rheology of viscoelastic emulsions with interfacial tension *Rheologica Acta* 29 (1990) 204-214.
- [73] J. Boussinesq, On the existence of a superficial viscosity grade , in the thin layer of transition which separates a liquid from another adjacent fluid *Annales De Chimie Et De Physique* 29 (1913) 349-357.
- [74] M.J. Boussinesq, Speed of the slow fall of a spherical liquid drop, became uniform, in a viscous fluid of the least specific weight *Comptes Rendus Hebdomadaires Des Seances De L Academie Des Sciences* 156 (1913) 1124-1129.
- [75] J. Krägel, S.R. Derkatch, Interfacial shear rheology *Current Opinion in Colloid & Interface Science* In Press, Corrected Proof (2010).
- [76] J. Krägel, S.R. Derkatch, R. Miller, Interfacial shear rheology of protein-surfactant layers *Advances in Colloid and Interface Science* 144 (2008) 38-53.
- [77] F. Monroy, J. Giermanska Kahn, D. Langevin, Dilational viscoelasticity of surfactant monolayers *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 143 (1998) 251-260.
- [78] D. Langevin, Influence of interfacial rheology on foam and emulsion properties *Advances in Colloid and Interface Science* 88 (2000) 209-222.
- [79] R. Miller, J. Ferri, A. Javadi, J. Krägel, N. Mucic, R. Wüstneck, Rheology of interfacial layers *Colloid & Polymer Science* (2010).
- [80] R. Miller, R. Wüstneck, J. Krägel, G. Kretzschmar, Dilational and shear rheology of adsorption layers at liquid interfaces *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 111 (1996) 75-118.
- [81] A.G. Brown, W.C. Thuman, J.W. McBain, The surface viscosity of detergent solutions as a factor in foam stability *Journal of Colloid Science* 8 (1953) 491-507.
- [82] TAIstruments, AR-G2 manual, 2007.

- 
- [83] A. Franck, J. Vermant, G.G. Fuller, System and method for interfacial rheometry, US Patent App. 20,090/056,423, 2008.
- [84] P.H.F. Hansen, L. Bergström, Perikinetic Aggregation of Alkoxylated Silica Particles in Two Dimensions *Journal of Colloid and Interface Science* 218 (1999) 77-87.
- [85] T.S. Horozov, R. Aveyard, B.P. Binks, J.H. Clint, Structure and Stability of Silica Particle Monolayers at Horizontal and Vertical Octane/Water Interfaces *Langmuir* 21 (2005) 7405-7412.
- [86] T.S. Horozov, R. Aveyard, J.H. Clint, B.P. Binks, Order/Disorder Transition in Monolayers of Modified Monodisperse Silica Particles at the Octane/Water Interface *Langmuir* 19 (2003) 2822-2829.
- [87] P.A. Kralchevsky, N.D. Denkov, Capillary forces and structuring in layers of colloid particles *Current Opinion in Colloid & Interface Science* 6 (2001) 383-401.
- [88] S. Reynaert, P. Moldenaers, J. Vermant, Control over Colloidal Aggregation in Monolayers of Latex Particles at the Oil/Water Interface *Langmuir* 22 (2006) 4936-4945.
- [89] S. Reynaert, P. Moldenaers, J. Vermant, Interfacial rheology of stable and weakly aggregated two-dimensional suspensions *Physical Chemistry Chemical Physics* 9 (2007) 6463-6475.
- [90] R. Aveyard, J.H. Clint, D. Nees, V.N. Paunov, Compression and Structure of Monolayers of Charged Latex Particles at Air/Water and Octane/Water Interfaces *Langmuir* 16 (1999) 1969-1979.
- [91] R. Aveyard, B.P. Binks, J.H. Clint, P.D.I. Fletcher, T.S. Horozov, B. Neumann, V.N. Paunov, J. Annesley, S.W. Botchway, D. Nees, Measurement of long-range repulsive forces between charged particles at an oil-water interface *Physical review letters* 88 (2002) 246102-246102.
- [92] L. Bécu, L. Benyahia, Strain-Induced Droplet Retraction Memory in a Pickering Emulsion *Langmuir* 25 (2009) 6678-6682.

# Chapitre II

## Matériaux et méthodes expérimentales

I. Introduction .....	43
II. Matériaux .....	43
II.1. Phases continues.....	43
II.2. Particules solides .....	44
II.3. Tensioactifs .....	45
II.4. Modification des particules de silice .....	47
III. Méthodes de mesures .....	48
III.1. Granulométrie.....	48
III.2. Mesures rhéologiques.....	48
III.3. Rhéologie interfaciale .....	49
III.4. Dispositif de cisaillement contrarotatif .....	51
IV. Conclusion.....	53
V. Références .....	54



## I. Introduction

Dans cette partie nous présenterons tous les matériaux utilisés dans les chapitres qui suivent; nous détaillerons ainsi toutes les propriétés de ces matériaux et si nécessaire les résultats de caractérisations de ces matériaux. La procédure de préparations des solutions de surfactant et la modification de la surface des particules sont expliquées après. Finalement, nous détaillerons les principales méthodes de mesure et les équipements utilisés pour obtenir les résultats de ce travail.

## II. Matériaux

### II.1. Phases continues

Pour l'huile, nous avons utilisé deux chimies différentes : un polyisobutène (PIB) fourni par LMCD France ainsi qu'un polydiméthylsiloxane (PDMS) fourni par Rhodia France. À température ambiante les polymères sont transparents, liquides, avec un comportement newtonien jusqu'à  $\dot{\gamma}=1000 \text{ s}^{-1}$  : autant de raisons qui ont motivé le choix de ces matériaux.

	PDMS			PIB	
Formule	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{CH}_3 - \text{Si} - \text{O} \\   \\ \text{CH}_3 \end{array} \left[ \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{Si} \\   \\ \text{CH}_3 \end{array} \right] \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{Si} - \text{O} \\   \\ \text{CH}_3 \end{array} \left[ \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{Si} \\   \\ \text{CH}_3 \end{array} \right]_n$			$\left[ \begin{array}{cc} \text{H} & \text{CH}_3 \\   &   \\ -\text{C} & - & \text{C}- \\   &   \\ \text{H} & \text{CH}_3 \end{array} \right]_n$	
Référence	47V100000	47V12500	47V30000	INDIOPOL L8	INDIOPOL H100
$\eta$ (Pa.s) à 20 °C	100	12	30	0.03	30
$M_n$	145.000	80.000	100.000	320	910
$I_p=M_w/M_n$	-	-	-	1.65	1.6
Densité	0,973			0.835	0.895
Indice de réfraction	1.404			1.467	1.494

**Tab.II-1** : Quelques caractéristiques physico-chimiques des différents PDMS et PIB utilisés [1, 2].

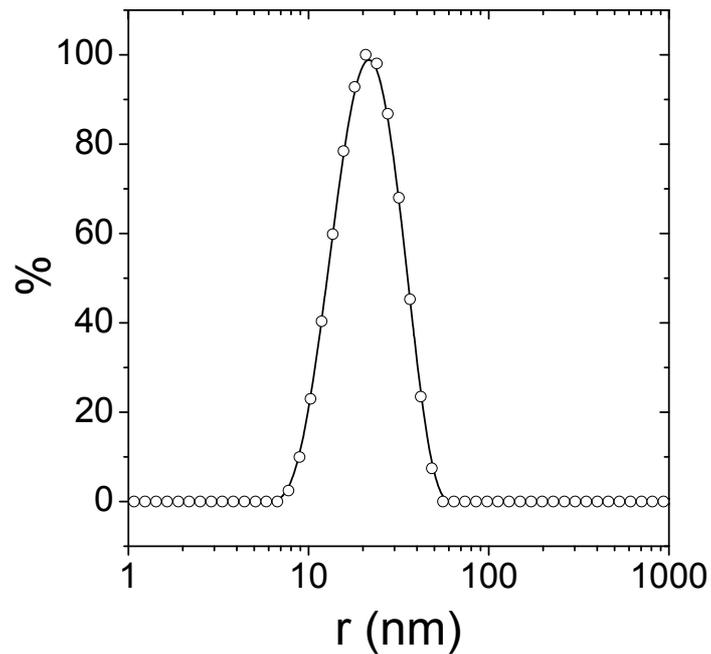
Le tableau ci-dessus indique les principales caractéristiques physico-chimiques de ces fluides pertinents pour notre étude. Il faut préciser que les indices de réfraction à 20 °C sont suffisamment différents de l'eau (1.33) [3] pour offrir un bon contraste optique pour les mesures de visualisation de déformation de goutte.

## ***II.2. Particules solides***

Des particules hydrophiles de silices pleines et sphériques ont été utilisées. Cette silice a été fournie par Nissan Chemical Industries. La taille des particules de silice, mesurée par le Nanosizer (Malvern), basée sur la diffusion de lumière dynamique (DLS), est de 120nm avec un indice de polydispersité PDI=0.014 (**Fig.II-2**). Le potentiel Zêta dans l'eau, également mesuré sur le Zetasizer (Malvern), est égal à  $\zeta=50.9$  mV. La densité de la silice est de 2.27g/cm<sup>3</sup>. La suspension mère a une concentration de 17 % en volume (400 g.L<sup>-1</sup> en masse) et un pH=10 mesuré sur un pH-mètre à 20 °C.

On a aussi utilisé des silices sphériques commerciales de petite taille (Ludox TM-50® de Dupont) fournies par Sigma-Aldrich. Ces particules ont un diamètre de 40 nm mesuré par DLS (ALV-Langen) (voir **Fig.II-1**). La surface spécifique fournie par le fabricant [4] est de 140 m<sup>2</sup>/g. Le pH est mesuré à 8.85. La silice est sous forme de suspension dans l'eau stabilisée par des ions de sodium à une fraction volumique de 22 % en volume (50 % wt en masse).

Une chimie différente de particules a été aussi utilisée. Ce sont des particules de Latex de polystyrènes de tailles calibrés à  $2r=2$  µm , 0.5 µm et 0.2 µm, achetées chez Polysciences Inc. L'avantage de ces particules est qu'elles sont parfaitement monodisperses. De plus ces particules contiennent de la rhodamine, ce qui les rend fluorescentes et facilitera leur observation sur un microscope confocal. Elles ont une densité de 1.05 et une concentration mère de 25g/L.



**Fig.II-1 :** Distribution de taille des particules de silice LUDOX TM50 mesurée par DLS à un angle de 120°. T=20 °C.

### ***II.3. Tensioactifs***

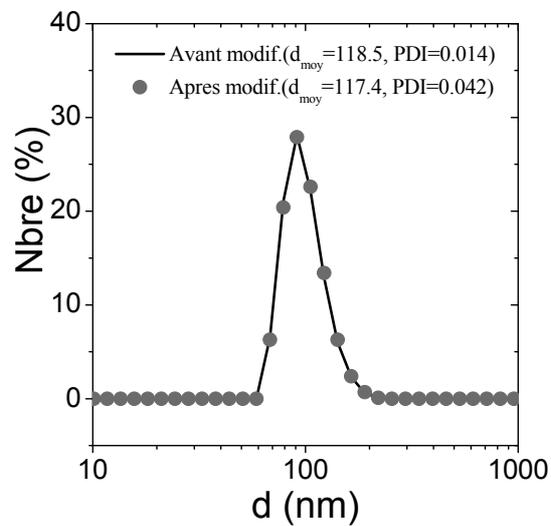
Nous avons choisi de travailler avec des tensioactifs cationiques de tête hydrophile identique mais présentant différentes longueurs de chaînes alkyles allant de C12 à C18. Les tensioactifs utilisés ont été obtenus chez Acros Organics. Les références des lots ainsi que les principaux paramètres physico-chimiques, considérés comme pertinents pour cette étude, sont présentés dans le **Tab.II-2**.

code	CTAB	TTAB	DDTAB	DTAB	Brij 56	Brij 76	SDS
Fournisseur	Acros Organics	Acros Organics	Acros Organics	Acros Organics	Sigma-Aldrich	Sigma-Aldrich	Acros Organics
Nom	Cethyltrimethyl Ammonium Bromide	Myristyltrimethyl Ammonium Bromide	Dodecyltrimethyl Ammonium bromide	Decyltrimethyl Ammonium bromide	Polyethylene glycol hexadecylether	Polyoxyethylene (10)StearylEther	dodécylsulfate de sodium
CMC (M)	0.0009	0.0036	0.0153	0.065	3 10 <sup>-6</sup>	2 10 <sup>-6</sup>	0.0081
Formule	(C16H33N(CH3)3,Br-	C14H29N(CH3)3,Br-	C12H25N(CH3)3,Br-	C10H21N(CH3)3,Br-	C16.OE10	C18.OE10	C12.SO4-
	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14}\text{CH}_2 - \overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{CH}_3}{\overset{+}{\text{N}}}} - \text{CH}_3$	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{12}\text{CH}_2 - \overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{CH}_3}{\overset{+}{\text{N}}}} - \text{CH}_3 \text{ Br}^-$	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}\text{CH}_2 - \overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{CH}_3}{\overset{+}{\text{N}}}} - \text{CH}_3 \text{ Br}^-$	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_8 - \overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{CH}_3}{\overset{+}{\text{N}}}} - \text{CH}_3 \text{ Br}^-$	$\text{C}_{16}\text{H}_{33} - \left( \text{O} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 \right)_{10} - \text{OH}$	$\text{C}_{18}\text{H}_{37} - \left( \text{O} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 \right)_{10} - \text{OH}$	$\text{C}_{12}\text{H}_{25} - \text{O} - \text{SO}_3^- \text{Na}^+$
M <sub>w</sub> (g/mol)	365.45	336.40	308.35	280.29	682	711	288.38
HLB [5]	10	40	18.1	24.25	12.9	12.4	40
Deau (10 <sup>-11</sup> m <sup>-2</sup> /s)	17	18.9	21.25	25.3	-	-	-
Doil (10 <sup>-16</sup> m <sup>-2</sup> /s)	5.67	6.3	7.08	8.42	-	-	-
L (A°)	25.3	22.7	20.2	17	-	-	-

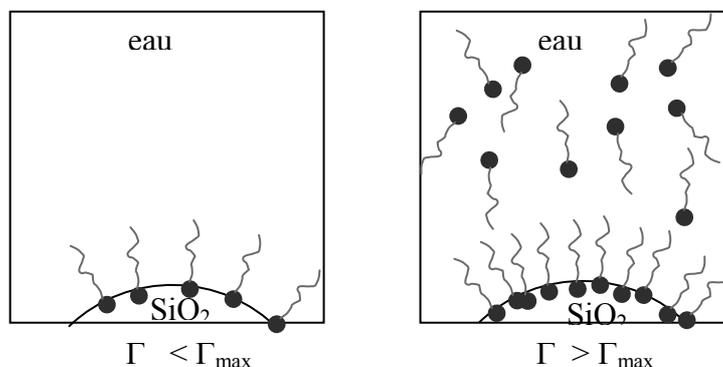
**Tab.II-2** : Propriétés physico-chimiques des tensioactifs cationiques utilisés. L : longueur de la chaîne alkyle quand elle est étendue [6], D<sub>eau</sub> : constante de diffusion dans l'eau, D<sub>huile</sub> : coefficient de diffusion dans l'huile de PIB (30 Pa.s) , CMC : concentration micellaire critique [7].

### II.4. Modification des particules de silice

La modification des particules va nous permettre de moduler la mouillabilité des particules par l'interface. L'adsorption des molécules tensioactives cationiques sur la surface de la silice s'effectue en milieu aqueux. Dans l'eau la surface de la silice s'hydrate et devient chargée négativement. Les ions  $\text{CTA}^+$ ,  $\text{TTA}^+$ ,  $\text{DDTA}^+$  et  $\text{DTA}^+$  des tensioactifs cationiques, solubilisés initialement dans l'eau, s'adsorbent donc sur ces charges négatives (par des forces d'attraction électrostatique [8-10]).



**Fig.II-2 :** Granulométrie de la suspension de silice mesurée par DLS à un angle  $175^\circ$ , à  $T=20^\circ\text{C}$ , (ligne continue) distribution de silice nue, (cercles) distribution de silice couverte. Le diamètre moyen (pic) est de l'ordre de 118 nm avant et après la modification. Le PDI est de 0.014 pour la silice nue et de 0.042 pour la silice couverte.



**Fig.II-3 :** Adsorption des tensioactifs sur les particules de silice dans le cas où (droite) non-saturation de la surface, (gauche) saturation de la surface.

La solubilisation des tensioactifs dans l'eau se fait à 40 °C dans un bain-marie pendant 30min à une concentration de  $2\text{g.L}^{-1}$  choisie arbitrairement. La solution est ensuite diluée pour avoir la concentration voulue et laissée sous agitation magnétique à 500tr/min pendant 30 min pour permettre une bonne homogénéisation des tensioactifs dans tout le volume. Toujours sous agitation magnétique, la suspension de silice (quantité adéquate de la solution mère) est introduite progressivement et l'ensemble est laissé 4 heures sous agitation pour permettre aux molécules de tensioactif de couvrir toutes les particules de silice de manière homogène et permanente. Le pH de la suspension modifiée est égale à 10 ce qui garantit l'adsorption de tous les tensioactifs de la solution sur la surface des particules de silice [10]. La granulométrie de cette suspension a été étudiée par DLS. La taille des particules de silice modifiée est de 117 nm (voir **Fig.II-2**), sa monodispersité est de  $\text{PDI}=0.042$ . Après l'adsorption du tensioactif, le potentiel zêta est égal à environ  $\zeta=50$  mV ce qui garantit une bonne stabilité de la nouvelle suspension dans la gamme de taux de couverture exploité ( $0<\Gamma<1$   $\text{mg.m}^{-2}$ ). La concentration du tensioactif est largement inférieure à la CMC et le taux de couverture de la surface à cette concentration reste toujours en-dessous d'une couverture maximale de la silice ( $2$   $\text{mg.m}^{-2}$ ) [10]. En conséquence, à cette concentration, les molécules s'adsorbent individuellement sur la surface de la silice (**Fig.II-3**) sans s'associer en micelles ou en double couche à la surface de la silice [11].

### III. Méthodes de mesures

#### *III.1. Granulométrie*

La taille des particules a été analysée avec un appareil de diffusion de lumière dynamique (DLS) de chez Malvern, le Zetasizer nano ZS, avec un angle de diffusion de 175°. Les échantillons ont été dilués à une fraction de 0.5% en masse pour avoir une suspension transparente. Les mesures ont été effectuées à une température de 20° dans une cellule jetable en polycarbonate pour les mesures de taille, et dans une cellule, également en polycarbonate, équipée de deux électrodes pour les mesures du potentiel Zêta.

#### *III.2. Mesures rhéologiques*

La rhéologie « volumique » des différentes phases (goutte et matrice) a été mesurée par un rhéomètre à contrainte imposée (ARG2, TA instruments). Les viscosités ont été déterminées par des écoulements en régime stationnaire en utilisant une géométrie cône/plan

(diamètre=40mm, angle=2°). Pour éviter son évaporation, un piège à solvant a été mis autour de la géométrie.

La rhéologie en volume a été effectuée avec le Low Shear avec une géométrie couette (DIN 406).

### ***III.3. Rhéologie interfaciale***

Les mesures de rhéologie interfaciale ont été réalisées sur un rhéomètre à contrainte imposée (ARG2 de TA Instruments). Le couple minimum de l'appareil est de 3 mN/m permettant d'avoir une sensibilité suffisante pour les mesures effectuées dans le cadre de cette étude. Le rhéomètre a été équipé d'une géométrie interfaciale (anneau à double gap : Double Wall Ring (DWR)). Cette géométrie (**Fig.II- 4-a**), en titane, a la forme d'un anneau de section losangique et vient se placer à l'interface huile/eau ou eau/air. Son nettoyage s'effectue en rinçant à l'eau distillée puis à l'acétone avant de la brûler à rouge avec un bec benzène pour éliminer tout résidu à sa surface. Les facteurs de déformation  $K_\gamma$  et de contrainte  $K_\sigma$  ont été calculés en fonction des dimensions prélevées sur la géométrie en considérant une géométrie Couette à double entrefer :

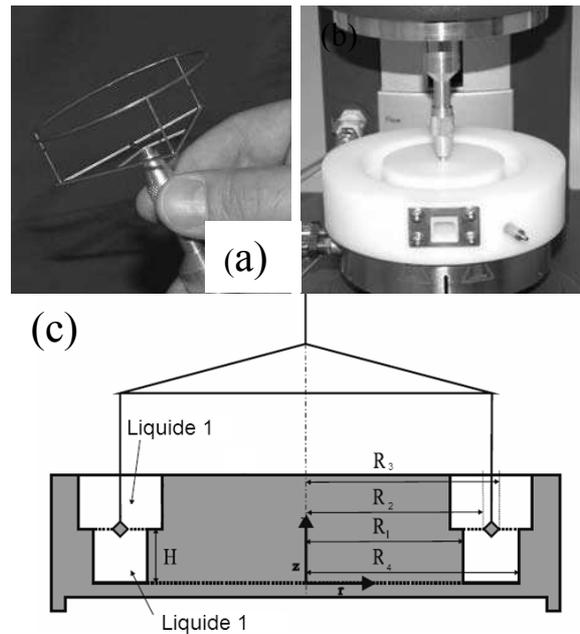
$$K_\gamma = \frac{1}{\left(\frac{R_2}{R_1}\right)^2 - 1} + \frac{1}{1 - \left(\frac{R_3}{R_4}\right)^2} = 9.380$$

**Eq.II- 1**

$$K_\sigma = \frac{1}{2\pi(R_2^2 + R_3^2)} = 0.649 \text{ m}^{-2}$$

**Eq.II- 2**

Avec  $R_2$  : rayon intérieur de l'anneau,  $R_1$  : rayon du gap interne,  $R_3$  : Rayon externe de l'anneau et  $R_4$  : rayon du gap extérieur



**Fig.II- 4 :** géométrie en anneau à double gap (DWR) pour la rheologie interfaciale  
 (a) l'anneau DWR (b) cuve installé sur le rhéomètre (c) Dimensions de la géométrie DWR [12].

L'interface liquide/liquide est formée dans une cuve (**Fig.II- 4-b**) sous forme d'un canal circulaire au milieu duquel va se positionner l'anneau (**Fig.II- 4-c**). La cuve est fabriquée en téflon et son nettoyage s'effectue en rinçant à l'eau puis à l'acétone et en le plaçant 30 min dans un four à 60°.

La phase aqueuse est tout d'abord chargée jusqu'au niveau de la première largeur du canal, ce qui représente un volume de 18.8 ml en tenant compte des dimensions de la cuve. La géométrie est ensuite placée doucement à l'interface eau/air en évitant de mouiller la surface supérieure de l'anneau, puis l'huile est déposée doucement sur l'anneau pour former une couche d'environ 3mm d'épaisseur (6ml).

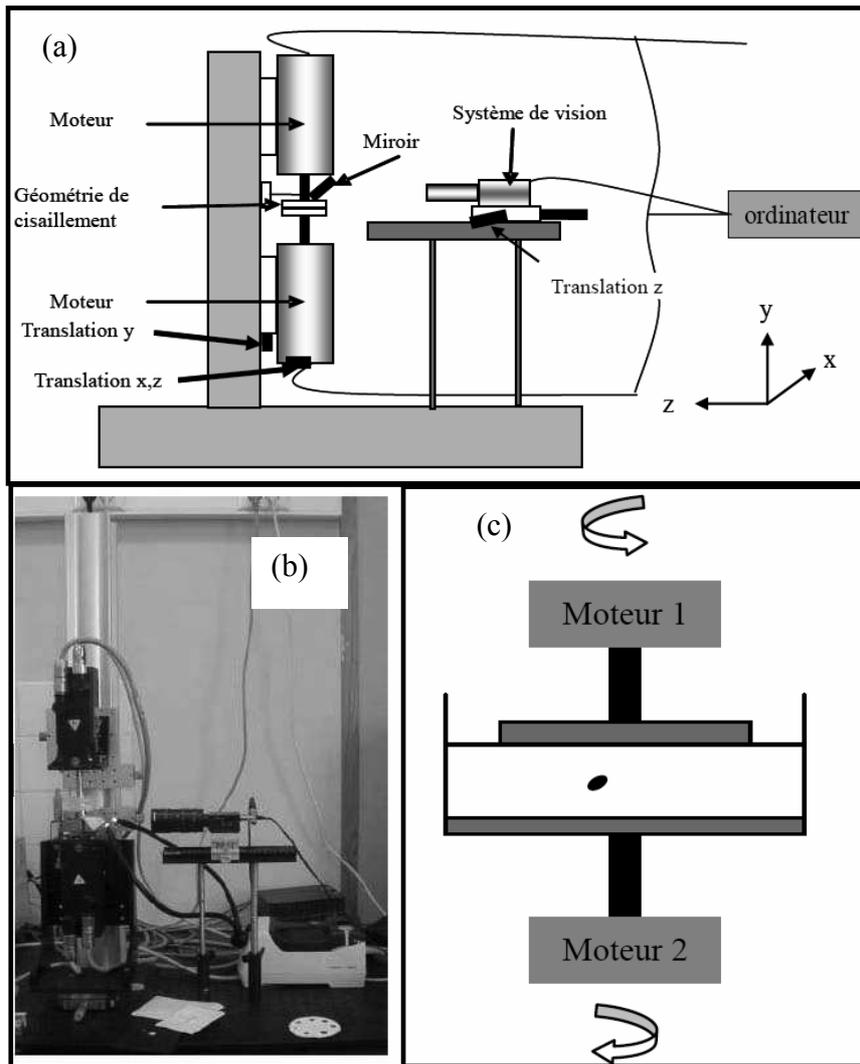
Les mesures de la cinétique d'adsorption des particules sur l'interface ont été effectuées à un couple constant appliqué proche de la valeur minimale du rhéomètre pour assurer un bon signal mais aussi pour éviter la destruction des structures qui peuvent se former sur l'interface. Un couple de  $0.01 \mu\text{N.m}$  a été utilisé à une fréquence de  $0.5 \text{ rad/s}$ .

La petite surface de contact de la géométrie DWR avec les phases continues permet généralement d'avoir des nombres de Boussinesq très élevés. Dans les cas particulier où le nombre de Boussinesq est faible, les profils de déformation de l'interface ne sont pas linéaires. Une éventuelle soustraction de la contribution des phases est possible [12].

### ***III.4. Dispositif de cisaillement contrarotatif***

La visualisation des gouttes sous déformation est réalisée avec un dispositif de cisaillement contrarotatif développé au laboratoire PCI. Une description plus complète du dispositif peut être lue dans [13, 14]. Ici, nous précisons juste les éléments essentiels à l'exposé (**Fig.II-5**). L'huile et la goutte sont introduites entre deux plateaux en verre transparents directement fixés à deux moteurs asservis et pilotés sous l'environnement Labview. L'huile est d'abord déposée sur le plateau inférieur, puis une goutte de la solution de tensioactif, de rayon  $r_0$  voisin de  $250 \mu\text{m}$  (volume de  $0.06\mu\text{l}$ ), est injectée dans la matrice d'huile en utilisant une micropipette. Le plateau supérieur est ensuite amené en contact avec l'huile et le gap est ajusté à une valeur 10 fois plus grande que la taille de la goutte afin d'éviter les effets des bords sur la morphologie de la goutte [15].

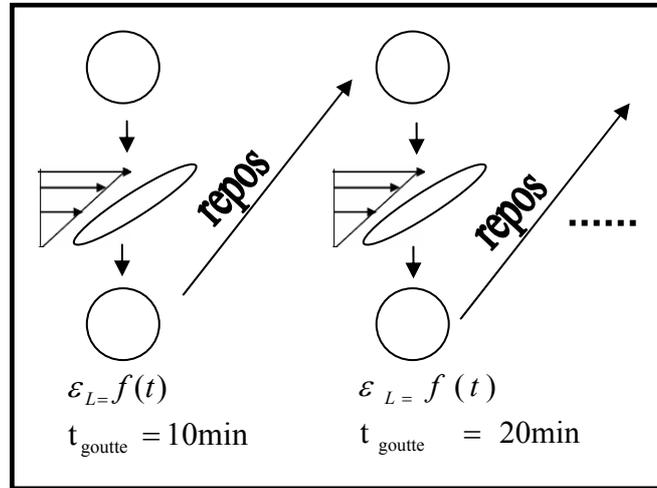
La déformation de la goutte est observée par une caméra CCD équipée d'un zoom optique. L'éclairage est obtenu par une source de lumière froide terminée par une nappe diffusante blanche. L'instrument est disposé dans une salle climatisée à  $20 \text{ }^\circ\text{C}$ . Les dimensions caractéristiques de la goutte (voir **Fig.I-9**) ont été mesurées en utilisant un logiciel de traitement d'images (ImageJ). En particulier, la longueur  $L$  va nous permettre de déterminer la déformation apparente de Hencky de l'axe principal  $\varepsilon_L = \ln(L/L_0)$  à chaque instant  $t$  de l'histoire de la déformation de la goutte.  $L_0$  est le diamètre de la goutte au repos.



**Fig.II-5** : Dispositif de cisaillement contrarotatif développé à PCI [13]. (a) schéma de principe, (b) photographie du dispositif et (c) schéma de principe de la cellule de cisaillement.

Dans ce travail, nous allons décrire la déformation et la relaxation de la goutte suite à un saut de déformation  $\gamma_m$ . Les mesures ont été effectuées à une température de 20°C. Compte tenu du temps nécessaire pour la mise en place de l'expérience (injection de la goutte, détermination de la position de la goutte...) toutes les expériences débiteront 10 mn après l'injection de la goutte dans la matrice. Plus précisément, des sauts de déformation sont appliqués à la goutte, puis sa relaxation est suivie jusqu'à la forme sphérique d'équilibre. Après chaque déformation de la goutte, un temps de repos de 10min est respecté avant d'effectuer un autre saut de déformation (**Fig.II-6**). Par la suite, nous désignerons ce temps comme l'âge de la goutte ou de l'interface qu'on note  $t_{goutte}$ .

La mesure de la tension interfaciale pour chaque âge de la goutte est effectuée à partir des courbes  $\varepsilon_L=f(t)$ , comme expliqué dans le chapitre I en utilisant les équations Eq.I- 22, Eq.I- 23 et Eq.I- 25.



**Fig.II-6** : Suivi de la tension interfaciale dynamique par la relaxation de la goutte suite à un saut de déformation

#### IV. Conclusion

Plusieurs tensioactifs et particules solides ont été sélectionnés dans ce travail. Leur choix nous permettra de sonder l'importance de la physico-chimie de surface des particules sur la déformation d'une goutte sous cisaillement. Le dispositif de cisaillement contrarotatif développé à PCI permettra non seulement de dégager des informations qualitatives sur la déformation des gouttes en présence de tensioactifs et de particules solides, mais également de quantifier ces derniers. En complément, la géométrie interfaciale réalisée par une nouvelle géométrie, DWR montée sur un ARG2, apportera des informations pertinentes sur l'évolution de la rhéologie de l'interface en présence de particules et permettra, éventuellement, de corrélérer ces informations au comportement des gouttes sous écoulement.

## V. Références

- [1] bluestarsilicones, [www.bluestarsilicones.com](http://www.bluestarsilicones.com), 1996.
- [2] bpchemicals, [www.bpchemicals.com/polybutenes](http://www.bpchemicals.com/polybutenes), BP p.l.c., UK, 2001.
- [3] L.W. Tilton, J.K. Taylor, Refractive index and dispersion of distilled water for visible radiation, at temperatures 0 to 60 J. Res. Natl. Bur. Stand. 20 (1938) 419-477.
- [4] sigma-aldrich, <http://www.sigmaaldrich.com/catalog/ProductDetail.do?N4=420778>, BP p.l.c., UK, 2009.
- [5] W.C. Griffin, Classification of surface-active agents by HLB J. Soc. Cosmet. Chem 1 (1949) 97.
- [6] S.J. Candau, E. Hirsch, R. Zana, New aspects of the behaviour of alkyltrimethylammonium bromide micelles : light scattering and viscosimetric studies J. Phys. France 45 (1984) 1263-1270.
- [7] P. Lianos, R. Zana, Fluorescence probe studies of the effect of concentration on the state of aggregation of surfactants in aqueous solution Journal of Colloid and Interface Science 84 (1981) 100-107.
- [8] B.D. Fleming, S. Biggs, E.J. Wanless, Slow Organization of Cationic Surfactant Adsorbed to Silica from Solutions Far below the CMC The Journal of Physical Chemistry B 105 (2001) 9537-9540.
- [9] S.C. Biswas, D.K. Chattoraj, Kinetics of Adsorption of Cationic Surfactants at Silica-Water Interface Journal of Colloid and Interface Science 205 (1998) 12-20.
- [10] B.H. Bijsterbosch, Characterization of silica surfaces by adsorption from solution. Investigations into the mechanism of adsorption of cationic surfactants Journal of Colloid and Interface Science 47 (1974) 186-198.
- [11] E. Tyrode, M.W. Rutland, C.D. Bain, Adsorption of CTAB on Hydrophilic Silica Studied by Linear and Nonlinear Optical Spectroscopy Journal of the American Chemical Society 130 (2008) 17434-17445.
- [12] S. Vandebril, A. Franck, G. Fuller, P. Moldenaers, J. Vermant, A double wall-ring geometry for interfacial shear rheometry Rheologica Acta 49 (2010) 131-144.
- [13] S. Assighaou, Comportement sous grandes déformations de gouttelettes de polymères dans une matrice newtonienne, Polymères, Colloïdes, Interfaces (PCI). UMR CNRS-Université du Maine 6120, Université du Maine, 2006.
- [14] S. Assighaou, D.U.G. Pavy-Le, L. Benyahia, Dispositif d'observation de gouttes sous déformation : développement et validation Rhéologie 11 (2007) 12.
- [15] P.C.H. Chan, L.G. Leal, An experimental study of drop migration in shear flow between concentric cylinders International Journal of Multiphase Flow 7 (1981) 83-99.

# Chapitre III

## Déformation d'une goutte d'une solution de tensioactif

I. Introduction .....	57
II. Partie expérimentale .....	59
III. Résultats .....	60
III.1 Cinétique de relaxation d'une goutte contenant du tensioactif .....	60
III.2 Effet de l'âge de la goutte sur la relaxation .....	62
III.3 Évolution de la tension interfaciale dynamique .....	66
IV. Discussions des résultats .....	72
IV.1 Effet de la déformation .....	72
IV.2 Effet de l'âge de la goutte .....	73
IV.3 Modèle théorique .....	76
V. Conclusion .....	77
VI. Références .....	79



## I. Introduction

Ce chapitre est consacré à l'étude de l'activité des tensioactifs dans une goutte injectée à l'intérieur d'une matrice infinie. Nous nous sommes intéressés en particulier à mettre en évidence l'effet de tensioactifs sur le comportement d'une goutte isolée et chargée de tensioactifs sous un écoulement de cisaillement dans une matrice infinie.

L'effet de la présence de tensioactifs aux interfaces air/liquide ou liquide/liquide a largement été reporté dans la littérature du fait de l'importance des tensioactifs dans de nombreux procédés d'émulsification et dans de nombreuses applications. Comme il sera difficile, voire impossible d'être exhaustif, nous limiterons notre analyse bibliographique aux travaux qui nous paraissent proches et pertinents par rapport à la démarche expérimentale adoptée dans ce travail.

Milliken et al. [1, 2] se sont intéressés à l'effet de tensioactifs, et en particulier leur solubilité dans la phase adjacente, sur la déformation et la rupture d'une goutte isolée dans une matrice en écoulement. Les auteurs qualifient de soluble le tensioactif qui peut être transféré entre l'interface et la phase adjacente, et d'insoluble le tensioactif adsorbé sur l'interface et qui ne pouvant pas se déplacer vers la phase adjacente. Pour les deux types de tensioactifs, les molécules adsorbées sur l'interface d'une goutte altèrent la déformation de la goutte. Dans le cas des tensioactifs insolubles, la déformation de la goutte est plus importante que dans le cas des tensioactifs solubles. Si le tensioactif est insoluble, l'augmentation de l'aire interfaciale permet d'adsorber plus de tensioactif en absence de transfert de ces molécules vers la phase continue ce qui permet une baisse de la tension interfaciale et d'où une déformation importante et une relaxation de la goutte ralentie. Pour un tensioactif soluble, son transfert entre l'interface et la phase continue équilibre le gradient de tensioactif, ce qui permet une relaxation de l'interface comparable à celle d'une goutte à interface pure. La coupure de la goutte, qui survient sous la forme d'haltère, est supprimée surtout dans le cas des tensioactifs insolubles. Dans ce cas, le tensioactif va se déplacer vers les zones à fortes courbures provoquant une baisse de la tension interfaciale au niveau des bouts de la goutte allongée. La faible tension interfaciale aux extrémités de la goutte empêche la formation des extrémités bulbeuses observées pour les interfaces sans tensioactif sous l'effet de la pression de Laplace. Dans le cas des grands rapports de viscosités  $K$  la goutte se déforme en un filament cylindrique sans se couper, alors que pour de faibles  $K$  la goutte s'allonge sous la forme d'un

citron et se coupe avec des petites gouttelettes satellites (Tip streaming). Cette morphologie spéciale est due à une convection interfaciale importante qui crée un fort gradient de la tension interfaciale sur la surface de la goutte. Autrement dit, les molécules de tensioactifs adsorbés sur l'interface ont plus de facilité à se déplacer vers les extrémités dans le cas des faibles  $K$ .

D'autres travaux se sont intéressés à la dynamique d'absorption des molécules de tensioactifs sur des interfaces liquide/liquide courbes en étudiant la tension interfaciale dynamique par la méthode de la goutte pendante soit dans l'air soit dans une matrice liquide [3, 4]. Dans ce type de mesures, le tensioactif est initialement dissout dans la matrice infinie par rapport au petit volume de la goutte. L'adsorption du tensioactif sur l'interface et sa diffusion dans la goutte n'influe pas sur la concentration du tensioactif dans la matrice qui peut être considérée constante au cours de l'expérience. Dans ce type d'expérience, il est souvent question de déterminer la dynamique d'adsorption du tensioactif à l'interface et, quelques fois, l'effet de l'organisation des tensioactifs macromoléculaires sur la tension interfaciale. Ravera et al. [5] ont élaboré un modèle numérique qui s'adapte aux cas où la quantité de tensioactif dans la goutte est finie. Ce modèle a été vérifié par des mesures de tension interfaciale dynamique avec la méthode de goutte pendante. Cette méthode, étant limitée aux volumes de gouttes importants, devient imprécise pour des petites gouttes dont la forme est presque sphérique. Des modèles analytiques ont été proposés par Phillipov et al. [6] et ont été comparés qualitativement à des mesures de tension interfaciale dynamique d'une goutte d'huile contenant un acide naturel immergé dans une solution alcaline, en utilisant également la méthode de la goutte pendante. Ces modèles permettront, en les adaptant aux données expérimentales, d'accéder à des constantes thermodynamiques du système étudié telles que les coefficients d'adsorption  $k_a$  et de partage  $k_p$  du tensioactif.

Dans ce travail nous étudierons le cas de petites gouttes de rayon compris entre 50  $\mu\text{m}$  et 200  $\mu\text{m}$ . Bien que ces dimensions soient très grandes devant les tailles usuelles des émulsions réelles, elles restent très petites devant les volumes nécessaires pour l'expérience de la goutte pendante. Nous avons donc utilisé pour la première fois la technique de la déformation/relaxation de la goutte pour les mesures de tension interfaciale dynamique avec le dispositif de cisaillement contra-rotatif décrit dans le chapitre II. Plusieurs tensioactifs ont été étudiés à différentes concentrations pour comprendre l'influence de la chimie de la molécule et de la quantité de tensioactif sur le processus d'adsorption et de diffusion de

tensioactif d'une goutte de volume fini vers un réservoir infini de liquide. Les résultats de cette étude ont été analysés en se basant sur le modèle analytique de Fillipov et al. [6] décrits dans le chapitre I (voir paragraphe II-4).

Cette étude va nous permettre de comprendre, d'une part, l'activité des tensioactifs au niveau des interfaces des gouttes immergées dans une matrice liquide infinie, et d'autre part d'avoir une base de comparaison avec les résultats obtenus pour des gouttes contenant des particules solides (émulsions de Pickering) que nous exposerons dans les chapitres suivants.

## II. Partie expérimentale

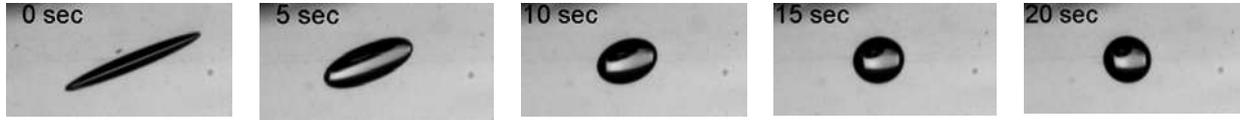
Nous avons choisi de travailler avec des tensioactifs cationiques de tête hydrophile identique mais présentant différentes longueurs de chaînes alkyles allant de C10 à C16 (Tab.II-1). Pour l'huile, nous avons utilisé une huile newtonienne (PIB) avec une viscosité de 30 Pa.s à 20°C. À cette température les solutions aqueuses de tensioactifs ainsi que l'huile sont transparentes mais leurs indices de réfraction sont suffisamment différents ( $n_{\text{PIB}}=1.49$ ,  $n_{\text{eau}}=1.33$ ) [7, 8], pour offrir un bon contraste optique pour les expériences de visualisation de déformation de gouttes.

Les tensioactifs sont dissouts dans l'eau ultra pure (Millipore de MilliQ, résistivité=18.2 Mo.cm à 25°C) à une température de 40°C pendant 30 minutes sous agitation magnétique. Les solutions sont ensuite utilisées directement. De nouvelles solutions de tensioactif sont préparées avant chaque expérience car nous avons constaté que ces solutions se dégradent après un âge trop important (au bout de deux jours). Les concentrations en tensioactif choisies sont inférieures à la CMC, sauf cas particulier qui sera signalé dans le document, pour éviter la compétition entre la micellisation des tensioactifs et leur adsorption à l'interface.

La visualisation des gouttes sous déformation est réalisée avec le dispositif de cisaillement contrarotatif décrit dans la chapitre II. La rhéologie « volumique » des différentes phases (goutte et matrice) a été déterminée comme décrit au chapitre II Paragraphe III-1.

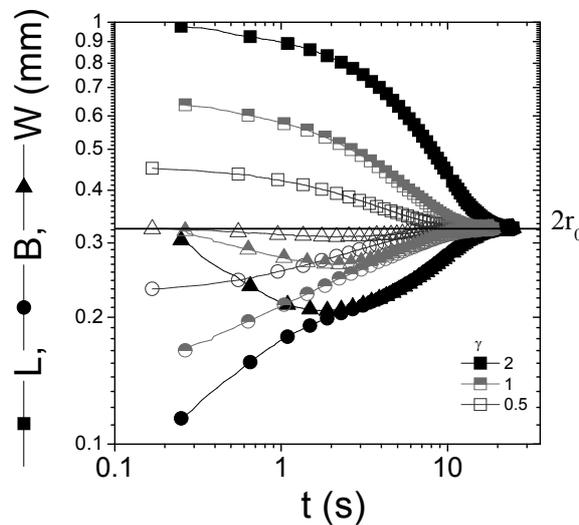
### III. Résultats

#### III.1 Cinétique de relaxation d'une goutte contenant du tensioactif



**Fig.III-1** : Morphologie d'une goutte de solution de CTAB à  $C=0.056\text{g.L}^{-1}$  de  $r_0=162\mu\text{m}$  dans une matrice de PIB ( $\eta_m=30\text{Pa.s}$ ,  $K=3.4 \cdot 10^{-5}$ ) à  $T=20^\circ\text{C}$  en cours de relaxation après un saut de déformation de la matrice  $\gamma_m=2$ . L'évolution de l'âge de la goutte entre les déformations est faible.

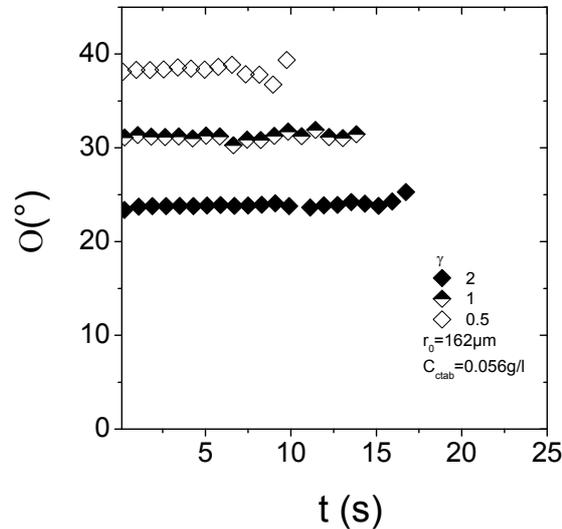
La **Fig.III-1** montre une séquence de relaxation d'une goutte de solution CTAB à une concentration  $C=0.056\text{ g/L}$ , suite à l'application d'un saut de déformation macroscopique ( $\gamma_m=2$ ) sur la matrice après un âge de la goutte de  $t_{\text{goutte}}=10\text{ min}$ . La goutte a un rayon  $r_0=162\mu\text{m}$ . La goutte se déforme progressivement en adoptant une forme d'ellipsoïde aux petites déformations, puis s'aplatit aux grandes déformations. Une fois la déformation arrêtée, la goutte relaxe en diminuant le grand axe  $L$  et en augmentant le petit axe  $B$  pour revenir à sa forme sphérique.



**Fig.III-2** : Évolution des axes  $L$ (carrés),  $B$  (cercles) et  $W$  (triangles) d'une goutte de solution de CTAB à  $C=0.056\text{g.L}^{-1}$  de  $r_0=162\mu\text{m}$  dans une matrice de PIB ( $\eta_m=30\text{Pa.s}$ ,  $K=3.4 \cdot 10^{-5}$ ) à  $T=20^\circ\text{C}$  en cours de relaxation après des sauts de déformation  $\gamma_m=2$  (pleins),  $\gamma_m=1$  (semi-pleins) et  $\gamma_m=0.5$  (vides), à  $t_{\text{goutte}}=10\text{min}$ .

La variation de  $W$  est plus compliquée car elle passe par un minimum si le saut de déformation est important [9-14]. Lors de l'application de  $\gamma$ , la goutte s'oriente dans l'écoulement avec un angle  $O$  qui diminue avec  $\gamma$ , conformément à ce qui est rapporté par la

littérature. Par la suite la goutte conserve cet angle constant pendant toute la phase de relaxation (Eq.I- 21).

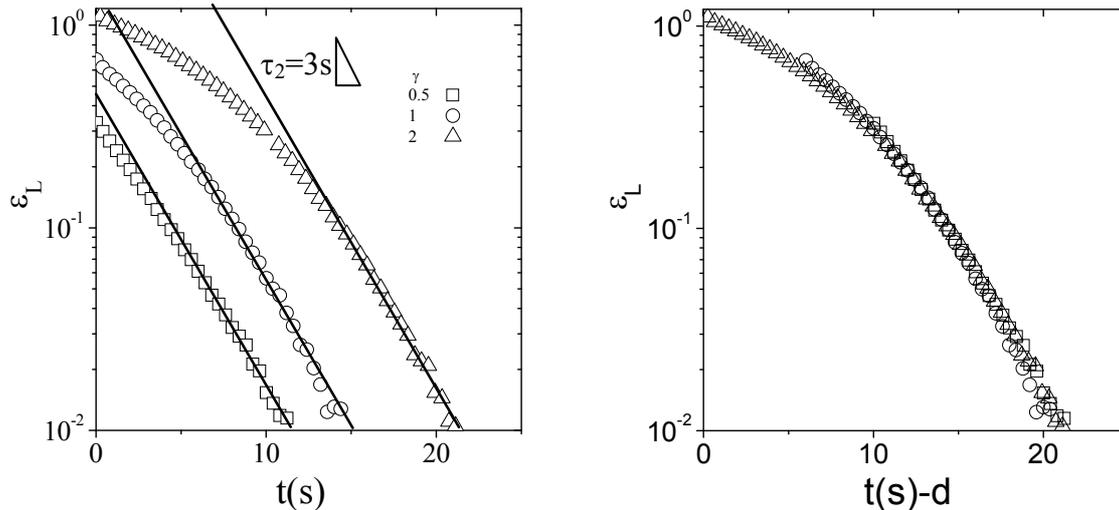


**Fig.III-3** : Évolution de l'angle d'orientation d'une goutte de solution de CTAB à  $C=0.056 \text{ g.L}^{-1}$  de  $r_0=162 \text{ }\mu\text{m}$  dans une matrice de PIB ( $\eta_m=30 \text{ Pa.s}$ ,  $K=3.4 \cdot 10^{-5}$ ) à  $T=20 \text{ }^\circ\text{C}$  en cours de relaxation après des sauts de déformation  $\gamma_m=2$  (pleins),  $\gamma_m=1$  (semi-pleins) et  $\gamma_m=0.5$  (vides), à  $t_{\text{goutte}}=10\text{min}$ .

La déformation de Henky  $\varepsilon_L$  de l'axe principal, est représentée en fonction du temps pour différents sauts de déformation appliqués  $\gamma_m$  (**Fig.III-4**). La représentation est en échelle semi-logarithmique, ce qui fait apparaître le régime de relaxation terminal où  $\varepsilon_L$  décroît exponentiellement avec un temps caractéristique  $\tau_2$  [15-18]. Les sauts de déformation sont appliqués de manière successive sans temps d'attente entre deux sauts. Compte tenu de la durée de la relaxation globale, on peut considérer raisonnablement que l'âge de la goutte a peu évolué.

Les courbes  $\varepsilon_L$  en fonction du temps, présentent le même comportement asymptotique en fin de relaxation. Aux petites déformations, la pente finale apparente en échelle semi-logarithmique est la même pour toutes les déformations appliquées. Par conséquent, si l'on décale les courbes horizontalement les unes par rapport aux autres, on peut obtenir une courbe maîtresse unique de relaxation. Ce résultat est à comparer avec les travaux de Assighaou et al. [9] sur des systèmes à interface pure (sans tensioactifs ou autres impuretés). Les auteurs ont montré que la forme de la goutte au cours de sa relaxation après un saut de déformation présente deux régimes de relaxation ; initialement la goutte s'aplatit puis relaxe avec une forme fibrillaire et vers la fin de la relaxation ( $\varepsilon_L < 0,34$ ) elle prend une forme elliptique.

Quand la goutte est fortement étirée ( $\varepsilon_L > 0,34$ ), ils ont montré que la relaxation de la goutte est caractérisée par une décroissance linéaire de  $\varepsilon_L$  suivie d'une décroissance exponentielle pour des faibles étirements. Ces deux allures de  $\varepsilon_L$  sont caractérisés par deux temps de relaxation  $\tau_1$  et  $\tau_2$ , avec  $\tau_1=4.4\tau_2$ , respectivement pour la forme fibrillaire et elliptique.  $\tau_2$  est décrit par la théorie de Oldroyd [19] suivant l'Eq.I- 22.



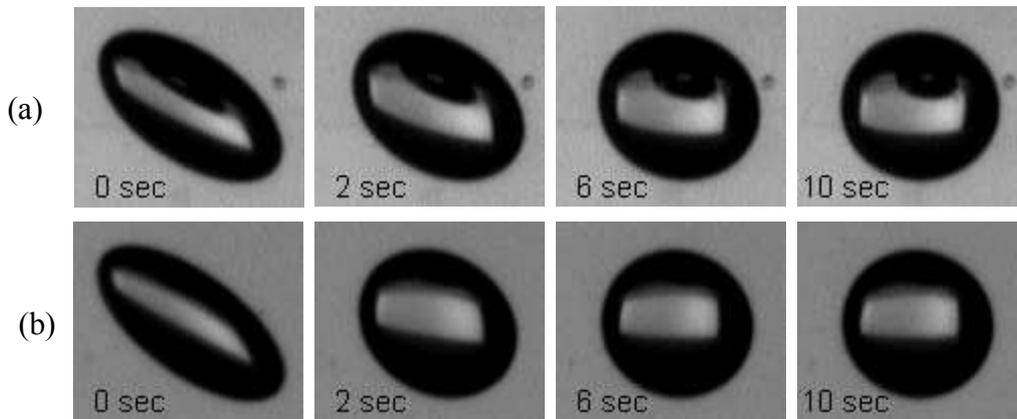
**Fig.III-4 :** Déformation apparente de Hencky  $\varepsilon_L$  en fonction du temps du grand axe L d'une goutte de solution de CTAB à  $C=0.056 \text{ g.L}^{-1}$  de  $r_0=162 \mu\text{m}$  dans une matrice de PIB ( $\eta_m=30 \text{ Pa.s}$ ,  $K=3.4 \cdot 10^{-5}$ ) à  $T=20 \text{ }^\circ\text{C}$  en cours de relaxation après des sauts de déformation  $\gamma_m=2$  (triangles),  $\gamma_m=1$  (cercles),  $\gamma_m=0.5$  (carrés). À gauche effet de la déformation ; à droite, courbe maitresse obtenue par décalage sur l'axe du temps. Les lignes continues sont des droites de même pente égale à  $-0.33$ .  $t_{\text{goutte}}=10\text{min}$ .

Par ailleurs, Cardinaels et al. [20] ont reporté un comportement similaire pour une goutte cisailée dans un écoulement confiné. Deux cinétiques de relaxation ont été observées. Pour les grandes déformations, les auteurs ont observé une forme différente de la forme cylindrique avec les pointes sphériques décrite par Assighaou et al. [9, 12] qu'ils ont qualifié de sigmoïdal. La différence peut être liée au confinement de la goutte qui est très important par rapport à un système non confiné dans les travaux de Assighaou et al. En revanche, ce confinement n'affecte pas la dépendance exponentielle de la relaxation en fonction du temps, avec des temps de relaxation plus élevés que dans le cas des systèmes non confinés.

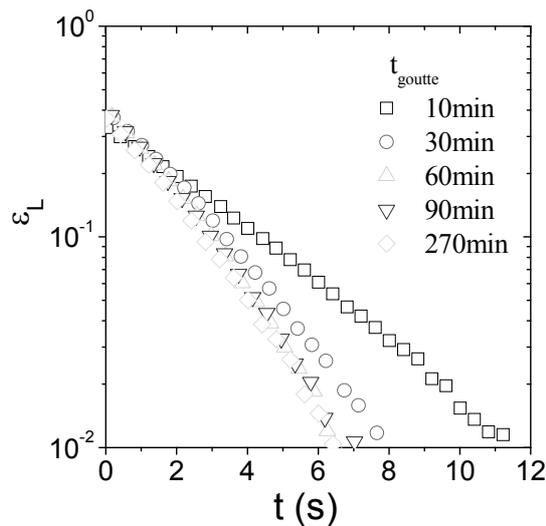
### III.2 Effet de l'âge de la goutte sur la relaxation

La **Fig.III-5** illustre une séquence d'images de la goutte à différents instants de sa relaxation après un saut de déformation de  $\gamma_m=0.5$  après deux temps de repos 10min (**Fig.III-**

**5-a)** et 270min (**Fig.III-5-b**). Il ressort que la goutte relaxe plus vite après un temps de repos plus long.



**Fig.III-5** : Clichés de la relaxation d'une goutte de CTAB à  $0.056 \text{ g.L}^{-1}$  de  $r_0=162 \mu\text{m}$  dans le PIB, ( $\eta_m=30 \text{ Pa.s}$ ,  $K=3.4 \cdot 10^{-5}$ ) à  $T=20 \text{ }^\circ\text{C}$  en cours de relaxation après un saut de déformation  $\gamma_m=0.5$  pour un âge de la goutte  $t_{\text{goutte}}=10 \text{ min}$  (a) et  $t_{\text{goutte}}=270 \text{ min}$  (b).



**Fig.III-6** :  $\varepsilon_L$  en fonction du temps d'une goutte de solution de CTAB à  $C=0.056 \text{ g.L}^{-1}$  de  $r_0=162\mu\text{m}$  dans le PIB ( $\eta_m=30 \text{ Pa.s}$ ,  $K=3.4 \cdot 10^{-5}$ ) à  $T=20 \text{ }^\circ\text{C}$  en cours de relaxation après un saut de déformation  $\gamma_m=0.5$  pour différents âges de la goutte  $t_{\text{goutte}}$  mesurés en minute comme indiqué sur la figure.

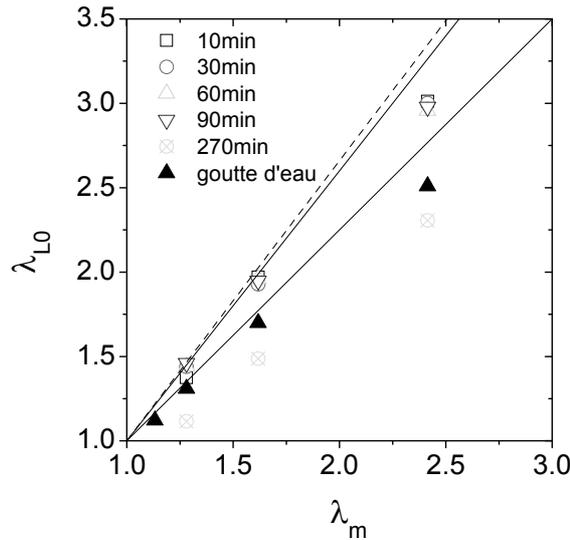
De manière quantitative, les courbes  $\varepsilon_L$  en fonction du temps sont extraites à partir des images et sont reportées sur la **Fig.III-6** pour différents âges de la goutte indiqués dans la figure.

Quel que soit l'âge de la goutte, la déformation initiale  $\varepsilon_{L0}$  est identique pour un saut de déformation donnée  $\gamma_m$ . L'âge de la goutte semble ne pas affecter sa réponse instantanée. En fin de relaxation,  $\varepsilon_L$  présente une décroissance exponentielle avec un temps de relaxation

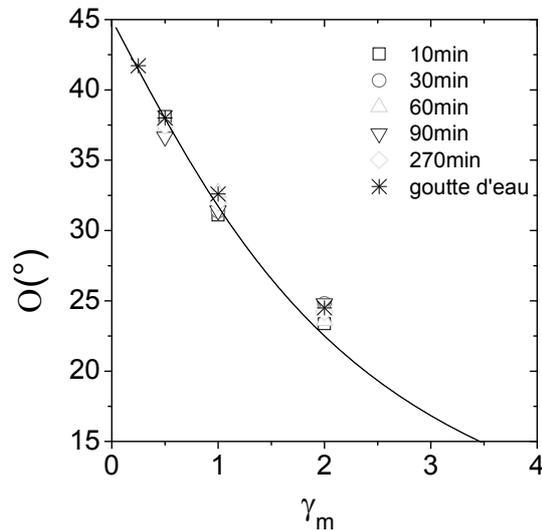
qui augmente, aux premières minutes, avec l'âge de la goutte puis stagne au-delà de 60 min. L'étirement initial  $\lambda_{L0}$  de la goutte de tensioactif (à  $t=0$  s) augmente avec la déformation de la matrice  $\gamma_m$  (**Fig.III-4**). Sur la figure **Fig.III-7** on trace la courbe  $\lambda_{L0}=f(\lambda_m)$  pour différents  $t_{goutte}$ . Les données pour une goutte d'eau pure sont également représentées sur la même figure. On observe que pour l'eau ainsi que la solution de tensioactif, on a une dépendance linéaire de  $\lambda_{L0}$  de la goutte en fonction de  $\lambda_m$  de la matrice comme il a été reporté par d'autres auteurs sur des systèmes newtoniens [12, 21]. Pour la goutte d'eau ( $K=3.3 \cdot 10^{-5}$ ), la pente de  $\lambda_{L0}=f(\lambda_m)$  est égale à  $p=1.25$ . Cette pente est plus faible que la pente prédite par le modèle théorique de Delaby et al. [21] égale à  $p=1.66$ . Cet écart de 25% a été observé également par Assighaou et al. [12] pour des gouttes de polyuréthane dans une matrice de PDMS sans forcément avoir décelés les origines de cette déviation.

Pour la solution de tensioactif, les courbes  $\lambda_{L0}=f(\lambda_m)$  pour les différents  $t_{goutte}$  sont invariantes avec une pente constante égale à  $p=1.6$ . Cette pente est plus élevée que dans le cas de la goutte d'eau, ce qui est intéressant puisque le rapport de viscosité de cette solution avec la matrice est pratiquement égal à celui de l'eau/matrice. Cette différence est donc due obligatoirement aux molécules de tensioactif ajouté. D'autre part, la pente de cette solution est comparable à la valeur calculée par le modèle de Delaby et al. [21]. En effet, nous sommes à une différence d'environ 3.5%.

Pour  $\lambda_{L0}$  de la goutte à  $t_{goutte}=270$  min on observe une pente particulièrement basse : ceci est dû à un effet de bord. En effet, on a observé que la goutte sédimente et au bout de  $t_{goutte}=270$  min, elle s'approche des bords de la cellule, ce qui modifie sa déformation au cours de l'écoulement.



**Fig.III-7 :** Étirement initial de la goutte  $\lambda_{L0}$  en fonction de la déformation affine de la matrice  $\lambda_m$  après un saut de déformation d'une goutte de solution de CTAB à  $C=0.056 \text{ g.L}^{-1}$  de  $r_0=162 \text{ }\mu\text{m}$  dans le PIB ( $\eta_m=30 \text{ Pa.s}$ ,  $K=3.4 \cdot 10^{-5}$ ) à  $T=20 \text{ }^\circ\text{C}$  pour différents âges de la goutte  $t_{\text{goutte}}$  mesurés en minute comme indiqué sur la figure. Les résultats sont comparés à une goutte d'eau (triangles pleins) et à la prédiction de Delaby et al. [21] selon l'Eq.I-20 avec une pente de 1.66 (ligne interrompue). Les droites solides présentent des pentes de 1.25 pour la goutte d'eau et 1.6 pour la goutte de tensioactif.

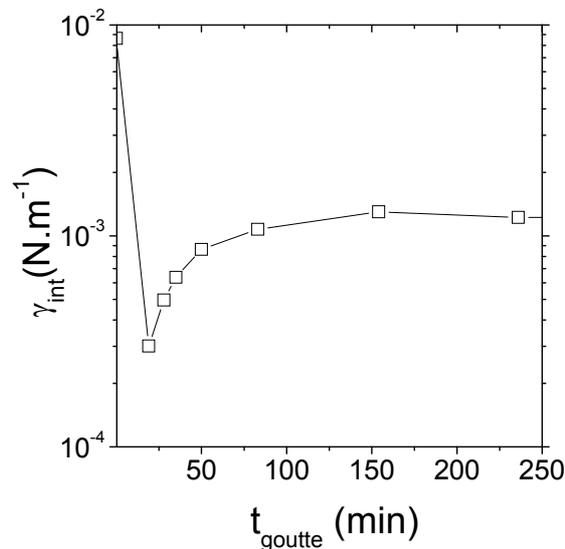


**Fig.III-8 :** Angle de la goutte  $O$  en fonction de la déformation macroscopique  $\gamma_m$  d'une goutte de solution de CTAB à  $C=0.056 \text{ g.L}^{-1}$  de  $r_0=162 \text{ }\mu\text{m}$  dans le PIB ( $\eta_m=30 \text{ Pa.s}$ ,  $K=3.4 \cdot 10^{-5}$ ) à  $T=20 \text{ }^\circ\text{C}$  pour différents âges de la goutte  $t_{\text{goutte}}$  mesurés en minute comme indiqué sur la figure. Les résultats sont comparés à une goutte d'eau (étoiles) et à la prédiction du modèle affine [22] selon l'Eq.I-21 (ligne continue).

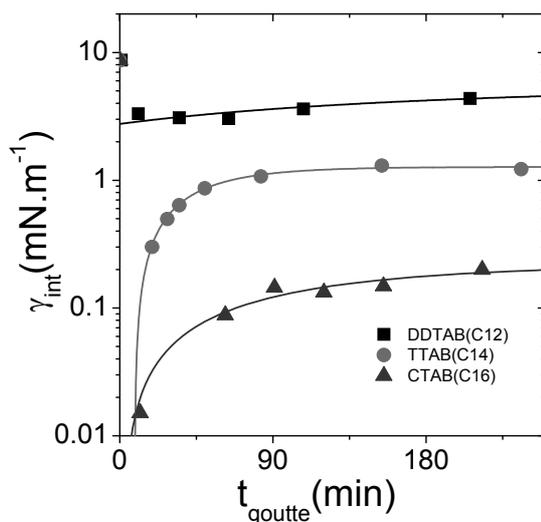
L'angle d'orientation de la goutte diminue quand on augmente  $\gamma_m$ . En effet, dans l'écoulement en cisaillement et pour une déformation instantanée, la goutte s'oriente naturellement dans la direction de l'écoulement d'autant plus que l'amplitude de cisaillement macroscopique augmente. On remarque aussi que l'orientation de la goutte ne dépend pas de  $t_{\text{goutte}}$ . Pour l'eau, comme pour la solution de tensioactif, l'orientation de la goutte suit parfaitement le modèle affine relatif à un ellipsoïde déformé dans la gamme de  $\gamma_m$  explorée [22].

### III.3 Évolution de la tension interfaciale dynamique

La variation de tension interfaciale  $\gamma_{\text{int}}$ , calculée à partir de l'Eq.I-22 et Eq.I-23, en fonction de l'âge de  $t_{\text{goutte}}$  est reportée sur la **Fig.III-9**.  $\gamma_{\text{int}}(t)$  est une tension interfaciale dynamique qui dépend de l'état de diffusion et d'adsorption du tensioactif à l'interface. Initialement,  $\gamma_{\text{int}}$  est égale à celle d'une interface pure eau/huile (10 mN/m), puis chute vers une valeur minimum suite à l'adsorption du tensioactif à l'interface et finalement augmente jusqu'à atteindre un plateau (1 mN/m). Il faut noter que le minimum que fait apparaître le graphe, de manière un peu artificielle, n'est pas forcément le minimum effectif de  $\gamma_{\text{int}}$  car il n'a pas été possible d'effectuer des expériences avant les dix premières minutes.



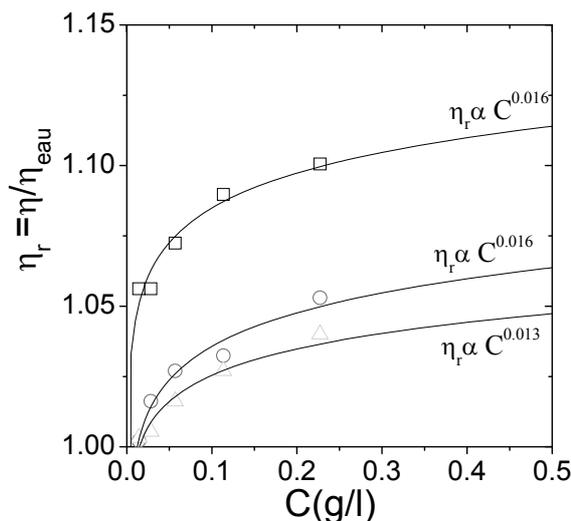
**Fig.III-9** Évolution de la tension interfaciale goutte /matrice  $\gamma_{\text{int}}$  au cours du temps d'une goutte de solution de CTAB à  $C=0.056 \text{ g.L}^{-1}$  de  $r_0=162 \text{ }\mu\text{m}$  dans le PIB ( $\eta_m=30 \text{ Pa.s}$ ,  $K=3.4 \cdot 10^{-5}$ ) à  $T=20 \text{ }^\circ\text{C}$ . La ligne continue est un guide pour l'œil.  $\gamma_{\text{int}}$  est calculée à partir de l'Eq.I-22. à  $t_{\text{goutte}}=0 \text{ min}$  on considère que l'interface est propre.



**Fig.III-10** : Effet de la chimie de la molécule de tensioactif (longueur de la chaîne alkyle) sur l'évolution de  $\gamma_{int}$  en fonction de l'âge de la goutte. Les lignes représentent une adaptation de l'Eq.I-7 du modèle analytique de Fillippov et al. [6].

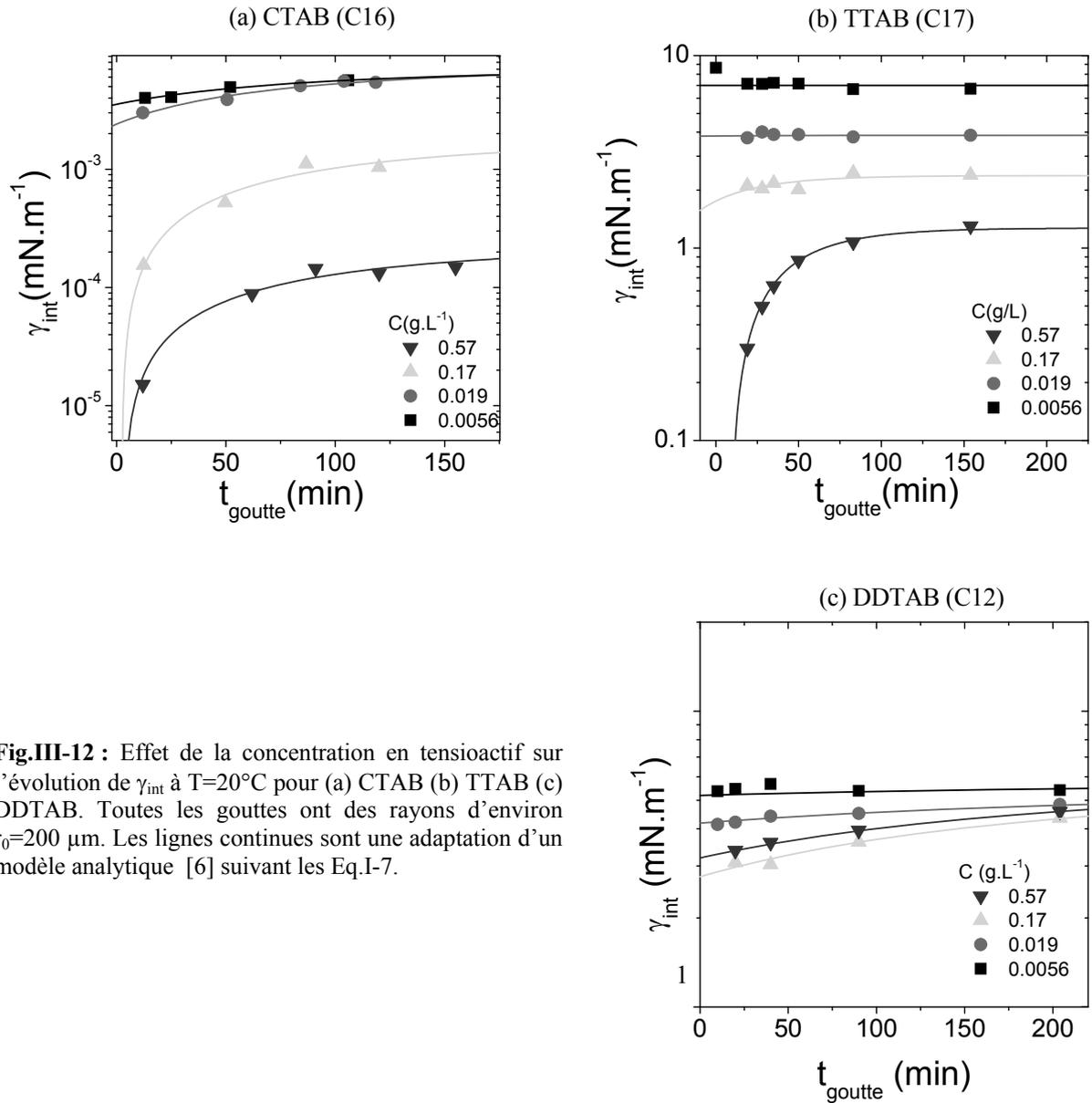
L'effet du tensioactif, plus précisément de la longueur de la chaîne alkyle, est représenté sur la **Fig.III-10**. Les tensioactifs présentent des allures de courbe similaires. En revanche, on peut noter certaines différences : 1/ même si les résultats ne le montrent pas clairement, la tension interfaciale minimum semble diminuer avec la longueur de la chaîne alkyle. ; 2/ la tension interfaciale terminale (plateau), pour une concentration donnée en tensioactif, diminue avec la longueur de la chaîne alkyle.

La viscosité des différentes solutions est mesurée pour chaque surfactant en fonction de la concentration (**Fig.III-11**). Dans la gamme de concentrations étudiées, les solutions ont un comportement newtonien dont la viscosité  $\eta_0$  augmente légèrement avec la concentration suivant une loi de puissance, choisie « empiriquement », d'indice compris entre 0.01 et 0.02 pour les différentes molécules. Les viscosités des solutions restent pratiquement égales à celle de l'eau : au maximum, la viscosité est augmentée de 10 % par rapport à la viscosité de l'eau dans la gamme des concentrations explorées.



**Fig.III-11** : Viscosités relatives des solutions de tensioactif à  $T=20^{\circ}\text{C}$  en fonction de la concentration  $C$  pour le CTAB (carrés), le TTAB (cercles), DDTAB (triangles). Les lignes continues présentent les lois puissances comme indiqué sur la figure.

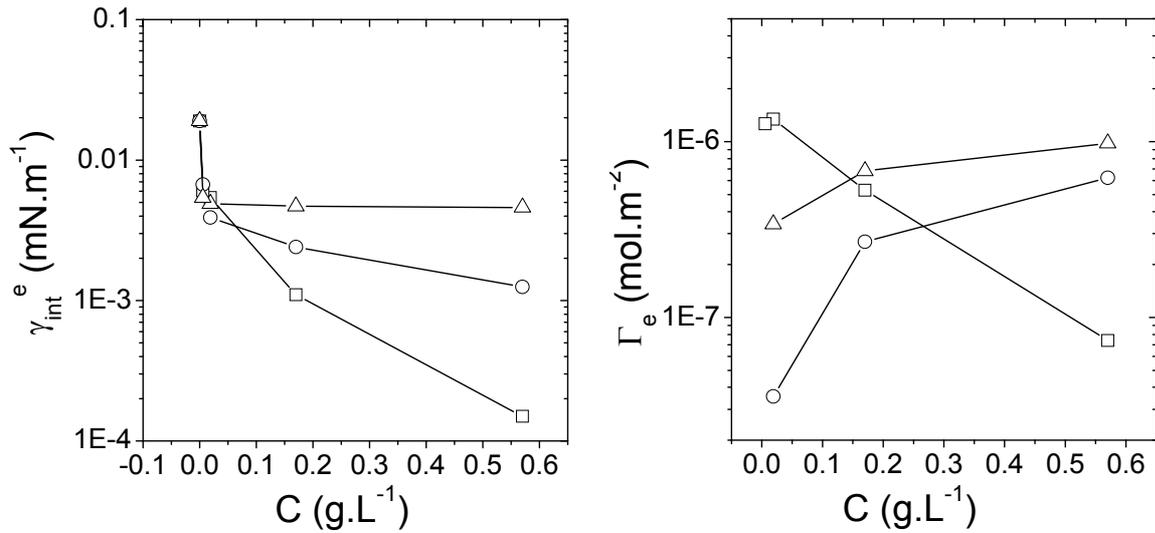
Les **Fig.III-12** (a) (b) et (c) représentent les tensions interfaciales dynamiques en fonction du temps pour le CTAB, le TTAB et le DDTAB respectivement. Quatre différentes concentrations ont été testées pour les trois tensioactifs. L'allure des courbes est similaire pour toutes les concentrations et pour les trois tensioactifs. Vraisemblablement, un minimum prend place entre l'injection de la goutte pendant les dix premières minutes puis la tension interfaciale augmente pour atteindre un plateau. Pour tous les tensioactifs utilisés, les courbes  $\gamma_{\text{int}}$  diminuent jusqu'à une valeur minimale qui dépend de la concentration (**Fig.III-13-b**). Ce minimum est atteint très rapidement, pendant les dix premières minutes de l'âge de la goutte. Les valeurs du minimum sont d'autant plus basses que la chaîne alkyle de la molécule du tensioactif est longue (**Fig.III-13-a**) et augmente lentement pour atteindre un plateau. Les  $\gamma_{\text{int}}$  d'équilibre sont plus basses que la tension interfaciale de la goutte d'eau pure (sans tensioactif) et diminuent avec la concentration en tensioactif (**Fig.III-13-a**). Pour les faibles concentrations, le plateau d'équilibre est atteint dès le début. Les  $\gamma_{\text{int}}$  d'équilibre augmentent avec la taille de la chaîne alkyle.



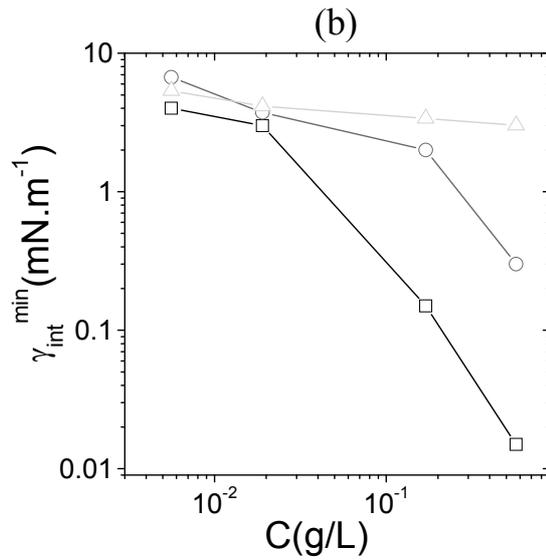
**Fig.III-12 :** Effet de la concentration en tensioactif sur l'évolution de  $\gamma_{int}$  à  $T=20^{\circ}\text{C}$  pour (a) CTAB (b) TTAB (c) DDTAB. Toutes les gouttes ont des rayons d'environ  $r_0=200\ \mu\text{m}$ . Les lignes continues sont une adaptation d'un modèle analytique [6] suivant les Eq.I-7.

C (g.L <sup>-1</sup> )	CTAB			C (g.L <sup>-1</sup> )	TTAB			C (g.L <sup>-1</sup> )	DDTAB		
	$\frac{k_p}{k_a}$	$\Gamma_e$	$\gamma_e$ (N/m)		$\frac{k_p}{k_a}$	$\Gamma_e$	$\gamma_e$ (N/m)		$\frac{k_p}{k_a}$	$\Gamma_e$	$\gamma_e$ (N/m)
0.57	$3.1\ 10^{14}$	7.38E-8	1.5E-4	0.57	2.42E14	6.23E-7	0.00125	0.57	5.48E14	9.80E-7	0.0046
0.17	$3.1\ 10^{14}$	5.29E-7	1.1E-3	0.17	2.42E14	2.69E-7	0.00241	0.17	5.48E14	6.80E-7	0.0047
0.019	$3.1\ 10^{14}$	1.34E-6	5.4E-3	0.019	2.42E14	3.54E-8	0.0039	0.019	5.48E14	3.39E-7	0.0049
0.0056	$3.1\ 10^{14}$	1.26E-6	6.05E-3	0.0056	2.42E14	0	0.0067	0.0056	5.48E14	0	0.0054

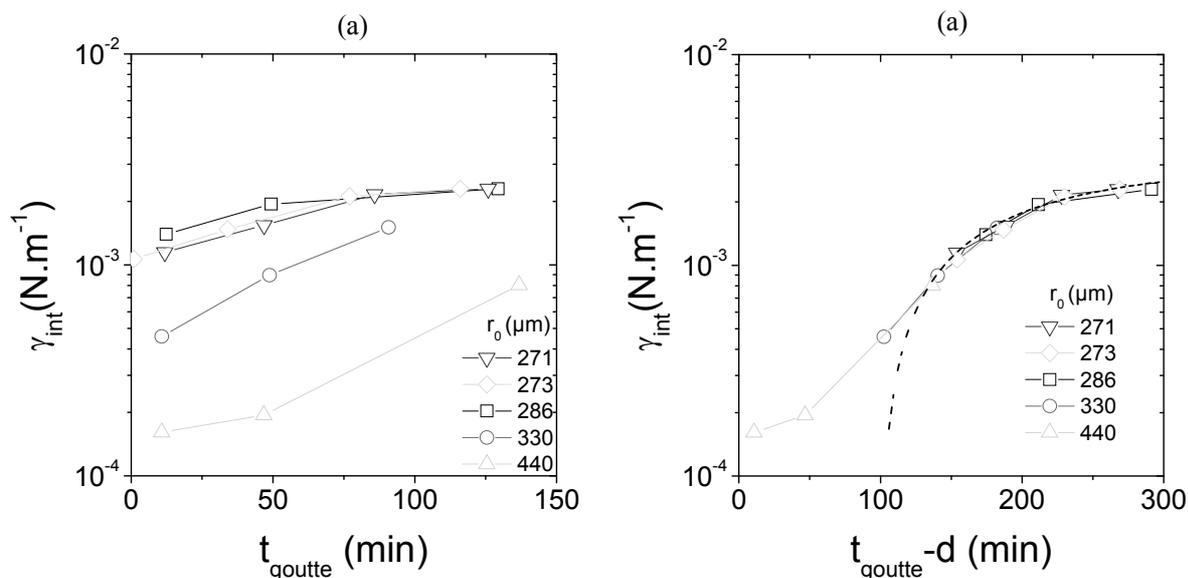
**Tab.III-1 :** Paramètres du modèle de Filippov et al. [6] (Eq.I-7) adapté sur les données expérimentales de la Fig.III-12.



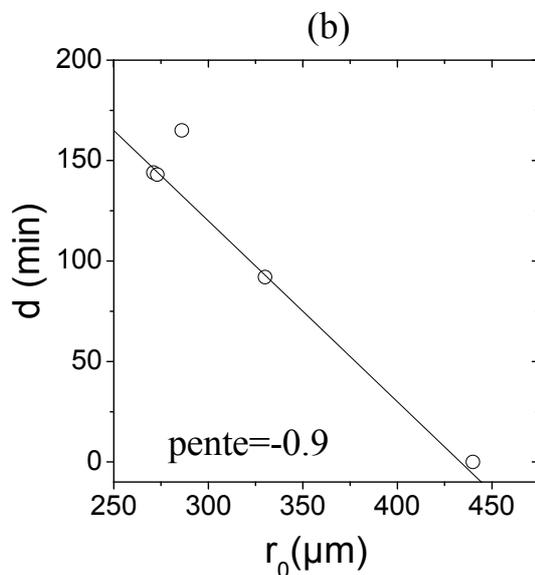
**Fig.III-13** : (a) Tension interfaciale à l'équilibre et (b) densité de surfactant à l'équilibre en fonction de la concentration initiale dans la goutte pour les trois surfactants (carrés) CTAB, (cercles) TTAB et (triangles) DDTAB. Les valeurs sont relevées à partir de la **Fig.III-12**.



**Fig.III-14** : Tension interfaciale au minimum en fonction de la concentration initiale dans la goutte pour les trois surfactants (carrés) CTAB, (cercles) TTAB et (triangles) DDTAB. Les valeurs sont relevées à partir de la **Fig.III-12**.



**Fig.III-15** : Effet de la taille d'une goutte de solution de CTAB à  $C=0.056 \text{ g.L}^{-1}$  sur l'évolution de la tension interfaciale (a) pour différents  $r_0$  (comme indiqué sur la figure) (b) courbe maitresse obtenue par décalage des courbes suivant l'axe de  $t_{\text{goutte}}$  (c) courbe maitresse avec normalisation de l'âge de la goutte par son rayon. La valeur au plateau est égale à  $3 \cdot 10^{-3} \text{ N.m}^{-1}$  (b). (ligne interrompue) adaptation de l'Eq.I-7.



**Fig.III-16** : Coefficients de décalage des courbes  $\gamma_{\text{int}}=f(t_{\text{goutte}})$  suivant l'axe du temps en fonction de la taille de la goutte.

Pour une concentration donnée, l'évolution de la tension interfaciale dynamique doit dépendre du volume de la goutte et donc de la surface d'échange. En revanche, comme l'adsorption et la diffusion de la matrice sont identiques quel que soit la taille de la goutte, l'évolution de la tension interfaciale dynamique devrait montrer des allures de courbe similaires pour des tailles de gouttes différentes. L'évolution de la tension interfaciale pour

des gouttes de CTAB à une concentration de  $C=0.056 \text{ g.L}^{-1}$  ayant des rayons entre  $271 \mu\text{m}$  et  $440 \mu\text{m}$  est représentée dans la **Fig.III-15**. Les différentes courbes se superposent parfaitement en une courbe maîtresse une fois décalées horizontalement. Plus la taille de la goutte est grande et plus le minimum est approché. Ce minimum semble être atteint quasi-instantanément. Le plateau d'équilibre quant à lui ne semble pas modifié par la taille de la goutte. En effet, même si le volume de la goutte a changé, il ne demeure pas moins qu'il reste négligeable devant le volume de la matrice. Les variations des concentrations finales restent comparables.

## IV. Discussions des résultats

### *IV.1 Effet de la déformation*

Pour des déformations successives (sans temps d'attente i.e. pour pratiquement le même âge de goutte), on n'observe pas d'effet sur la relaxation de la goutte et donc pas de modification significative de la tension interfaciale. La déformation appliquée à la matrice d'huile contenant la goutte de tensioactif entraîne une modification de la courbure générale de l'interface huile/eau ainsi qu'une augmentation de l'aire interfaciale.

En effet, si on considère que la goutte étirée d'axes principaux L, B et W prend une forme parfaite de scalène (ellipsoïde aplatie), sa surface pourrait être calculée à partir de l'approximation de Knud Thomsen [23] suivant l'**Eq.III-1**.

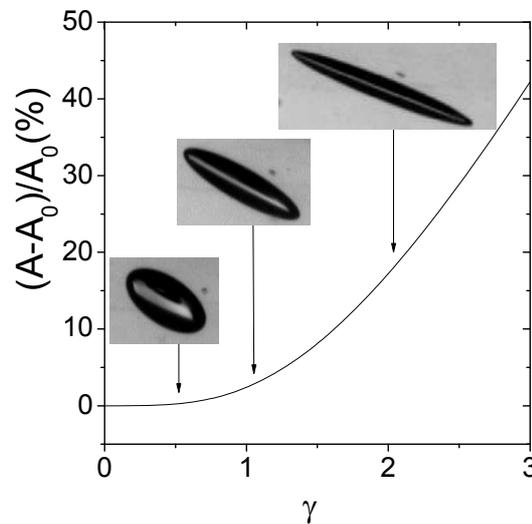
$$A = 4\pi \left( \frac{(L/2)^n (B/2)^n + (L/2)^n (W/2)^n + (B/2)^n (W/2)^n}{3} \right)^{1/n}$$

**Eq.III-1**

Avec n une constante égale à 1.6075, cette approximation garantie une erreur inférieure à 1.061%.

Sur la **Fig.III-17**, on a tracé l'accroissement de l'aire interfaciale  $\Delta A/A$  généré au cours du saut de déformation en fonction de  $\gamma_m$  en supposant une déformation affine de la goutte. On observe qu'on peut augmenter A de 70% pour un  $\gamma_m = 4$  dans le cas où la forme géométrique considérée pour la goutte est un ellipsoïde aplati.

Cependant, et à un âge de goutte donné (**Fig.III-4**), la goutte d'eau, contenant des tensioactifs, suit toujours la même cinétique de relaxation indifféremment du  $\gamma_m$  appliqué (on a varié  $\gamma_m$  de 0.5 à 2). Cette relaxation universelle de la goutte montre que les propriétés de l'interface de la goutte sont indépendantes de la déformation appliquée. La déformation n'a pas donc d'influence sur les propriétés de l'interface qui restent inchangées malgré les déformations de la goutte. Ceci renseigne sur le modèle qui contrôle le processus d'adsorption des tensioactifs à partir de l'eau vers l'interface de la goutte. En effet, l'augmentation de l'aire interfaciale (diminution de la concentration de tensioactif sur l'interface) ne semble pas favoriser d'avantage l'adsorption des chaînes de polymères contenus sous l'interface. Ceci suggère que la couche de la solution en-dessous de l'interface est en équilibre avec l'interface [24]. Cet équilibre ne se déplace donc que si la concentration de cette couche varie grâce à la diffusion des molécules dans la phase continue. Autrement dit, la réaction d'adsorption des molécules proche de l'interface est très rapide par rapport à la réaction de diffusion dans la phase continue. Il s'agirait donc d'une adsorption contrôlée par la diffusion [5].



**Fig.III-17** Effet de l'amplitude de la déformation sur l'accroissement de l'aire interfaciale de la goutte. La surface de la goutte déformée est effectuée selon l'Eq.III-1.

#### ***IV.2 Effet de l'âge de la goutte***

Plus  $t_{\text{goutte}}$  augmente, plus les propriétés interfaciales évoluent et en particulier la tension interfaciale qui varie de manières différentes en fonction de la nature du tensioactif et de sa concentration. La tension interfaciale diminue rapidement jusqu'à une valeur minimale

qui dépend encore une fois de la nature du tensioactif et de sa concentration puis ré-augmente lentement pour atteindre, à long terme, un plateau avec une tension interfaciale d'équilibre qui ne varie plus. Plusieurs processus peuvent survenir simultanément comme l'adsorption/désorption des molécules, le transfert d'une phase à une autre des molécules pour atteindre un équilibre thermodynamique des deux phases, la réorganisation des molécules à l'interface, etc. Tous ces processus dictent la cinétique d'adsorption généralement étudiée par la mesure de la tension interfaciale dynamique  $\gamma_{int}(t)$ .

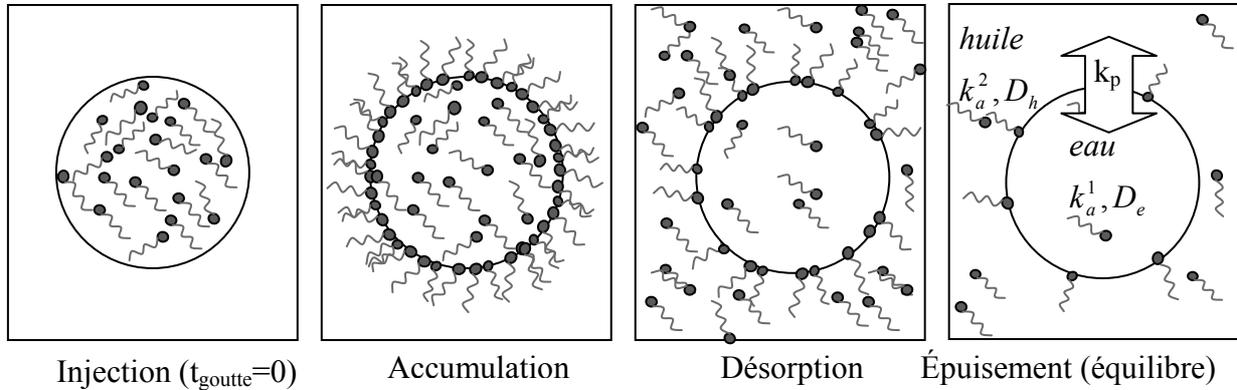
Après avoir injecté la goutte dans la matrice, le tensioactif s'adsorbe dans l'interface puis diffuse dans la matrice. L'équilibre sera atteint quand la pression osmotique va s'équilibrer entre les deux phases. Dans le cas d'une émulsion diluée, et a fortiori pour une goutte isolée dans une matrice, le système est considéré comme semi-infini dans la mesure où le volume de la goutte  $V_{goutte} = \frac{4}{3}\pi \cdot r_{goutte}^3 = 10^{-5} ml$  est négligeable devant celui de la matrice  $V_{matrice} = \pi R_{cyl}^2 \cdot e = 25 ml$ .  $R_{cyl}$  est le rayon de la matrice,  $e$  est son épaisseur et  $r_{goutte}$  est le rayon de la goutte.

Dans cette configuration, la tension interfaciale chute rapidement vers une valeur minimale. Cette chute n'a pas été mesurée expérimentalement compte tenu que son échelle de temps est très petite devant le temps de la manipulation. En effet, la diffusion des tensioactifs utilisés est très rapide dans l'eau en comparaison à l'échelle de temps de l'expérience (**Erreur ! Source du renvoi introuvable.**). De ce fait, une accumulation du tensioactif sur l'interface se produit rapidement (**Fig.III-18**). La densité d'adsorption atteint donc sa valeur maximale et baisse la tension interfaciale à son minimum. En effet, on remarque (**Tab.I-2**) que le coefficient de diffusion du tensioactif est de l'ordre  $2 \cdot 10^{-10} m^2/s$ . Donc le temps de diffusion d'une molécule du centre de la goutte vers l'interface est de :

$$t = \frac{\langle r^2 \rangle}{6D_{goutte}} = \frac{0.0002^2}{6 \times 2 \cdot 10^{-10}} = 33 s \quad \text{Eq.III-2}$$

La diffusion du tensioactif dans la matrice étant faible, où la molécule doit parcourir la même distance durant un temps  $t$  plus grand égal à :

$$t = \frac{\langle r^2 \rangle}{6D_{matrice}} = \frac{0.0002^2}{6 \times 7.10^{-16}} = 9.5.10^6 s = 110 \text{ h} \quad \text{Eq.III-3}$$



**Fig.III-18** : Étapes du transfert de tensioactifs à partir d'une goutte de volume fini.

Cette différence de diffusion entre les deux milieux engendre une lente augmentation de la tension interfaciale jusqu'à atteindre une valeur d'équilibre constante sur l'échelle de temps de l'expérience. Manifestement, la forte concentration en tensioactif de l'interface n'est pas avantageuse pour garder cet équilibre face à une phase huileuse dépourvue de tensioactif. Donc l'interface va échanger les molécules de tensioactif par désorption continue dans la matrice infinie (concentration nulle en tensioactif en début d'expérience). Cette désorption engendre l'augmentation de la tension interfaciale jusqu'à atteindre un état d'équilibre où les concentrations de tensioactif dans les deux phases et sur l'interface restent constantes. Ces concentrations finales dépendent de l'affinité de la molécule tensioactive avec les deux phases [5].

La même allure est observée sur les trois tensioactifs de longueurs de chaîne différentes. Cependant, la taille de la chaîne alkyle a un effet sur la valeur de la tension interfaciale minimale : plus cette chaîne hydrophobe est longue, plus la chute instantanée de la tension interfaciale est importante. En effet une très longue chaîne alkyle favorise la solubilité du tensioactif dans l'huile. D'autre part, l'épaisseur et l'aspect de la monocouche formée à l'interface dépendent de la taille de la molécule. Le tensioactif présentant une longue chaîne alkyle va s'organiser sur l'interface en une monocouche. Plus l'épaisseur  $h$  de cette monocouche est importante, plus l'élasticité de Gibbs  $E_{Gibbs}$  diminue [25].

### *IV.3 Modèle théorique*

Toutes les interprétations que nous avons établies vont dans le bon sens d'un modèle analytique établi par Flippov et al. [6] pour l'adsorption à partir d'un volume fini. Ce modèle prédit aussi deux régimes de la tension interfaciale, une chute vers un minimum avec une loi de puissance ( $n=0.5$ ) suivi d'une allure croissante avec une loi exponentielle.

Vu que pour notre cas la chute de tension interfaciale intervient rapidement et que nous n'avons pas assez de points de mesure au début de la diminution de la tension interfaciale, nous n'avons pas pu observer et analyser la première phase. C'est pourquoi nous nous sommes limités à n'étudier que la phase de ré-augmentation de  $\gamma_{\text{int}}$  avec le modèle exponentiel décroissant. Les paramètres de ce modèle ont été établis à partir de paramètres relatifs au tensioactif.

En particulier le rapport  $k_a/k_p$  peut être adapté à nos résultats. Et on remarque qu'à différentes concentrations, ce rapport est constant pour chaque tensioactif (**Tab.III-1**).

En effet le coefficient d'adsorption  $k_a$  et le coefficient de répartition  $k_p$  sont des constantes qui dépendent des propriétés de la molécule de tensioactif ainsi que des phases continues. Malheureusement, le modèle ne permet pas de conclure quantitativement sur les variables  $k_a/k_p$  et  $\Gamma_e$  (voir **Tab.III-1**). Ceci est sans doute lié à la rapidité du phénomène aux premiers instants, ce qui n'a pas permis d'avoir plus de points de mesure au départ. En revanche, l'évolution de  $\gamma_e$  est plus logique avec la concentration et la longueur de la chaîne alkyle.

Le critère posé par le modèle pour observer des minima dans la dynamique de tension interfaciale est introduit au premier chapitre par les équations Eq.I-6 et Eq.I-7. Dans notre cas, la phase extérieure est assimilée à une coque sphérique dont le rayon est donné par le volume de la matrice, ce qui donne  $R_2=18.14\text{mm}$ . D'autre part, le rayon moyen des gouttes utilisées est  $R_1=0.2\text{ mm}$ , ce qui donne un rapport  $Q=R_2/R_1=90.5$ . Le paramètre  $H(Q)=1.39 \cdot 10^{-7}$  est donc très négligeable devant le rapport de coefficient de diffusion  $D_1/D_2=3 \cdot 10^5$ . Le modèle théorique prédit, en effet, l'existence de minimum dans la tension interfaciale dynamique.

En augmentant la concentration, l'adsorption peut atteindre des valeurs plus élevées. Donc l'accumulation initiale de tensioactif ainsi que l'adsorption d'équilibre vont être plus

importantes, ce qui est observé sur les différentes courbes de tension interfaciale dynamique pour les trois tensioactifs où on remarque que la baisse initiale de tension interfaciale est d'autant plus importante que l'augmentation de la concentration dans la phase continue, ce qui est décrit par l'isotherme d'adsorption. De même à long terme, la tension interfaciale dynamique atteint une valeur d'équilibre de plus en plus élevée lorsqu'on augmente la concentration initiale de tensioactif.

En variant la concentration initiale, on modifie l'état initial ainsi que l'état final, mais pas l'allure d'évolution de l'adsorption qui est caractéristique de la molécule tensioactif et non de sa concentration. Ceci est d'autant plus vrai que si on varie la taille de la goutte, on ne change que la quantité de tensioactif avec une même concentration. On obtient ainsi la même évolution de la tension interfaciale dynamique  $\gamma_{\text{int}}(t_{\text{goutte}})$ . Et toutes les courbes de  $\gamma_{\text{int}}(t_{\text{goutte}})$  correspondantes aux différentes tailles se superposent dans une courbe unique obtenue avec décalage sur l'axe  $t_{\text{goutte}}$ . Plus on ajoute de tensioactifs, plus l'épuisement sera retardé (décalé), En effet, si la goutte est de grande taille, la courbe se décale vers le minimum de la tension interfaciale.

## V. Conclusion

Dans ce chapitre nous avons décrit la relaxation d'une goutte de solution de tensioactifs injectée dans une matrice d'huile (PIB) newtonienne de viscosité 30 Pa.s après des sauts de déformations en mode écoulement. Au préalable, le tensioactif diffuse et s'adsorbe à l'interface puis, progressivement diffuse dans la matrice pour équilibrer la pression osmotique du système. La différence de volume entre la goutte et la matrice engendre des variations intéressantes sur le comportement de la goutte sous déformation.

Pour des solutions de tensioactifs cationiques, la déformation de la goutte soumise à un saut de déformation suit affinement la déformation de la matrice conformément à la prédiction du modèle de Delaby et al. [21], contrairement à une goutte d'eau pure présentant un rapport de viscosité très proche de la solution de tensioactif. Ce résultat est attribué à la présence des molécules de tensioactif à l'interface, qui, par la diminution de la tension de surface combinée aux écoulements de Marangoni, contribue à forcer la goutte à suivre affinement la matrice dans sa déformation.

L'ajout de tensioactif abaisse la tension interfaciale, comme attendue, et la relaxation de la goutte ralentit. Pour des déformations successives et proches dans le temps, de telle sorte que l'âge de la goutte peut être considéré invariable, la goutte présente un comportement universel comme décrit précédemment pour des interfaces pures [9, 12, 14] même si l'aire interfaciale eau/huile augmente avec l'amplitude du saut de déformation. Cet accroissement ne semble pas affecter l'adsorption de surfactant sur l'interface. On en déduit alors que l'équilibre final du système (répartition du tensioactif entre la goutte, la matrice et l'interface) n'est pas contrôlé par le processus d'adsorption mais plutôt par la diffusion des tensioactifs dans la phase infinie.

Le suivi de la relaxation de la goutte nous a permis de suivre l'évolution de la tension interfaciale dynamique en fonction de l'âge de la goutte, de la concentration en tensioactif et de la longueur de la chaîne alkyle de ce dernier. La tension interfaciale semble chuter rapidement vers un minimum, réaugmente lentement avec l'âge de la goutte puis plafonne à une valeur plus faible que le système sans tensioactif. Le minimum et le plateau final sont d'autant plus faibles que la concentration en tensioactif est élevée ou que la longueur de la chaîne alkyle augmente. Les résultats expérimentaux ont été confrontés, avec un succès modéré, avec le modèle analytique de Phillipov et al. [6] et certaines constantes thermodynamiques (coefficients de diffusion et d'adsorption du tensioactif) ont été déterminées.

---

## VI. Références

- [1] W.J. Milliken, L.G. Leal, The Influence of Surfactant on the Deformation and Breakup of a Viscous Drop: The Effect of Surfactant Solubility *Journal of Colloid and Interface Science* 166 (1994) 275-285.
- [2] W.J. Milliken, H.A. Stone, L.G. Leal, The effect of surfactant on the transient motion of Newtonian drops *Physics of Fluids A Fluid Dynamics* 5 (1993) 69-69.
- [3] R. Nagarajan, D.T. Wasan, Measurement of Dynamic Interfacial Tension by an Expanding Drop Tensiometer *Journal of Colloid and Interface Science* 159 (1993) 164-173.
- [4] M. Ferrari, L. Liggieri, F. Ravera, C. Amodio, R. Miller, Adsorption Kinetics of Alkylphosphine Oxides at Water/Hexane Interface: 1. Pendant Drop Experiments *Journal of Colloid and Interface Science* 186 (1997) 40-45.
- [5] F. Ravera, M. Ferrari, L. Liggieri, Adsorption and partitioning of surfactants in liquid-liquid systems *Advances in colloid and interface science* 88 (2000) 129-177.
- [6] L.K. Filippov, N.L. Filippova, Dynamic Surface Tension and Adsorption Kinetics in Finite Systems *Journal of Colloid and Interface Science* 187 (1997) 352-362.
- [7] bpchemicals, [www.bpchemicals.com/polybutenes](http://www.bpchemicals.com/polybutenes), BP p.l.c., UK, 2001.
- [8] L.W. Tilton, J.K. Taylor, Refractive index and dispersion of distilled water for visible radiation, at temperatures 0 to 60 *J. Res. Natl. Bur. Stand.* 20 (1938) 419-477.
- [9] S. Assighaou, L. Benyahia, Universal retraction process of a droplet shape after a large strain jump *Physical Review E (Statistical, Nonlinear, and Soft Matter Physics)* 77 (2008) 036305.
- [10] S. Guido, M. Villone, Three-dimensional shape of a drop under simple shear flow *Journal of Rheology* 42 (1998) 395.
- [11] A.S. Almusallam, R.G. Larson, M.J. Solomon, A constitutive model for the prediction of ellipsoidal droplet shapes and stresses in immiscible blends *Journal of Rheology* 44 (2000) 1055.
- [12] S. Assighaou, Comportement sous grandes déformations de gouttelettes de polymères dans une matrice newtonienne, *Polymères, Colloïdes, Interfaces (PCI)*. UMR CNRS-Université du Maine 6120, Université du Maine, 2006.
- [13] S. Assighaou, L. Benyahia, Scaling law behaviour of the retraction of a Newtonian droplet after a strain jump in a Newtonian matrix *Rheologica Acta* 49 677-686.
- [14] Y. Renardy, M. Renardy, S. Assighaou, L. Benyahia, Numerical simulation of drop retraction after a strain jump *Physical Review E* 79 (2009) 046323.
- [15] L.d.S.S.G.N.G. I. Sigillo, Comparative measurements of interfacial tension in a model polymer blend *Polymer Engineering & Science* 37 (1997) 1540-1549.
- [16] A. Luciani, M.F. Champagne, L.A. Utracki, Interfacial Tension Coefficient from the Retraction of Ellipsoidal Drops (1997).
- [17] M. Tjahjadi, J.M. Ottino, H.A. Stone, Estimating interfacial tension via relaxation of drop shapes and filament breakup *AIChE Journal* 40 (1994) 385-394.
- [18] M. gTjahjadi, H.A. Stone, J.M. Ottino, Satellite and subsatellite formation in capillary breakup *Journal of Fluid Mechanics Digital Archive* 243 (2006) 297-317.
- [19] J.G. Oldroyd, The elastic and viscous properties of emulsions and suspensions *Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical Sciences* 218 (1953) 122-132.
- [20] R. Cardinaels, P. Moldenaers, Droplet relaxation in blends with one viscoelastic component: bulk and confined conditions *Rheologica Acta* 49 941-951.

- [21] I. Delaby, B. Ernst, Y. Germain, R. Muller, Droplet deformation in polymer blends during uniaxial elongational flow: Influence of viscosity ratio for large capillary numbers *Journal of Rheology* 38 (1994) 1705-1720.
- [22] T. Jansseune, I. Vinckier, P. Moldenaers, J. Mewis, Transient stresses in immiscible model polymer blends during start-up flows *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics* 99 (2001) 167-181.
- [23] K. Thomsen, Surface Area of an Ellipsoid *numericana*, 2004 pp. Thomsen, (2004) www page, <http://home.att.net/~numericana/answer/ellipsoid.htm#thomsen>.
- [24] A.F.H. Ward, L. Tordai, Existence of time-dependence for interfacial tension of solutions *Nature* 154 (1944) 146-147.
- [25] E.H. Lucassen-Reynders, A. Cagna, J. Lucassen, Gibbs elasticity, surface dilational modulus and diffusional relaxation in nonionic surfactant monolayers *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 186 (2001) 63-72.

# Chapitre IV

## Relaxation d'une goutte de suspensions

### de particules solides nues

I. Introduction .....	83
II. Partie expérimentale .....	84
III. Résultats .....	84
III.1. Relaxation d'une goutte d'eau sans particule .....	84
III.2. Effet de l'ajout de particules sur la relaxation d'une goutte d'eau .....	86
III.2.1. Effet de la chimie des particules et de la matrice .....	86
III.2.2. Effet de l'âge de la goutte .....	90
III.2.3. Effet de la concentration en particules .....	90
III.2.4. Effet de la taille des particules .....	93
III.3. Effet de la viscosité de la matrice .....	94
IV. Discussion .....	95
IV.1. Effet des particules sur l'interface .....	95
IV.2. Effet de la chimie des particules .....	95
IV.3. Effet de la chimie de la matrice .....	96
IV.4. Effet de la taille des particules .....	96
IV.5. Effet de la viscosité de la matrice .....	96
V. Conclusion .....	97
VI. Références .....	98



## I. Introduction

Une goutte newtonienne isolée dans une matrice liquide newtonienne soumise à un saut de déformation, relaxe vers sa forme sphérique en un processus universel si l'interface est exempt de toutes « impuretés » [1]. Indépendamment des rapports de viscosité  $K$ , de la taille de la goutte et de l'amplitude du saut de déformation  $\gamma_m$ , la relaxation de la goutte présente deux processus distincts qui sont liés à l'amplitude de la déformation. Aux faibles déformations, la goutte prend une forme ellipsoïdale et la déformation apparente de Hencky  $\varepsilon_L$  de son axe principal décroît exponentiellement avec un temps caractéristique  $\tau_2$  qui dépend de  $K$ , de la taille de la goutte et de la tension interfaciale, comme il a été prédit par Oldroyd [2]. Pour les larges déformations, la goutte prend une forme fibrillaire et  $\varepsilon_L$  décroît linéairement avec un temps caractéristique  $\tau_1=4.4 \tau_2$  pour tous les  $\gamma_m$  et  $K$  explorés [1, 3]. De plus, les auteurs ont montré que la transition entre les deux régimes intervient toujours à la même valeur de  $\varepsilon_L=0.34$ . L'universalité de ce comportement a été attribuée à la courbure de la goutte et les auteurs ont émis l'hypothèse que le processus moteur de la relaxation de la goutte est le gradient de sa courbure qui décroît avec un temps caractéristique unique durant toute la phase de relaxation. Les simulations numériques de Renardy et al. [4] ont confirmé cette hypothèse.

Pour des gouttes d'eau chargées de latex de polystyrène, Bécu et al. [5] ont observé une déviation par rapport aux résultats de Assigahou et al. [1, 3]. En effet, aux fortes déformations, la cinétique de relaxation de la goutte reste indépendante de l'amplitude de la déformation. En revanche, aux faibles déformations, la relaxation de la goutte ralentit et le temps de relaxation terminal augmente linéairement avec  $\gamma_m$ . En plus des formes atypiques des gouttes sous déformation, témoignant de singularités d'écoulement non-observables pour une goutte homologue sans particule, les auteurs ont montré que les durées et les temps de relaxation sont augmentés considérablement. D'autres auteurs ont montré que les gouttelettes peuvent se figer avant d'atteindre une forme sphérique lors de l'incorporation de particules solides à l'interface goutte/matrice [6].

Dans les deux dernières décennies, on enregistre un regain d'intérêt pour les émulsions de Pickering. Malgré les multiples publications sur le sujet, le rôle de la dynamique des particules aux interfaces liquide/liquide sur la déformation et la relaxation des gouttes reste

insuffisamment décrit et exploré (voir [5] et les références incluses). Dans ce chapitre nous allons explorer l'effet de l'ajout de particules solides dans une goutte d'eau sur sa déformation et sa relaxation suite à un saut de déformation. La goutte est immergée dans une matrice liquide d'huile newtonienne immiscible avec l'eau. En particulier, nous allons étudier l'effet de la nature chimique des particules, la nature chimique de la phase huile, le rapport de viscosité ainsi que la concentration en particules et la taille des particules. Le but de cette étude est de relier l'effet de mémoire-induite par la déformation aux différentes variables introduites ici.

## II. Partie expérimentale

Nous avons choisi de travailler avec deux matrices liquides newtoniennes à 20 °C : le PIB et le PDMS. Les viscosités de ces huiles sont données dans le **Tab.II-1**. Deux particules de chimies différentes ont été sélectionnées : les latex de polystyrène hydrophobe et stabilisés dans l'eau avec des charges et marqués avec la rhodamine et les silices hydrophiles chargées (Nissan) suspendues dans l'eau. Nous avons utilisé quatre tailles différentes entre 120nm et 2000nm, pour la silice, et 3 tailles entre 200nm et 2000nm pour les latex.

La variation de la concentration des particules se fait par dilution des suspensions mères avec l'eau ultra pure (Millipore de MilliQ, résistivité=18.2 Mo.cm à 25°C). Ensuite on laisse sous agitation magnétique continue.

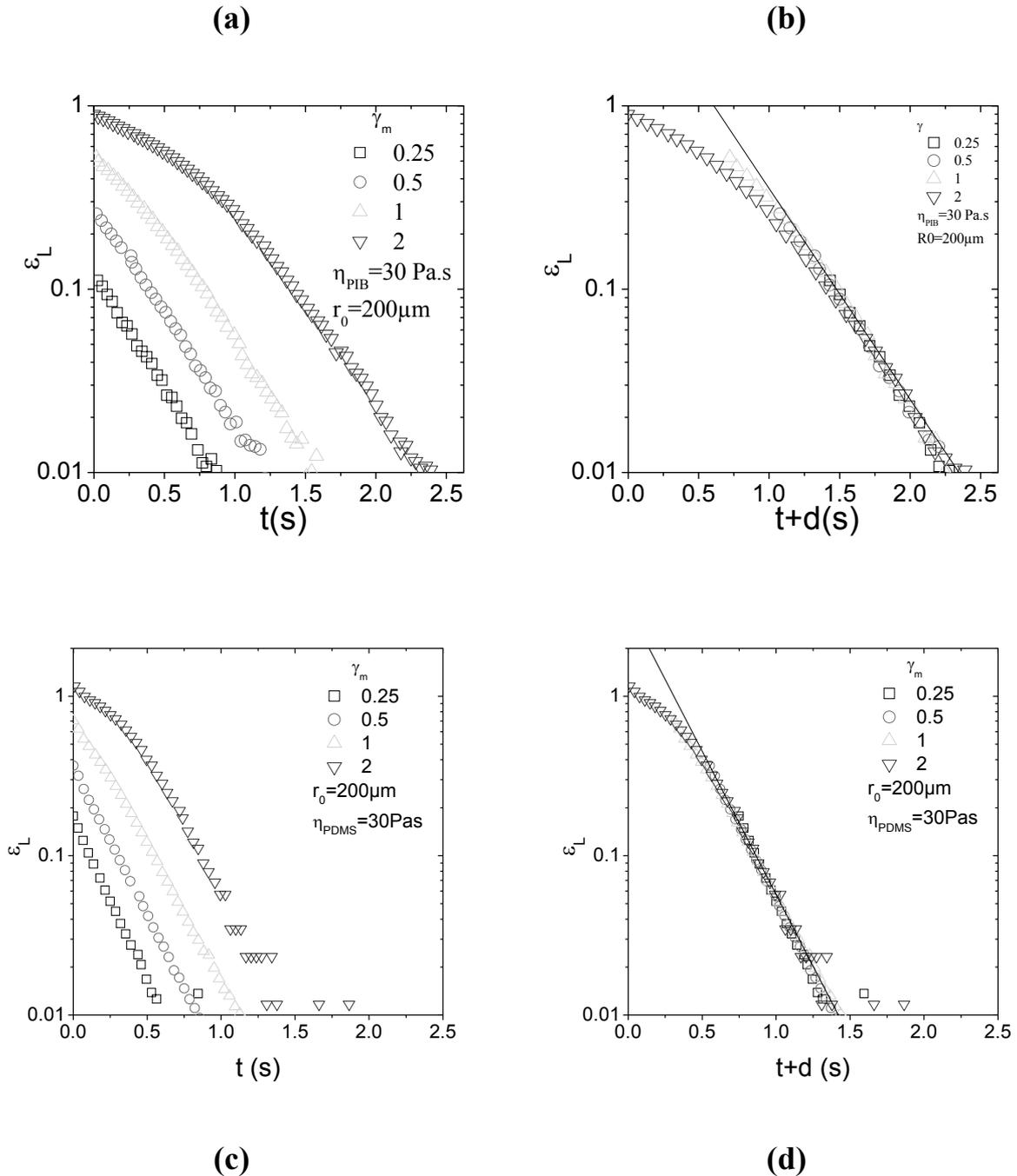
La visualisation des gouttes sous déformation est réalisée avec le dispositif de cisaillement contrarotatif décrit dans le chapitre II. La rhéologie « volumique » des différentes phases (goutte et matrice) a été déterminée comme décrit au chapitre II et au chapitre III-4.

## III. Résultats

### *III.1. Relaxation d'une goutte d'eau sans particule*

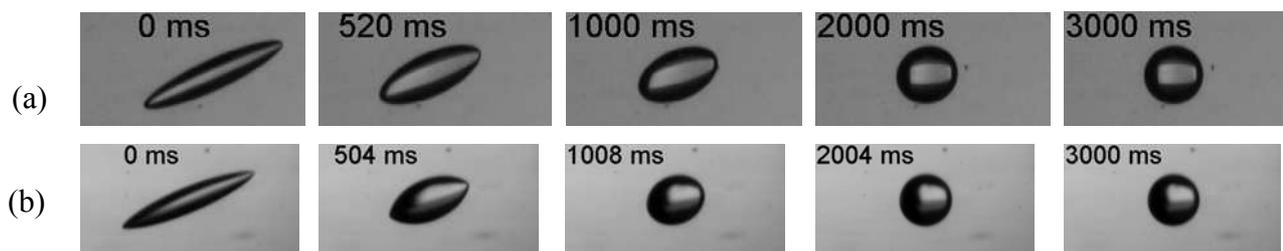
La **Fig.IV-1** montre que la relaxation de la goutte d'eau pure dans le PDMS et le PIB est indépendante de la déformation. Toutes les courbes peuvent se superposer en une courbe universelle par décalage des courbes de relaxation aux différentes  $\gamma_m$  horizontalement. Les deux phases de relaxation décrites par Assighaou et al. ont été observées également et la transition entre ces deux régimes est effective à  $\varepsilon_L=0.34$  [1]. En revanche pour nos systèmes,

on n'observe pas pour les fortes déformations la forme cylindrique caractéristique de la forte déformation des gouttes de liquide newtonien. Pour une même  $\gamma_m$ , on remarque sur la **Fig.IV-2** que lorsqu'on déforme les deux gouttes dans la matrice en PDMS à  $\gamma_m=2$ , la goutte d'eau relaxe au bout de 2s contre 3s si elle était dans la matrice de PIB. La **Fig.IV-2** montre également qu'au même instant, la goutte injectée dans le PIB est toujours plus déformée que celle dans le PDMS.



**Fig.IV-1** :  $\varepsilon_L=f(t)$  au cours de la relaxation d'une goutte de  $r_0=200 \mu\text{m}$  d'eau à différentes  $\gamma_m$  (carrés)  $\gamma_m=0.25$ , (cercles)  $\gamma_m=0.5$ , (triangles haut)  $\gamma_m=1$ , (triangles bas)  $\gamma_m=2$ , dans une matrice newtonienne de (a) PIB de  $\eta_m=30 \text{ Pa.s}$ , (c) PDMS de  $\eta_m=30 \text{ Pa.s}$ . (b) et (d) sont les mêmes

courbes que (a) et (c), respectivement, avec un décalage horizontale.  $T=20\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Les lignes continues ont une pente de  $-2.65$  pour (b) et  $-4.14$  pour (d).

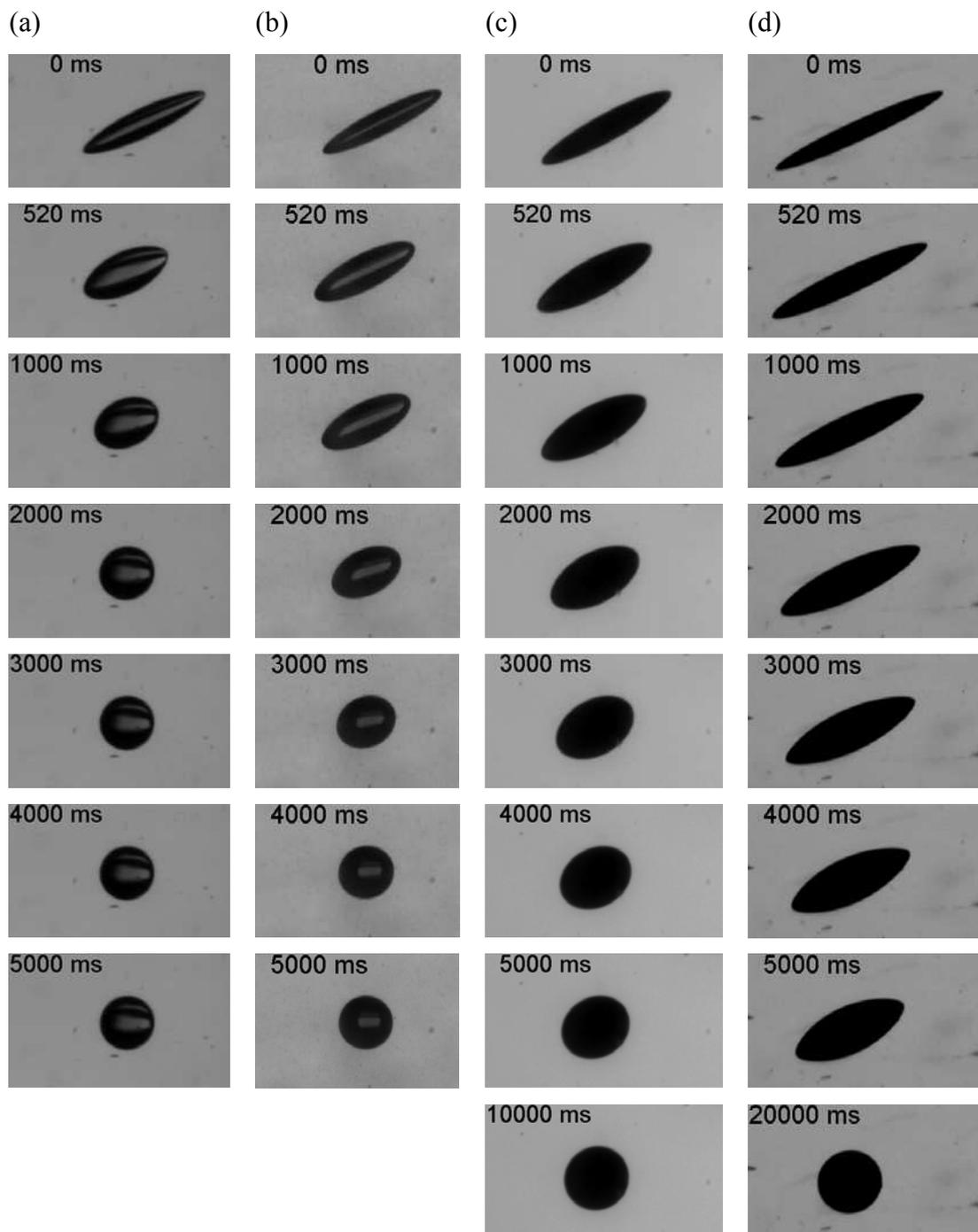


**Fig.IV-2** : Clichés d'une goutte d'eau de  $r_0=200\text{ }\mu\text{m}$  qui relaxe dans une matrice de (a) PIB (b) PDMS de viscosité  $30\text{Pas}$  après un saut de déformation de  $\gamma_m=2$ .  $T=20\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

### *III.2. Effet de l'ajout de particules sur la relaxation d'une goutte d'eau*

#### *III.2.1. Effet de la chimie des particules et de la matrice*

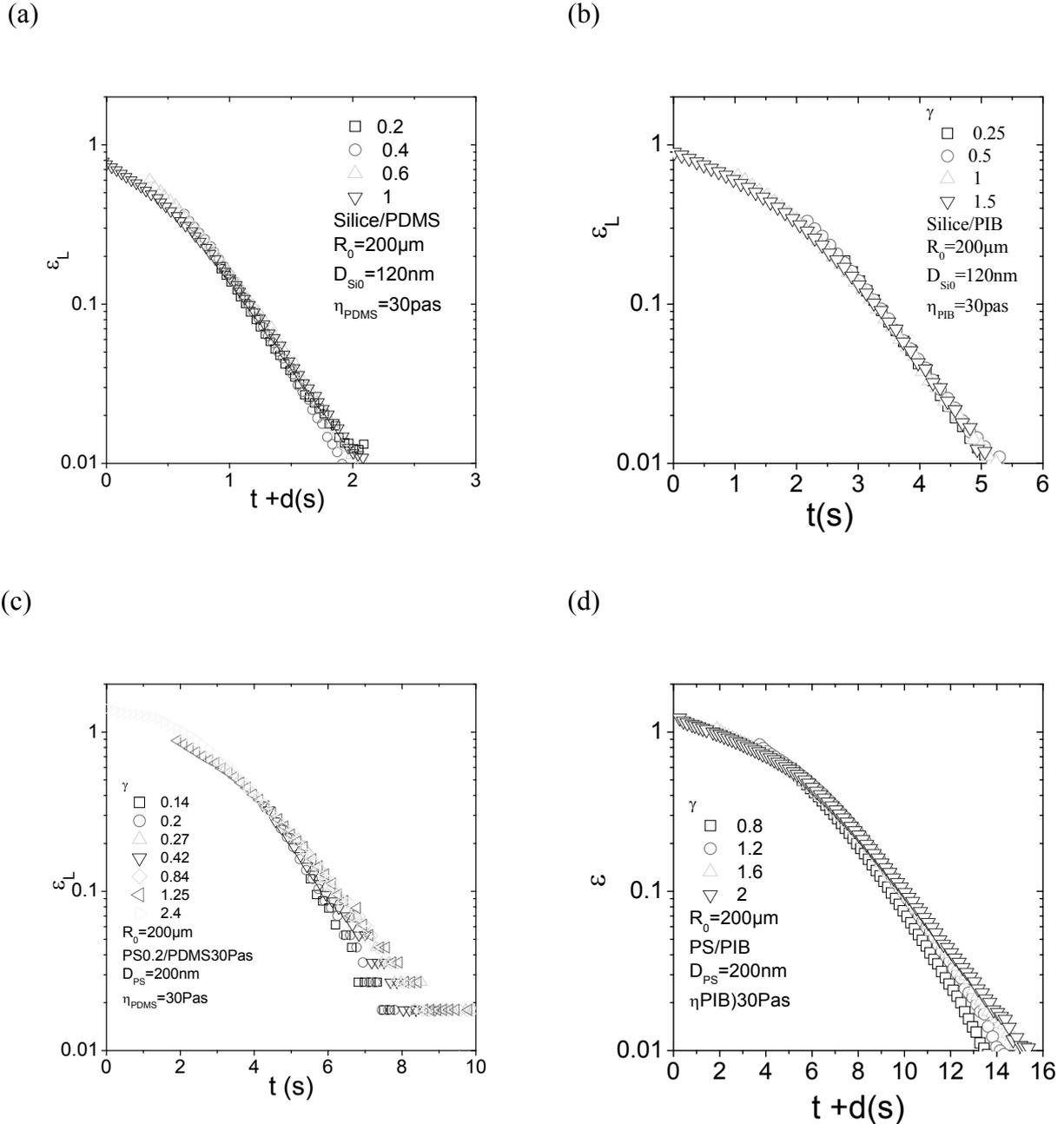
La relaxation de gouttes, contenant ou bien des latex de polystyrène (hydrophobe mais stabilisé dans l'eau) ou bien de silice (hydrophile) ( $C_p=2.5\%$  en masse) est illustrée dans les clichés de la **Fig.IV-3** après une déformation de  $\gamma_m=1$ . La matrice liquide utilisée était soit du PDMS ou du PIB. On remarque que, juste après l'application du saut de déformation, le taux d'allongement de la goutte  $\lambda_{L0}$  contenant les latex de Polystyrène est plus important que son homologue contenant des nanoparticules de silice.  $\lambda_{L0}$  est également plus grand pour la matrice de PIB par rapport à celui de la matrice de PDMS. Au cours de la relaxation, les gouttes contenant de la silice relaxe plus vite que celles contenant des PS. Dans le PDMS les gouttes relaxent plus vite que dans le PIB. Les tensions interfaciales  $\gamma_{int}$  déduites à partir des courbes  $\varepsilon_L=f(t)$  sont calculées à partir de l'Eq.I-22. Nous avons trouvé  $\gamma_{int}=19\text{ mN.m}^{-1}$  pour l'eau/PIB et  $\gamma_{int}=30\text{ mN.m}^{-1}$  pour l'eau/PDMS.



**Fig.IV-3** : Clichés de gouttes de particules injectées dans différentes matrices newtoniennes de  $\eta_m=30$  Pa.s à différents instants de la relaxation après un saut de déformation  $\gamma_m=1$ . Quatre couples particule/matrice ont été analysés ; (a) Eau+Silice/PDMS, (b) Eau+Silice/PIB, (c) Eau+PS/PDMS, (d) Eau+PS/PIB.  $T=20^\circ\text{C}$ .

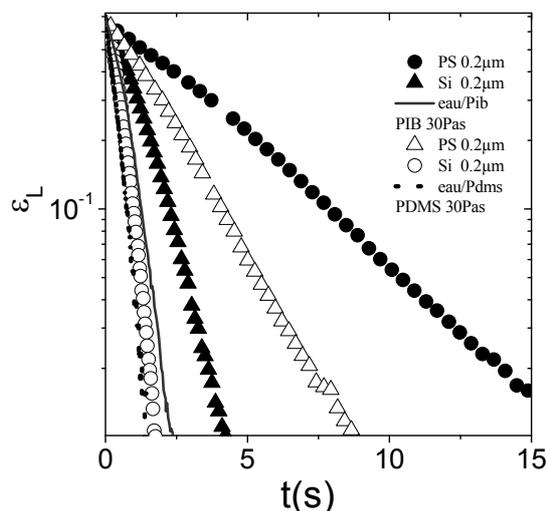
La **Fig.IV-4** présente  $\varepsilon_L$  en fonction du temps pour les différentes combinaisons particules/matrice à différents sauts de déformation  $\gamma_m$ . Les courbes ont été décalées pour construire une courbe maîtresse  $\varepsilon_L$  pour chaque cas. Pour les particules de silice la relaxation

semble être « universelle » et ne dépend pas de  $\gamma_m$ . En revanche, on enregistre un léger ralentissement de la relaxation pour les latex de polystyrène en augmentant la déformation appliquée  $\gamma_m$ . Ce ralentissement est surtout observé dans la partie de la courbe correspondant aux faibles déformations de la goutte.



**Fig.IV-4 :**  $\varepsilon_L=f(t)$  au cours de la relaxation d'une goutte de  $r_0=200\ \mu\text{m}$  de suspensions de particules dans l'eau injectée dans des matrices newtoniennes de  $\eta_m=30\ \text{Pa.s}$  (a) Si/PDMS (b) Si/PIB (c) PS/PDMS (d) PS /PIB. Après des sauts de déformations à différents  $\gamma_m$  (comme indiqué sur chaque graphe). Pour chaque système, les courbes sont décalées horizontalement pour construire une courbe maîtresse.

La **Fig.IV-5** récapitule l'ensemble des courbes de relaxation des systèmes utilisés. On négligera volontiers le petit ralentissement de la relaxation dans le cas des PS. Aux faibles déformations,  $\varepsilon_L$  décroît exponentiellement avec le temps (avec un temps caractéristique dépendant du système).



**Fig.IV-5** : Comparaison de la relaxation de goutte de suspension de latex de (cercles) PS (triangles) et de particules de silice dans une matrice de (pleins) PIB (vides) PDMS pour une déformation de  $\gamma_m=1$ . Les lignes présentent la relaxation de l'eau pure dans (continue) le PIB (interrompue) le PDMS.  $T=20^\circ\text{C}$ .

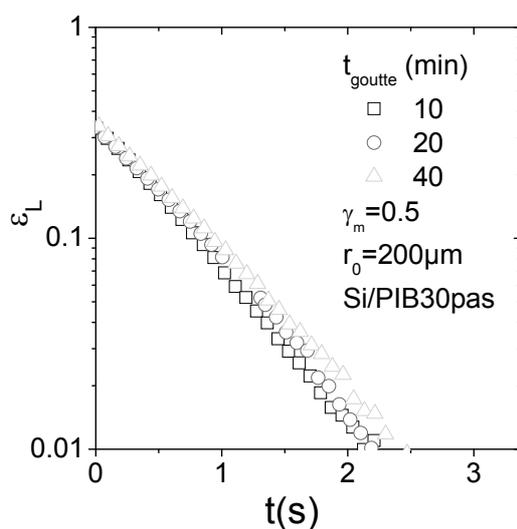
	Pente	$\tau_2$
PS/PIB	-0.25	3.99
PS/PDMS	-1.14	0.87
Si/PDMS	-2.98	0.335
Si/PIB	-0.46	2.18
eau/PDMS	-4.14	0.24
eau/PIB	-2.65	0.38

**Tab.IV-1** : Temps de relaxation terminal  $\tau_2$  calculé à partir des courbes de la **Fig.IV-5** en utilisant l'Eq.I-25.

Dans le **Tab.IV-1**, nous avons calculé les temps de relaxation des gouttes à partir de la pente de la partie terminale des courbes. Les temps de relaxation des gouttes d'eau dans le PDMS est plus petit que dans le PIB. Sachant que les deux matrices ont la même viscosité, ceci peut être expliqué par le fait que le PDMS a une  $\gamma_{int}$  avec l'eau 50 % plus importante que le PIB ( $19 \text{ mN.m}^{-1}$  pour l'eau/PIB et  $30 \text{ mN.m}^{-1}$  pour l'eau/PDMS). L'ajout de particules de silice dans la goutte permet un faible ralentissement de sa relaxation dans la matrice de PDMS

et une augmentation du  $\tau_2$  de 6%. Pour le PIB,  $\tau_2$  est multiplié par 6.9. Pour les suspensions de latex de PS, l'augmentation de  $\tau_2$  est plus significative : il est multiplié par 2 pour le PDMS et par 9.1 pour le PIB.

### III.2.2. Effet de l'âge de la goutte

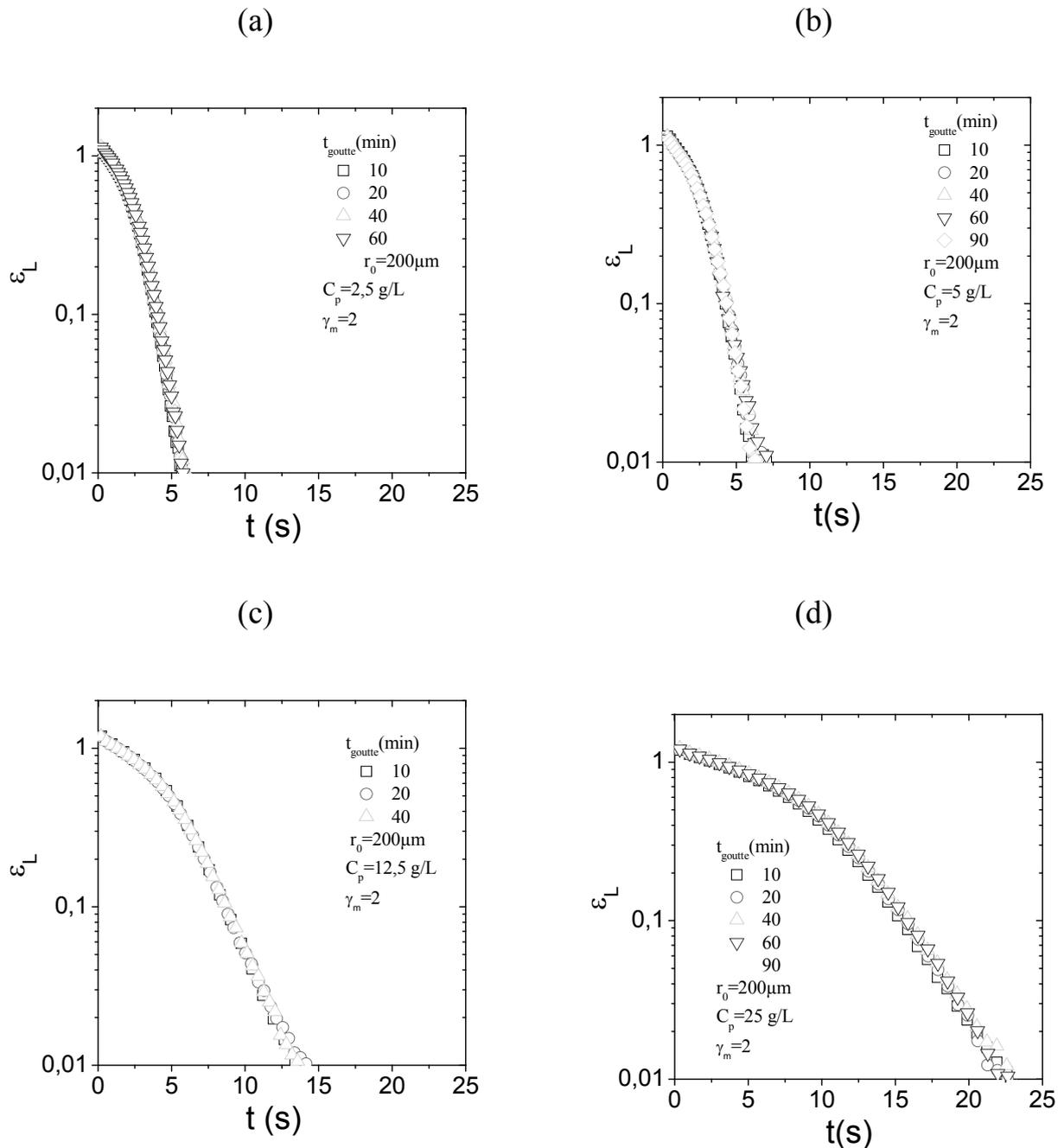


**Fig.IV-6** : Effet du temps de repos sur la relaxation d'une goutte de silice.

Pour différents âges de la goutte dans la matrice, notés  $t_{goutte}$ , on observe dans la **Fig.IV-6**  $\varepsilon_L=f(t)$  pour la goutte de suspension de silice dans le PIB après un saut de déformation de  $\gamma_m=1$  que la relaxation ne varie pratiquement pas quand  $t_{goutte}$  augmente.

### III.2.3. Effet de la concentration en particules

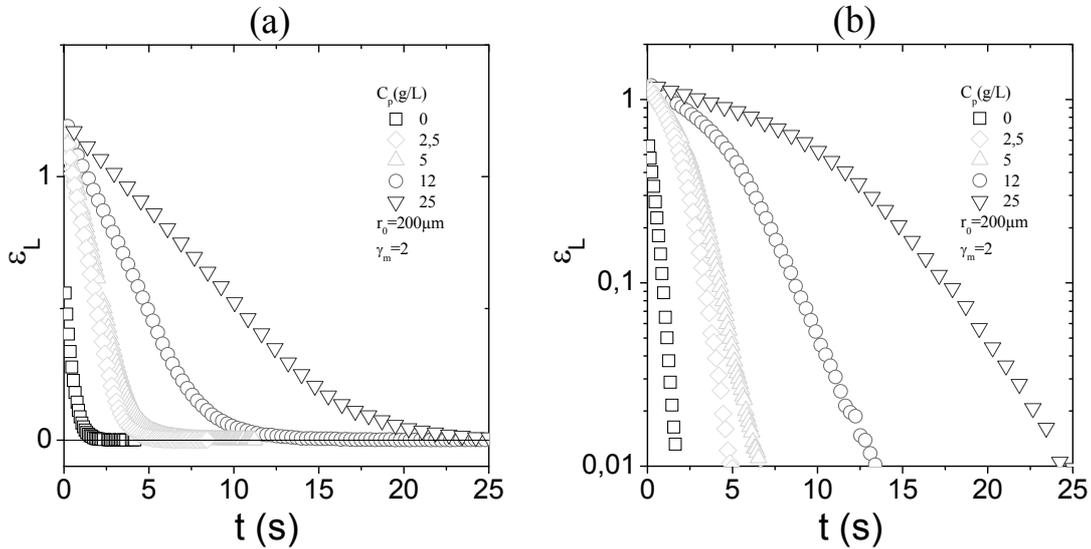
La relaxation de gouttes, contenant des latex de PS, après un saut de déformation dans une matrice de PIB est reportée sur la **Fig.IV-7**. On remarque que les courbes de relaxation de gouttes d'âges différents se superposent parfaitement pour chacune des concentrations en particules explorées (0.25-2.5% en masse). L'allure des courbes de relaxation est similaire pour toutes les concentrations : les deux phases de relaxation sont présentes et la phase terminale décroît exponentiellement avec le temps de relaxation qui dépend de la concentration.



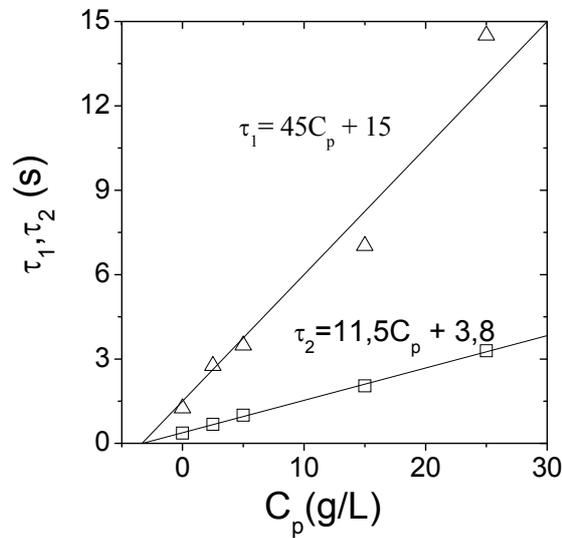
**Fig.IV-7** : Effet de  $t_{\text{goutte}}$  sur la relaxation d'une goutte de particules de PS à (a) $C=2,5$  g/L, (b) $C=5$  g/L, (c) $C=12,5$  g/L, (d) $C=25$  g/L injectée dans du PIB  $\eta_m=30$  Pas.

La **Fig.IV-78** présente la relaxation gouttes de suspensions de latex de PS à différentes concentrations. La relaxation d'une goutte d'eau pure est reportée pour comparaison. On remarque que plus la concentration en particule augmente, plus la relaxation de la goutte est ralentie. Les temps de relaxation  $\tau_1$  et  $\tau_2$  varient linéairement avec cette concentration (**Fig.IV-9**). Les observations en microscopie confocale de gouttes chargées de latex de PS révèlent que les particules de PS sont plutôt localisées auprès de l'interface eau/PIB et forment une épaisse couche de particules. Il est probable que la relaxation de la goutte dépend du nombre de

couches de particules formées à l'interface. Plus il y'a de couches près de l'interface, plus la relaxation de la goutte est ralentie. Les couches présentent donc une résistance à la compression de l'interface lors de la relaxation.



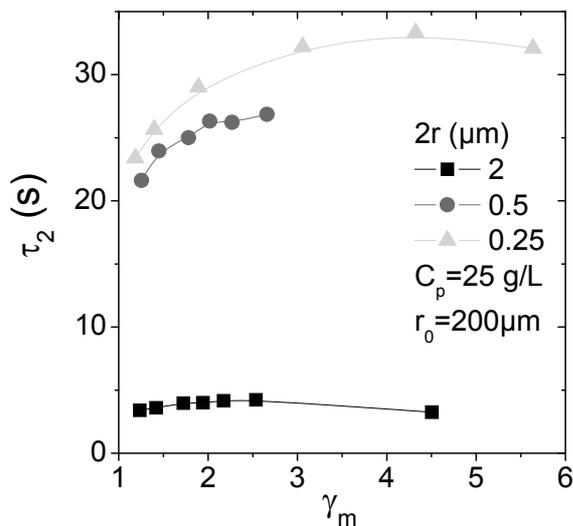
**Fig.IV-8** : Effet de la concentration en particule sur la courbe de relaxation de la goutte. (a)  $\varepsilon_L=f(t)$  en échelle Lin (b)  $\varepsilon_L=f(t)$  en échelle Log.



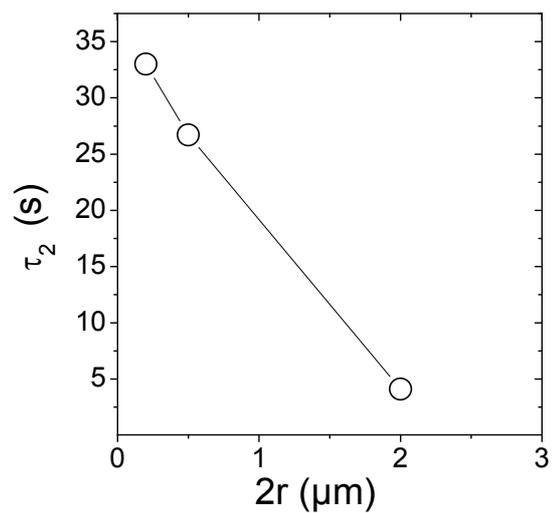
**Fig.IV-9** : Variation du temps de relaxation en fct de la concentration en particules (carrés)  $\tau_2$ , (triangles)  $\tau_1$ . Les lignes continues sont des lois linéaires comme indiqué sur la figure.

### III.2.4. Effet de la taille des particules

La **Fig.IV-10** présente l'évolution du temps de relaxation terminale en fonction de l'amplitude du saut de déformation pour des gouttes chargées de latex de PS de trois tailles différentes. La concentration en latex dans la phase aqueuse est fixée à  $C=25$  g/L. La goutte est injectée dans une matrice de PDMS ( $\eta=100$ Pa.s). Contrairement à la matrice de PIB, dans le PDMS, le temps de relaxation terminal augmente avec la déformation appliquée, comme l'a reporté Bécu et al. [5]. Nous constatons que  $\tau_2$  augmente jusqu'à atteindre un plateau aux fortes déformations. Pour la même déformation,  $\tau_2$  est plus importants pour les particules de petites tailles. Le temps de relaxation  $\tau_2$  au plateau (**Fig.IV-11**) diminue linéairement avec la taille des particules.

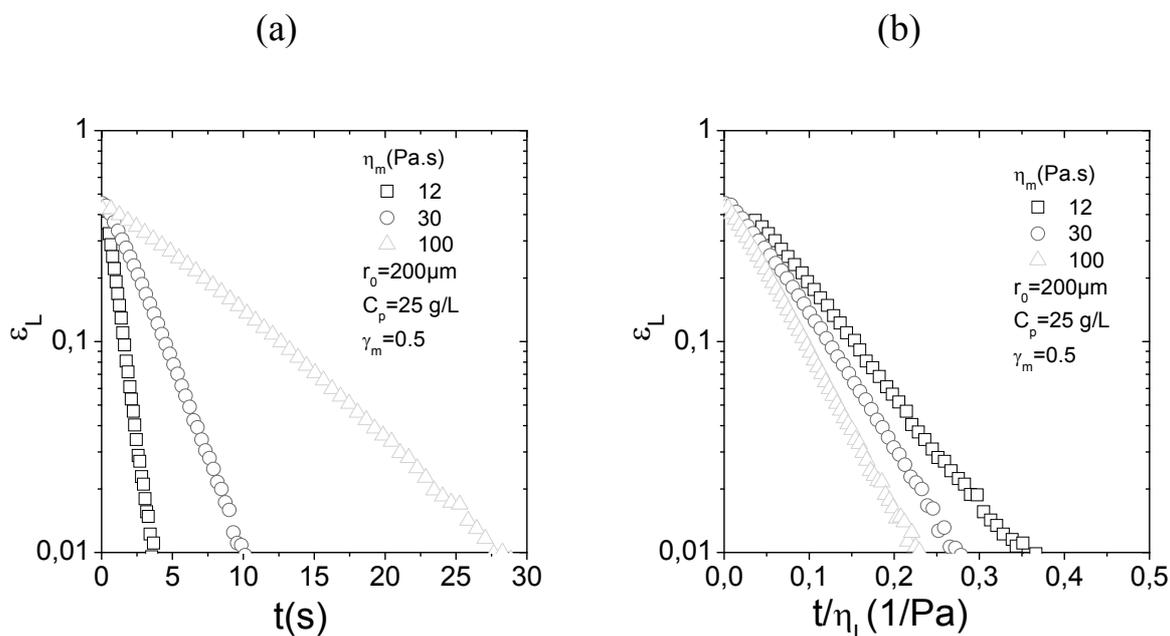


**Fig.IV-10 :** Effet des tailles des particules sur le temps de relaxation de la goutte.



**Fig.IV-11 :** Temps de relaxation terminale à l'équilibre.

### III.3. Effet de la viscosité de la matrice

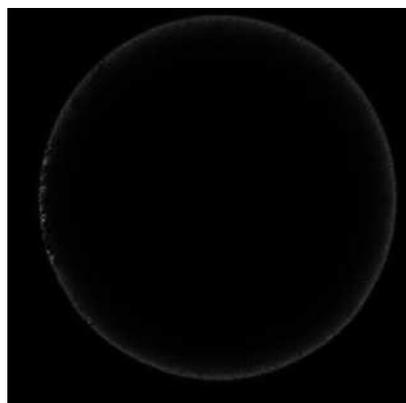


**Fig.IV-12** : Effet de la viscosité de la matrice sur la relaxation d'une goutte de suspension de latex de PS. (a) avant (b) après normalisation par la viscosité.

La **Fig.IV-12(a)** montre  $\varepsilon_L$  de gouttes de suspensions de latex de PS après une déformation  $\gamma_m=0.5$  dans des matrices de PDMS de trois viscosités différentes (12, 30 et 100 Pa.s). Les résultats montrent que la relaxation de la goutte est ralentie quand la viscosité de la matrice augmente, ce qui est normal car le temps de relaxation est inversement proportionnel à la viscosité de la phase continue [7] (voir Eq.I-22 et Eq.I-23). Pour des systèmes sans agent de surface, les courbes de relaxation sont uniques une fois le temps normalisé par la viscosité de la matrice. Malgré cette normalisation (**Fig.IV-12 (b)**), les courbes de relaxation semblent dépendre de la viscosité de la matrice. En effet, le temps de relaxation est plus important pour la matrice la moins visqueuse. Clairement, les matrices de faible viscosité favorisent mieux l'adsorption des particules à l'interface.

## IV. Discussion

### *IV.1. Effet des particules sur l'interface*



**Fig.IV-13** : Photo de la goutte de particule de PS de taille 200 nm à  $C=25$  g/L injectée dans une matrice de PIB de  $\eta=30$  Pas. Image prise par microscopie confocale, (en rouge : les particules de PS marquées avec de la rhodamine)

La **Fig.IV-13** est une image en microscopie confocale d'une goutte d'une suspension de latex de PS à une concentration de  $C=25$  g/L après une agitation mécanique brutale. Les particules de polystyrène, marquées en rouge (rhodamine), sont localisées à l'interface eau/PIB sous forme d'une épaisse couche de particules. Les particules ont diffusé donc le volume d'eau de la goutte vers l'interface et finissent par former une couche de particules relativement épaisse.

L'interaction particule/particule est légèrement attractive ce qui a facilité l'auto-assemblage des particules. Ceci peut être expliqué par la proportionnalité entre la taille des particules et l'épaisseur des couches entassées sur l'interface de la goutte. L'hypothèse de formation de couches denses de particules peut expliquer la proportionnalité entre la concentration et la relaxation de la goutte qui devient plus lente avec l'augmentation de l'épaisseur de la couche.

### *IV.2. Effet de la chimie des particules*

Nous avons considéré deux chimies de surface de particules et deux chimies de la phase huile, le but étant la variation de l'affinité physicochimique particules/interface eau/huile et d'avoir une idée sur l'influence sur la relaxation d'une goutte d'eau chargées de particules solides. Les particules de silice sont hydrophiles par la présence de groupes silanols ( $\text{SiOH}$ ) en surface qui se transforment en charges par dissociation ( $\text{SiO}^-$ ) dans un

milieu aqueux. Si rien n'est fait, les particules de silice ne migrent pas naturellement à l'interface et refusent d'être mouillées naturellement par l'huile. Les latex de PS, naturellement hydrophobes sont stabilisés par des charges en milieu aqueux. Selon la nature de l'huile, les latex vont s'adsorber plus ou moins facilement à l'interface.

### ***IV.3. Effet de la chimie de la matrice***

Pour une goutte d'eau pure, sa relaxation dans le PDMS est plus rapide que dans le PIB. Elle est due à la tension interfaciale eau/PDMS ( $\Gamma_{\text{eau/PDMS}}=30 \text{ mN.m}^{-1}$ ) qui est plus grande que celle eau/PIB ( $\Gamma_{\text{eau/PIB}}=19 \text{ mN.m}^{-1}$ ). Ceci montre que l'eau est plus compatible avec le PIB qu'avec le PDMS, ce qui permet de réduire la barrière d'adsorption des particules de l'eau vers l'interface. Autrement dit, les particules peuvent y aller avec moins d'énergie. Par conséquent les particules s'adsorbent plus à l'interface eau/PIB que sur l'interface eau/PDMS. Ceci peut expliquer pourquoi la relaxation des gouttes de particules dans le PIB est plus ralentie (neuf fois plus lente que l'eau pure) que la même goutte avec le PDMS (deux fois plus lente que l'eau pure) (voir Tab.IV-1).

### ***IV.4. Effet de la taille des particules***

Pour migrer sur l'interface, les particules diffusent dans la phase aqueuse ainsi que dans la phase huile. Selon l'équation de diffusion d'Einstein-Stokes (**Eq.IV-1**), la diffusion des particules est inversement proportionnelle à leur taille.

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

**Eq.IV-1**

Le coefficient de diffusion des particules de  $2\mu\text{m}$  est dix fois plus grand que celui des particules de  $0.2\mu\text{m}$ . La migration des grosses particules devra être plus lente que pour les petites, puisque leur pénétration dans la matrice visqueuse est très lente, ce qui explique la diminution du temps de relaxation avec l'augmentation de taille des particules.

### ***IV.5. Effet de la viscosité de la matrice***

Dans le même raisonnement, le coefficient de diffusion des particules est inversement proportionnel à la viscosité du milieu. Les particules s'adsorbent plus facilement dans les

matrices les moins visqueuses. Le temps de relaxation d'une goutte de particules injectée dans une matrice augmente quand la viscosité de cette matrice diminue.

## V. Conclusion

Dans ce chapitre nous avons présenté la déformation d'une goutte de suspensions de particules solides déformée dans une matrice liquide suite à un saut de déformation. Nous avons constaté que le temps de relaxation d'une goutte d'eau avec des particules est plus lent que pour une goutte d'eau pure. L'effet du changement de viscosité (induit par la présence de particules solides) étant négligeable, nous avons déduit que les particules solides s'opposent à la relaxation de la goutte en se localisant à l'interface et en créant ainsi une couche de particules solides qui ralentit la relaxation de la goutte. L'effet des particules sur la relaxation de la goutte est d'autant plus important que les particules ont une bonne affinité avec l'interface. En effet, des particules de silice hydrophile ont un effet beaucoup plus faible que les particules de PS, plus hydrophobe. De plus, l'effet mémoire induit par la déformation de la goutte, semble clairement se déclencher avec la présence d'une certaine affinité de mouillage des particules solides avec la phase adjacente. Cet effet, entre autre, est d'autant plus prononcé que la taille des particules ou la viscosité de la phase adjacente est faible.

Les deux temps de relaxation de la goutte,  $\tau_1$  et  $\tau_2$ , augmentent linéairement avec la concentration de particule. Ceci est provoqué par une couche plus dense de particules et plus épaisse sur l'interface qui augmente la résistance de celle-ci au cours de la relaxation.

La diminution de la viscosité de la matrice ou de la taille des particules permet de ralentir d'avantage la relaxation de la goutte. Ceci est dû à l'augmentation de la diffusion des particules dans l'interface, puisque leurs coefficients de diffusion sont inversement proportionnels à la taille et à la viscosité du milieu. En particulier,  $\tau_2$  diminue linéairement avec la taille des particules.

## VI. Références

- [1] S. Assighaou, L. Benyahia, Universal retraction process of a droplet shape after a large strain jump *Physical Review E (Statistical, Nonlinear, and Soft Matter Physics)* 77 (2008) 036305.
- [2] J.G. Oldroyd, The elastic and viscous properties of emulsions and suspensions *Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical Sciences* 218 (1953) 122-132.
- [3] S. Assighaou, Comportement sous grandes déformations de gouttelettes de polymères dans une matrice newtonienne, *Polymères, Colloïdes, Interfaces (PCI)*. UMR CNRS-Université du Maine 6120, Université du Maine, 2006.
- [4] Y. Renardy, M. Renardy, S. Assighaou, L. Benyahia, Numerical simulation of drop retraction after a strain jump *Physical Review E* 79 (2009) 046323.
- [5] L. Bécu, L. Benyahia, Strain-Induced Droplet Retraction Memory in a Pickering Emulsion *Langmuir* 25 (2009) 6678-6682.
- [6] V. Schmitt, S. Arditty, J. Giermanska-Kahn, F. Leal-Calderon, Les émulsions de Pickering= Pickering emulsions *Cahiers de formulation* 17-30.
- [7] G.I. Taylor, The Viscosity of a Fluid Containing Small Drops of Another Fluid *Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical Character* 138 (1932) 41-48.

## Chapitre V

### Déformation et relaxation d'une goutte de suspensions de nanoparticules de silice modifiées

I.	Introduction .....	101
II.	Partie expérimentale .....	101
II.1.	Matériaux .....	101
II.1.1.	Particules solides .....	101
II.1.2.	Phases continues .....	102
II.2.	Méthodes de mesures .....	102
III.	Résultats .....	103
III.1.	Relaxation de la goutte d'eau avec une interface pure .....	103
III.2.	Effet de l'ajout de particules de silice sur la relaxation des gouttes .....	105
III.3.	Effet de la modification des particules de silice .....	108
III.3.1.	Rhéologie de la suspension de silice modifiée .....	108
III.3.2.	Effet de la modification des particules sur la relaxation de la goutte .....	109
III.4.	Influence de la déformation .....	113
III.5.	L'effet du temps .....	115
III.6.	Effet de l'état de surface des particules .....	116
III.6.1.	Effet du taux de couverture de la silice .....	116
III.6.2.	Effet de la concentration de la goutte en particules .....	119
III.6.3.	Effet de la chimie de la molécule de tensioactif .....	121
III.6.4.	Effet de la longueur de la chaîne alkyle .....	122
IV.	Discussions .....	125
IV.1.	Effet du mouillage des particules .....	131
IV.2.	Effet de la concentration .....	133
IV.3.	Effet de la molécule de tensioactif .....	133
V.	Conclusions .....	134
VI.	Références .....	135



## **Introduction**

Des travaux de la littérature traitant des émulsions de Pickering, il ressort que ce type d'émulsions nécessite l'utilisation de particules avec des propriétés interfaciales spécifiques (voir chapitres I et IV) : l'affinité des particules à l'interface reste le paramètre déterminant de l'effet Pickering. Modifier la chimie de surface des particules est le meilleur chemin pour moduler l'affinité des particules à l'interface. C'est un paramètre clé de l'activité interfaciale des particules. La manière la plus simple est sans doute l'ajout de tensioactifs qui, en s'adsorbant sur les particules moduleront leur affinité avec l'interface [1-6].

Dans ce chapitre, nous avons travaillé sur des particules nanométriques sphériques modèles en silice denses. Les particules ont été modifiées en adsorbant des tensioactifs cationiques terminés par des chaînes alkyles de longueur variable. L'effet de la modification de surface des particules a été analysé par l'étude de la relaxation d'une goutte chargée de ces particules après un saut de déformation en cisaillement dans une matrice d'huile newtonienne. Nous avons examiné aussi bien le taux de couverture des particules et la longueur de la chaîne alkyle des tensioactifs que la concentration initiale de la suspension en particules sur le comportement de la goutte sous déformation. De plus, une analyse systématique de l'effet de la déformation (amplitude), de l'âge de la goutte (âge de l'interface) ainsi que de la taille de la goutte sera présentée. L'ensemble des résultats sera discuté en lien avec les chapitres précédents (chapitres III et IV).

## **Partie expérimentale**

### ***1.1. Matériaux***

#### ***1.1.1. Particules solides***

Des particules hydrophiles de silice pleines et sphériques de diamètre 120nm ont été utilisées de même que des particules de silice sphériques commerciales de petite taille (40 nm de diamètre).

### *1.1.2. Phases continues*

Pour l'huile, nous avons utilisé deux chimie différente : un polyisobutène (PIB  $\eta_m=30$  Pa.s) et un polydiméthylsiloxane (PDMS  $\eta_m=100$  Pa.s et 30 Pa.s) (RHODORSIL 47V100000 et 47V30000).

La silice NISSAN est modifiée par adsorption de tensioactifs dans une solution aqueuse comme décrit dans le chapitre II. Différentes chimies (voir **Tab.II-2**) et différents taux de couverture seront considérés pour moduler l'affinité des particules avec l'interface.

### *1.2. Méthodes de mesures*

La visualisation des gouttes sous déformation est réalisée avec le dispositif de cisaillement contrarotatif décrit dans la chapitre II. Plus particulièrement, l'injection d'une goutte, de rayon compris entre 100 et 600  $\mu\text{m}$ , se fait avec une micropipette Nichipet de précision 0.01 $\mu\text{l}$ . Pour commencer, un grand volume de la suspension (2 $\mu\text{l}$ ) est pipeté, puis quatre gouttes sont injectées successivement dans la matrice, avec un volume fixé sur la pipette de l'ordre de 0.03 $\mu\text{l}$ . Par la suite, nous choisirons la goutte qui présente le rayon le plus proche de 200  $\mu\text{m}$  parmi les trois dernières gouttes pour des raisons pratiques (visualisation, sédimentation, effets de bords...). La première goutte n'est jamais prise car nous avons constaté de grandes fluctuations sur le comportement des gouttes. Il est probable que, compte tenu des volumes relativement faibles, les concentrations en particules sont difficilement maîtrisables.

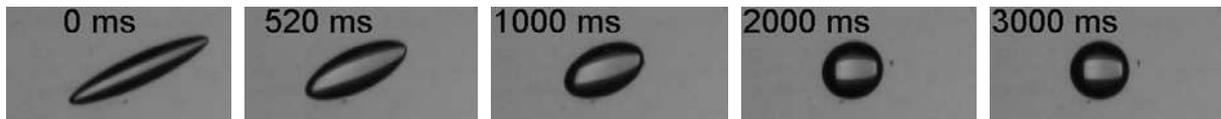
Dans ce chapitre nous allons décrire la déformation et la relaxation de la goutte suite à un saut de déformation  $\gamma$ . Les mesures ont été effectuées à  $T^\circ=20$  °C car l'ensemble, instrument et produits, est maintenu dans une pièce climatisée à 20 °C. Compte tenu du temps nécessaire pour la mise en place de l'expérience (injection de la goutte, détermination de la position de la goutte...) toutes les expériences débiteront 10 mn après l'injection de la goutte dans la matrice.

La rhéologie « volumique » des différentes phases (goutte et matrice) a été déterminée comme décrit au chapitre II au paragraphe III-1.

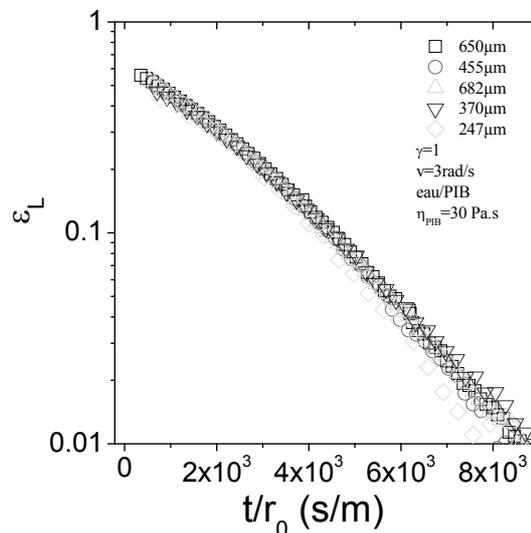
## Résultats

### 1.3. Relaxation de la goutte d'eau avec une interface pure

La relaxation d'une goutte d'eau jusqu'à son retour à sa forme sphérique d'équilibre est illustrée dans la **Fig.V-1** après un saut de déformation d'amplitude  $\gamma_m=2$ . La goutte relaxe en gardant toujours une forme ellipsoïdale. La déformation apparente de Hencky  $\varepsilon_L$  relative au grand axe de la goutte déformée est mesurée pour chaque instant de la relaxation. Sur la **Fig.V-2** est présentée l'évolution de  $\varepsilon_L$  pour des tailles de goutte différentes. Le temps est normalisé par le rayon initial pour tenir compte des différences de forces capillaires. Il ressort que la relaxation de la goutte est indépendante de la taille de la goutte.



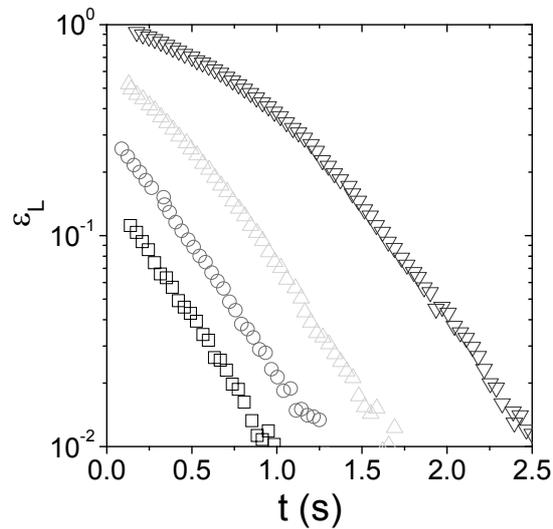
**Fig.V-1** : Clichés de goutte d'eau de  $r_0=200 \mu\text{m}$  dans une matrice de PIB de  $\eta_m=30 \text{ Pa}\cdot\text{s}$  au cours de sa relaxation après un saut de déformation  $\gamma_m=2$ ,  $T=20 \text{ }^\circ\text{C}$ .



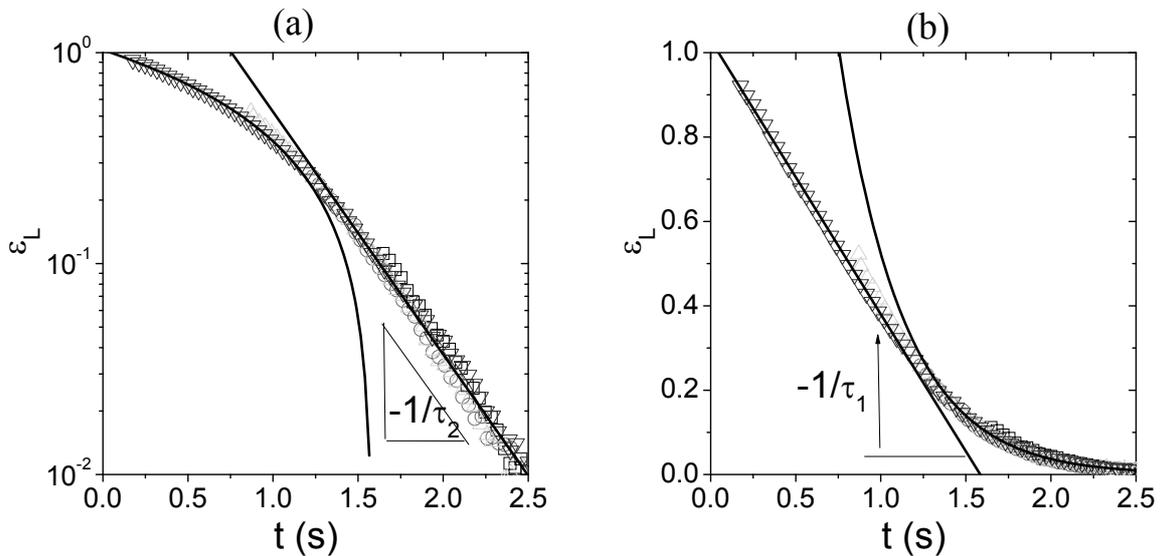
**Fig.V-2** : Effet du rayon d'une goutte d'eau sur l'évolution de  $\varepsilon_L$  en fonction du temps dans une matrice de PIB ( $\eta_m=30 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ ,  $T=20 \text{ }^\circ\text{C}$ ) au cours de leur relaxation après un saut de déformation  $\gamma_m=1$ .

$\varepsilon_L$  est également représenté pour différentes déformations initiales appliquées sur la matrice (**Fig.V-3**) pour une goutte de  $200 \mu\text{m}$  de rayon.

Bien que l'étirement initial de la goutte soit différent, on remarque que l'allure globale des différentes courbes est similaire pour les différentes déformations. Par un décalage horizontal, dépendant de la déformation initiale (**Fig.V-4**), toutes les courbes se superposent en une courbe « maîtresse » unique.



**Fig.V-3 :**  $\varepsilon_L=f(t)$  au cours de la relaxation d'une goutte d'eau de  $r_0=200 \mu\text{m}$  dans une matrice de PIB de  $\eta_m=30 \text{ Pa.s}$ , après des sauts de déformation de différentes amplitudes. (carrés)  $\gamma_m=0.25$ , (cercles)  $\gamma_m=0.5$ , (triangles haut)  $\gamma_m=1$ , (triangles bas)  $\gamma_m=2$ .  $T=20 \text{ }^\circ\text{C}$ .

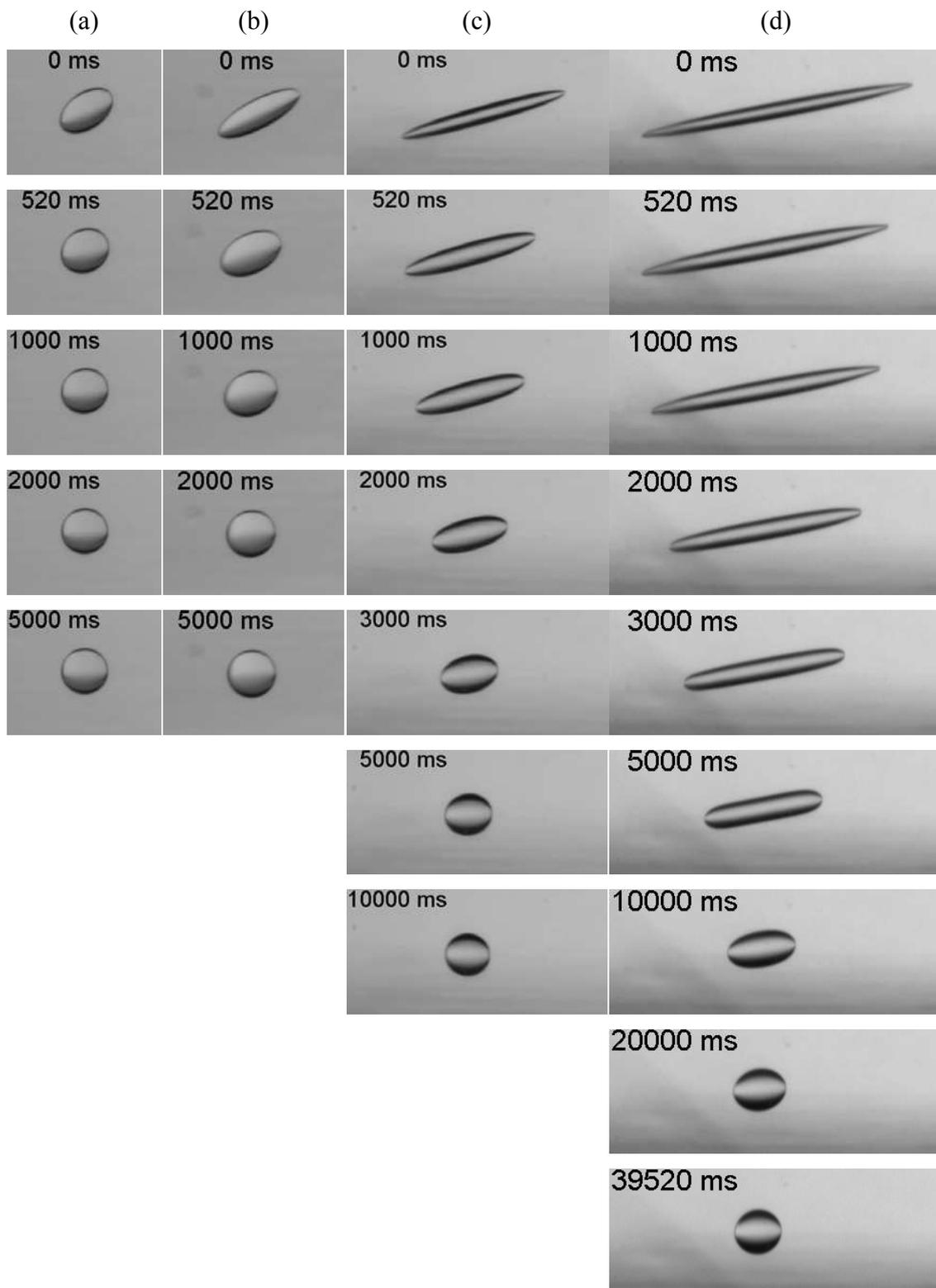


**Fig.V-4 :** Courbe maîtresse  $\varepsilon_L=f(t)$  obtenue par décalage des courbes de la **Fig.V-3** sur l'axe du temps. (carrés)  $\gamma_m=0.25$ , (cercles)  $\gamma_m=0.5$ , (triangles haut)  $\gamma_m=1$ , (triangles bas)  $\gamma_m=2$ . (a) échelle log-lin (b) échelle lin-lin. Les droites continues présentent la loi exponentielle pour (a) (pente de -2.64) et la loi linéaire pour (b) (pente de -0.64).  $T=20 \text{ }^\circ\text{C}$ .

Cette courbe maitresse de relaxation comporte toujours deux phases. La première phase n'est observée que dans le cas des fortes déformations appliquées, durant laquelle  $\varepsilon_L$  décroît linéairement en fonction du temps (avec un temps caractéristique  $\tau_1=1.57$  s). Durant la phase terminale, aux petites déformations de la goutte,  $\varepsilon_L$  suit une loi puissance en fonction du temps avec un temps caractéristique  $\tau_2=0.37$  s. Le rapport entre ces deux est égal à 4.4 comme reporté dans des travaux antérieurs pour des systèmes purement newtoniens et à interface pure [7]. Ces temps caractéristiques de relaxation sont inversement proportionnels à la tension interfaciale et dépendent du rapport de viscosité. Nos systèmes obéissent donc à la loi d'Oldroyd [8] et à partir de la relation de l'Eq.I-22 on déduit une tension interfaciale eau/PIB égale à  $\gamma_{int}=19$  mN.m<sup>-1</sup>.

#### ***1.4. Effet de l'ajout de particules de silice sur la relaxation des gouttes***

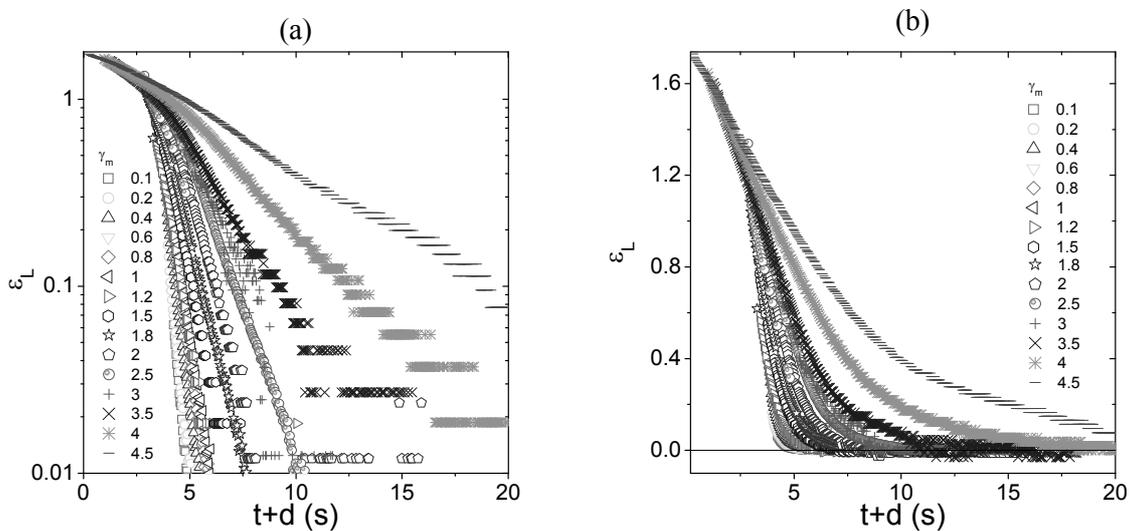
La relaxation d'une goutte de la suspension de silice TM-50 dans une matrice de PDMS est observée après différents sauts de déformation d'amplitudes croissantes. Les déformations sont appliquées successivement sans laisser un temps de repos à la goutte (**Fig.V-5**). La goutte a le même âge que l'interface pour toutes les déformations. Aux faibles déformations, la goutte se déforme et s'oriente dans le sens de l'écoulement avec une forme ellipsoïdale ; à l'arrêt de la déformation, la goutte relaxe vers sa forme sphérique rapidement (pour  $\gamma_m=0.4$  au bout de 1s, pour  $\gamma_m=1$  au bout de 2s). Pour des déformations très élevées ( $\gamma_m > 2$ ), la goutte s'étire en forme d'un ellipsoïde aplati. Sa cinétique de relaxation est différente du cas des faibles déformations. En effet, la goutte prend d'abord la forme d'un cylindre avec des bouts arrondis. Quand sa déformation devient moins importante, elle prend la forme d'un ellipsoïde. La durée de relaxation est alors vingt fois plus lente par rapport aux faibles déformations. Ces morphologies sont cohérentes avec les observations de Souad et al. [7, 9] sur une goutte de PU dans une matrice liquide de PDMS. Les mêmes observations ont été reportées par Cardinaels et al. [10] sur la relaxation d'une goutte confinée de PIB dans une matrice de PDMS ou vice-versa.



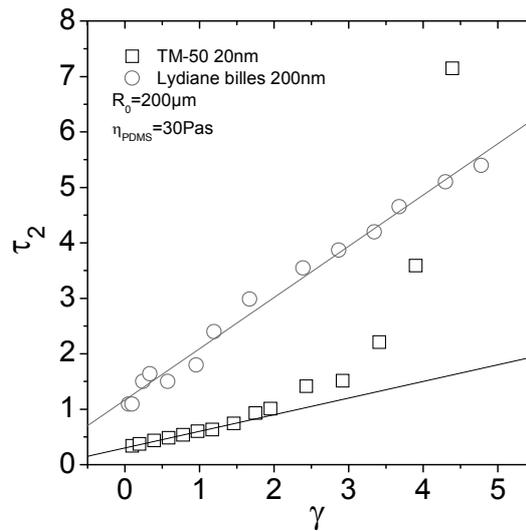
**Fig.V-5** : Images de relaxation d'une goutte de TM-50 de  $r_0=186 \mu\text{m}$  dans une matrice de PDMS de  $\eta_m=30 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ , après des sauts de déformation de différentes amplitudes. (a)  $\gamma_m=0.5$ , (b)  $\gamma_m=1$ , (c)  $\gamma_m=2$ , (d)  $\gamma_m=4$ .  $T=20 \text{ }^\circ\text{C}$ .

L'évolution de  $\varepsilon_L$  au cours de la relaxation est reportée pour les différentes déformations appliquées en représentation semi-logarithmique (**Fig.V-6-(a)**) et linéaire (**Fig.V-6-(b)**). Les courbes sont décalées par rapport à l'axe du temps pour comparer la cinétique de relaxation aux différentes déformations. On observe toujours deux phases de relaxation mais on remarque que le temps caractéristique  $\tau_2$  augmente avec la déformation appliquée alors que  $\tau_1$  varie faiblement. Ces observations sont similaires à ce que Bécu et al. [11] ont décrit précédemment sur la relaxation d'une goutte d'une suspension de latex de polystyrène, de 200nm de diamètre, cisailée dans une matrice de PDMS.

Le temps de relaxation terminale  $\tau_2$  (**Fig.V-7**) augmente linéairement avec la déformation de la matrice jusqu'à une déformation  $\gamma=2$  à partir de laquelle  $\tau_2$  diverge vers des valeurs relativement grandes suggérant que la goutte tendrait à se figer sous une forme anisotrope. Comparées aux résultats de Bécu et al. [11], les valeurs absolues de  $\tau_2$  ainsi que son augmentation avec  $\gamma_m$  sont plus faibles que le système décrit par Bécu et al. En revanche, le système présent montre une divergence des  $\tau_2$  avec  $\gamma_m$  aux fortes déformations.



**Fig.V-6** :  $\varepsilon_L=f(t)$  au cours de la relaxation d'une goutte TM-50 de  $r_0=186 \mu\text{m}$  dans une matrice de PDMS de  $\eta_m=30 \text{ Pa.s}$ , après des sauts de déformation de différentes amplitudes (comme indiqué sur la figure), (a)  $\varepsilon_L$  en échelle Log-lin (b)  $\varepsilon_L$  en échelle lin-lin.  $T=20^\circ$ .



**Fig.V-7 :** Temps de relaxation terminale  $\tau_2$  en fonction de  $\gamma_m$  pour la goutte de TM50 dans le PDMS ( $\eta_m=30\text{Pas}$ ) comparés aux résultats de Bécu et al. [11] pour des particules de polystyrène de  $r=200\text{ nm}$  dans une matrice de PDMS ( $\eta_m=100$ ).  $\tau_2$  est calculé à partir des pentes des courbes de la Fig.V-6 selon l'Eq.I-25. Les lignes continues présentent la tendance linéaire des courbes  $\tau_2=f(\gamma_m)$ .

### ***1.5. Effet de la modification des particules de silice***

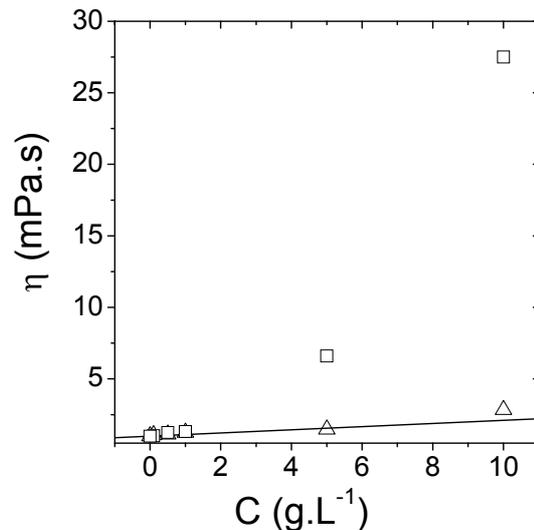
Par la suite, nous allons travailler avec une silice monodisperse fournie par Nissan. Cette silice est de taille plus grande que la TM-50, de l'ordre de 120 nm de diamètre, et possède un pH plus élevé, ce qui permettra de la modifier par adsorption de tensioactif sans déstabiliser la suspension.

#### ***1.5.1. Rhéologie de la suspension de silice modifiée***

Les suspensions de ces particules présentent un comportement newtonien dans la gamme de taux de cisaillement entre  $10\text{s}^{-1}$  et  $100\text{s}^{-1}$ . Sur la Fig.V-8, on représente l'évolution de la viscosité en fonction de la concentration en particules de la suspension de silice nue, comparée à la suspension de silice couverte avec du CTAB à  $\Gamma=1\text{mg.m}^{-2}$ , ce qui correspond à la plus longue chaîne alkyle et le plus grand taux de couverture de silice. On observe qu'à faibles concentrations ( $0 < C_p < 2\text{g.L}^{-1}$ ) la viscosité des suspensions de silice reste inchangée après la modification. Pour cet intervalle de concentration, les particules de silice modifiée ont une viscosité du même ordre de grandeur que la viscosité de l'eau. Si on augmente la concentration, on observe une augmentation des viscosités des suspensions modifiées par rapport à la suspension mère. En effet, pour la silice sans tensioactif, la viscosité suit la loi

d'Einstein établie pour les suspensions diluées. En revanche, la suspension modifiée diverge de ce modèle avec des viscosités parfois multipliées par un facteur 10. L'hypothèse qui pourrait expliquer cette déviation est l'agrégation des particules. En effet, la présence des chaînes alkyles à la surface des particules de silice les rend partiellement hydrophobes. Ces dernières peuvent s'agréger : la formation d'agrégats augmente la fraction volumique effective et par conséquent la viscosité de la suspension. Bien que la granulométrie ne montre aucune évolution sur la distribution de taille des particules en régime diluée, il semble qu'en régime non dilué, la présence de tensioactifs (chaînes alkyles) à la surface des particules de silice altère légèrement leur comportement en solution.

Cependant, compte tenu de la forte viscosité de la matrice, la modification de la viscosité de la suspension ne semble pas avoir un effet notable sur le comportement de la goutte. En effet, le rapport de viscosité  $K$  reste toujours négligeable et le temps de relaxation invariable (Eq.I-22) dans les gammes de concentrations explorées.

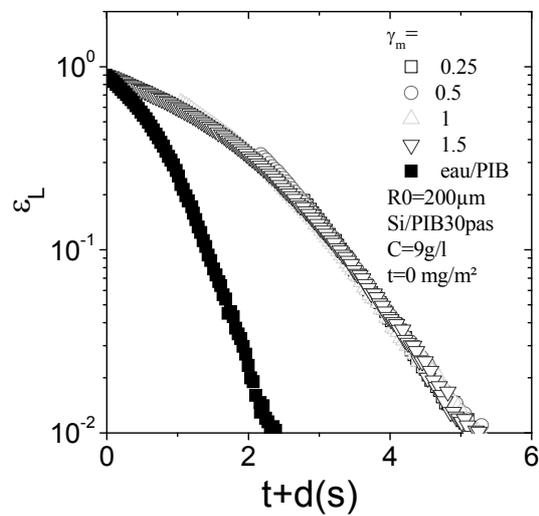


**Fig.V-8** : La viscosité en fonction de la concentration pour des suspensions de particules de silice de taille  $r=60$  nm mesurées à  $\dot{\gamma}=100$  s<sup>-1</sup>, (triangles) silice nue (carrés) silice couverte avec du CTAB à  $\Gamma=1$  mg.m<sup>-2</sup>. La ligne continue est le modèle d'Einstein pour les suspensions dilués.

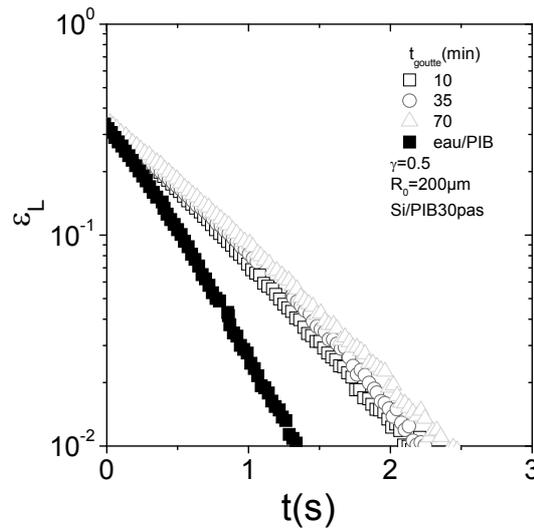
### ***1.5.2. Effet de la modification des particules sur la relaxation de la goutte***

On commence à observer la relaxation d'une goutte de dispersion de particules de silice Nissan nue (avant modification) dans une matrice de PIB ( $\eta_m=30$  Pa.s) dans la **FigV-9**.

On remarque que l'évolution de  $\varepsilon_L$  en fonction du temps montre des courbes similaires indépendantes de la déformation appliquée. Par un décalage horizontal, les courbes se superposent en une courbe maîtresse unique avec deux régimes. La partie qui correspond à la fin de la relaxation (faibles déformation) suit une loi exponentielle en fonction du temps avec un temps caractéristique de 0.77 s (contre 0.36 s pour une goutte sans particules). Aux fortes déformations,  $\varepsilon_L$  montre une décroissance linéaire avec un temps caractéristique  $\tau_1=3.846$  s alors que pour le cas d'une goutte d'eau pure,  $\tau_1=1.47$  s. L'âge de la goutte, qu'on note  $t_{\text{goutte}}$ , correspond à la durée passée par la goutte dans la matrice dès son injection.



**Fig.V-9 :**  $\varepsilon_L=f(t)$  au cours de la relaxation d'une goutte de suspension de silice nue de  $r_0=200 \mu\text{m}$  à une concentration  $C_p=5 \text{ g.L}^{-1}$  dans une matrice de PIB de  $\eta_m=30 \text{ Pa.s}$ , après des sauts de déformation de différentes amplitudes indiquées dans la figure, à un âge de la goutte égale à  $t_{\text{goutte}}=10 \text{ min}$ , (pleins)  $\gamma_m=1.5$  pour une goutte d'eau.  $T=20 \text{ }^\circ\text{C}$ .



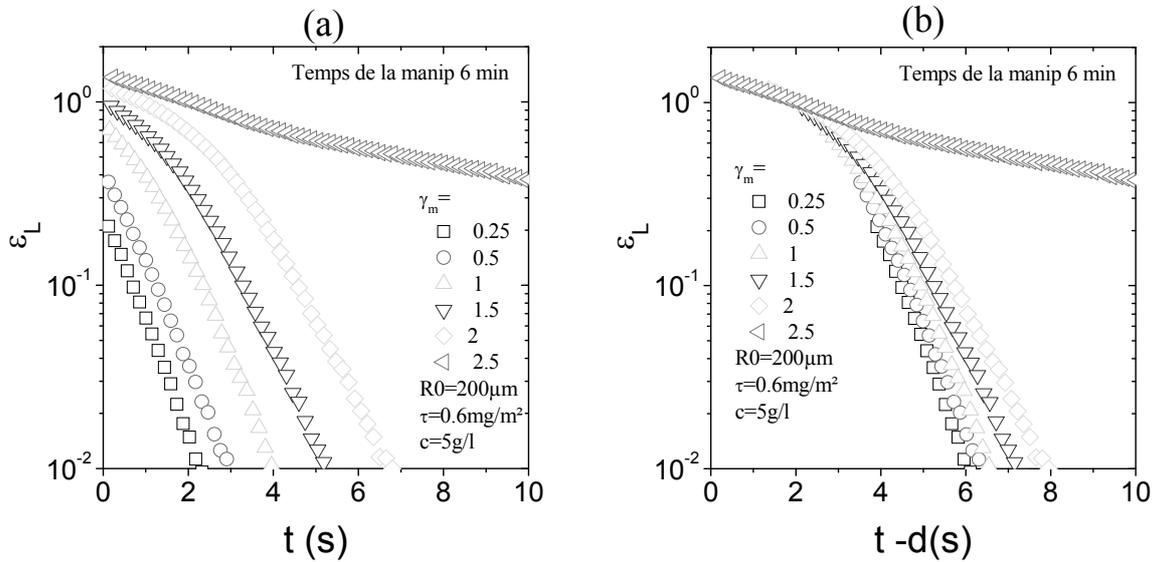
**Fig.V-10** :  $\varepsilon_L=f(t)$  au cours de la relaxation d'une goutte de suspension de silice nue de  $r_0=200 \mu\text{m}$  à une concentration  $C_p=5 \text{ g/L}$  dans une matrice de PIB de  $\eta_m=30 \text{ Pa.s}$ , après un saut de déformation de  $\gamma_m=0.5$  à différents  $t_{\text{goutte}}$ . (carrés)  $t_{\text{goutte}}=10 \text{ min}$ , (cercles)  $t_{\text{goutte}}=35 \text{ min}$ , (triangles)  $t_{\text{goutte}}=70 \text{ min}$ , (plein)  $\gamma_m=0.5$  pour une goutte d'eau.  $T=20 \text{ }^\circ\text{C}$ .

Dans la **Fig.V-10** est représentée l'évolution de la déformation de Hencky à différents  $t_{\text{goutte}}$ . Il ressort que l'âge de la goutte n'a aucun d'effet (ou presque) sur la relaxation de la goutte.

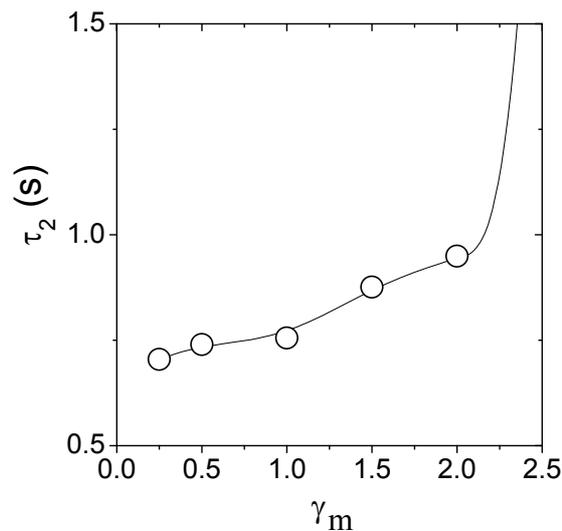
La **Fig.V-11** montre la relaxation d'une goutte de suspension des mêmes particules que la **Fig.V-9** avec l'ajout de tensioactif CTAB qui couvre la surface de silice à  $\Gamma=0.5 \text{ mg.m}^{-2}$ . Après la première déformation de la goutte ( $\gamma_m=0.5$ ), la goutte relaxe comme pour le cas des gouttes avec particules nues, puis la relaxation devient de plus en plus lente avec l'augmentation de la déformation. On n'observe que la relaxation de la goutte ralentit d'autant plus qu'on augmente la déformation initiale appliquée. Il existe une déformation critique à partir de laquelle le retour vers une déformation nulle est impossible ( $\gamma_m=2.5$ ). Un décalage horizontale des courbes suivant l'axe des temps permet d'avoir une courbe où le premier régime de relaxation (linéaire) est identique à toutes les déformations, mais on observe une variation du temps de relaxation aux faibles déformations ( $\varepsilon_L < 0.34$ ). Pour  $\gamma_m=2.5$ , la relaxation s'arrête au bout de 40s avec une déformation permanente de  $\varepsilon_L=0.04$ . La goutte reste figée dans une forme anisotrope.

Les temps de relaxation terminale  $\tau_2$  augmente quasi-linéairement avec la déformation (**Fig.V-11(c)**) jusqu'à une déformation macroscopique critique  $\gamma_m^c=2.5$ , puis elle diverge vers

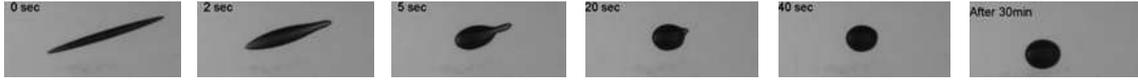
l'infini (pas de relaxation). La modification de la surface des particules a permis de retrouver l'effet mémoire observé précédemment pour d'autres types de particules (Ludox, bille de latex) mais également comme il a été reporté précédemment par Bécu et al. [11] sur des particules de latex de PS.



**Fig.V-11** : (a)  $\varepsilon_L=f(t)$  au cours de la relaxation d'une goutte de  $r_0=200\ \mu\text{m}$  de suspension de silice couverte de CTAB à  $\Gamma=0.6\ \text{mg.m}^{-2}$  à une concentration  $C_p=5\ \text{g/L}$  dans une matrice de PIB de  $\eta_m=30\ \text{Pa.s}$ , après des sauts de déformation de différentes amplitudes (comme indiqué sur le figure) à un  $t_{\text{goutte}}=10\ \text{min}$ .  $T=20\ \text{°C}$ . (b) courbes  $\varepsilon_L=f(t)$  avec un décalage horizontal et une superposition sur le premier régime de relaxation.



**Fig.V-12** : Temps de relaxation terminale  $\tau_2$  en fonction de  $\gamma_m$  :  $\tau_2$  est calculé à partir des pentes des courbes de la Fig.V-11 selon l'Eq.I-25. La ligne continue présente un guide pour l'œil.



**Fig.V-13** : Images de relaxation de goutte de silice de  $r_0=186 \mu\text{m}$  dans une matrice de PIB de  $\eta_m=30 \text{ Pa.s}$ , après un saut de déformation d'amplitudes  $\gamma_m=2.5$  à  $t_{\text{goutte}}=10 \text{ min}$ .  $T=20 \text{ }^\circ\text{C}$ .

La **Fig.V-13** présente les photos de la relaxation de la goutte pour la déformation  $\gamma=2.5$ . La goutte relaxe mais adopte une forme anisotrope (quille de bowling). La relaxation de la goutte reste inachevée et sa forme reste indéfiniment allongée (même après des jours).

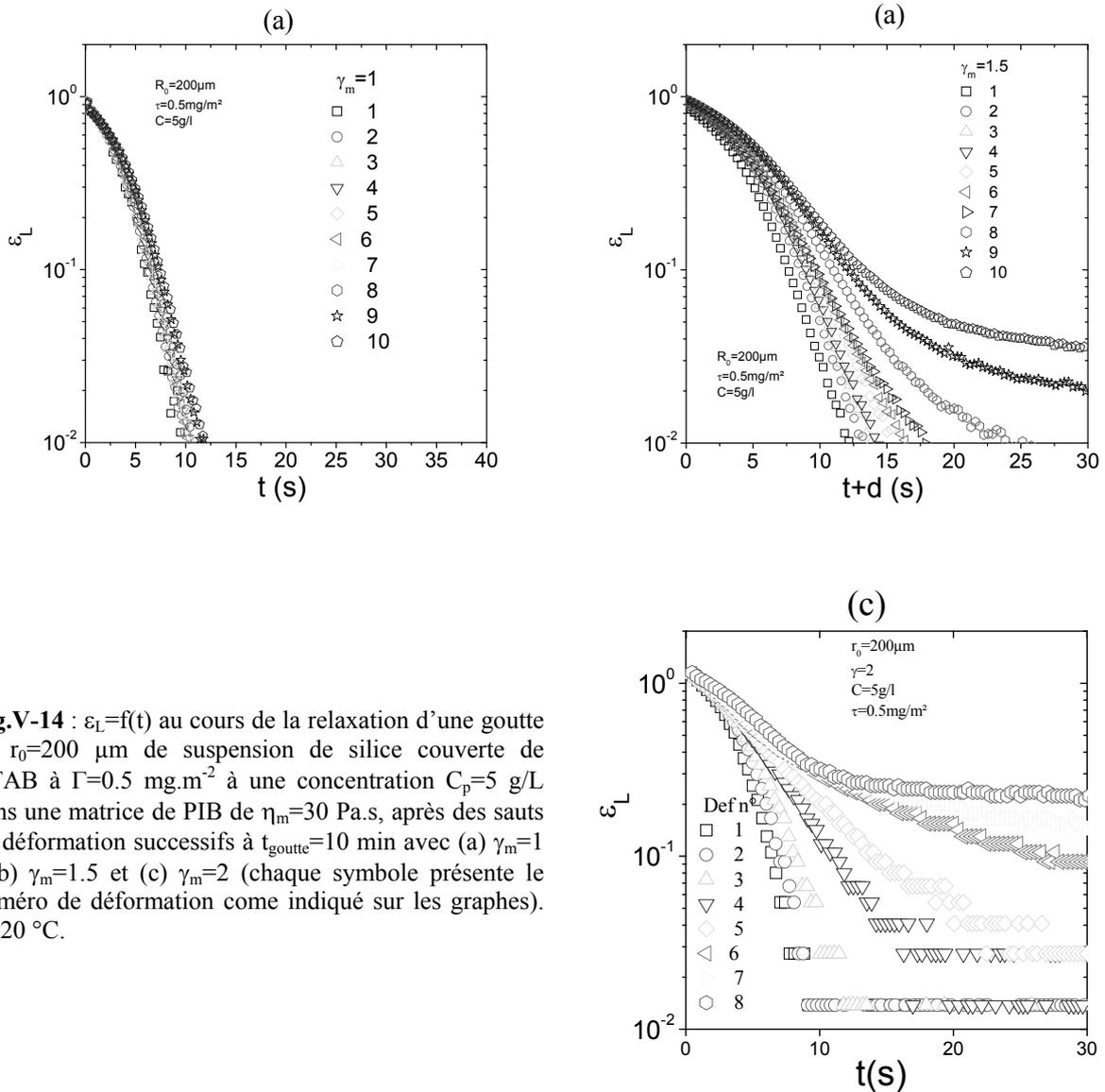
Au cours de la déformation et de la relaxation de la goutte, nous sommes conscients de l'influence de l'âge de la goutte qui augmente inévitablement d'une déformation à une autre, même si ces déformations sont appliquées successivement. Dans la suite nous allons donc essayer de décortiquer l'influence de ces deux paramètres sur l'effet de mémoire de la goutte.

### ***1.6. Influence de la déformation***

La relaxation de la goutte est analysée pour trois histoires de déformations différentes (**Fig.V-14**). L'âge de la goutte au cours de ces trois histoires ne dépassent pas 30 min. La **Fig.V-14(c)** présente  $\varepsilon_L$  en fonction du temps pour une série de déformations d'amplitude constante  $\gamma_m=2$  appliquées sur une goutte de silice modifiée par adsorption du CTAB à sa surface à un taux de couverture  $\Gamma=0.5\text{mg.m}^{-2}$ . La goutte est injectée dans une matrice de PIB. On remarque que la relaxation de la goutte ralentit d'avantage après chaque déformation et au bout de 7 déformations successives, on note l'arrêt de la relaxation avant que la goutte déformée ne rejoigne sa forme sphérique d'équilibre. Il semble que l'âge de la goutte a un effet sur la relaxation de la goutte. Une question se pose alors : est ce qu'il y a un effet synergique ou couplé entre l'amplitude du saut de déformation et l'âge de la goutte ou non?

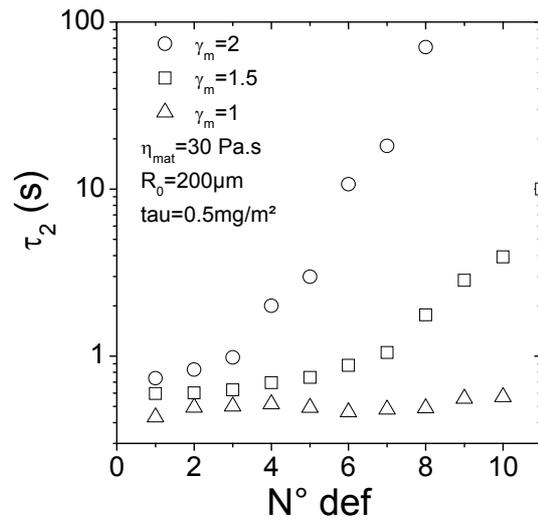
Pour répondre à cette question, une goutte similaire à la première a été déformée successivement cette fois-ci à une déformation d'amplitude  $\gamma_m=1.5$ . On remarque sur la **Fig.V-14(b)**, que d'une déformation à l'autre, les courbes de relaxation ( $\varepsilon_L=f(t)$ ) varient moins vite que pour le cas d'une déformation macroscopique à  $\gamma_m=2$ . De plus, pour  $\gamma_m=1.5$  on doit appliquer plus de déformations que  $\gamma_m=2$  pour observer un blocage de la relaxation de la goutte (dix déformations requises). Il est clair que la déformation influe sur la relaxation de la goutte et module l'effet mémoire reporté auparavant : la relaxation de la goutte dépend donc de son âge et de l'amplitude de la déformation. Pour le cas de faibles déformations

successives ( $\gamma_m=1$ ), on observe que la relaxation ne varie pratiquement pas d'une déformation à une autre et on n'observe pas de blocage de la relaxation durant les dix déformations appliquées.



**Fig.V-14** :  $\varepsilon_L=f(t)$  au cours de la relaxation d'une goutte de  $r_0=200 \mu\text{m}$  de suspension de silice couverte de CTAB à  $\Gamma=0.5 \text{ mg.m}^{-2}$  à une concentration  $C_p=5 \text{ g/L}$  dans une matrice de PIB de  $\eta_m=30 \text{ Pa.s}$ , après des sauts de déformation successifs à  $t_{\text{goutte}}=10 \text{ min}$  avec (a)  $\gamma_m=1$ , (b)  $\gamma_m=1.5$  et (c)  $\gamma_m=2$  (chaque symbole présente le numéro de déformation come indiqué sur les graphes).  $T=20 \text{ }^\circ\text{C}$ .

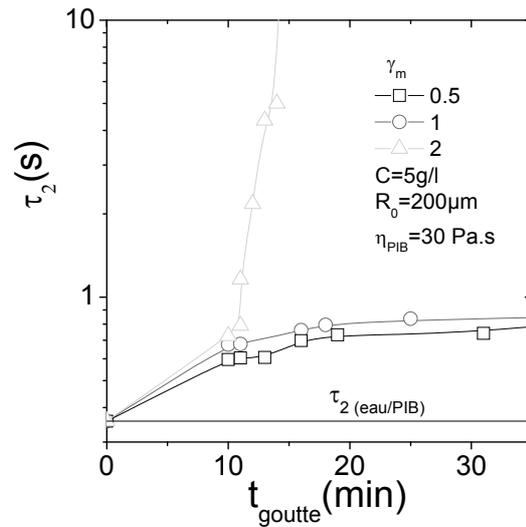
L'évolution de  $\tau_2$  de ces trois gouttes est représentée en **Fig.V-15(c)** en fonction du nombre de déformations appliquées qui représentent l'histoire de déformation de la goutte. Il ressort clairement de ces résultats que plus l'amplitude de la déformation est élevée, plus l'évolution de la relaxation est importante d'une déformation à une autre et plus tôt le blocage de la relaxation intervient.



**Fig.V-15** : Évolution du temps de relaxation terminale  $\tau_2$  avec le nombre de déformations successives de  $\gamma_m$ .  $\tau_2$  est calculé à partir des pentes des courbes de la **Fig.V-11** selon l'Eq.I-25.

### 1.7. L'effet du temps

L'effet du temps est analysé en déformant des gouttes de silice modifiées par le CTAB à  $0.5\text{mg.m}^{-2}$  ( $C_p=5\text{g.L}^{-1}$ ) à des âges de goutte croissants en espaçant l'application des déformations successives. En clair, entre deux déformations successives, nous allons observer un temps de repos d'environ dix minutes. Si la déformation est faible, l'effet de l'écoulement hydrodynamique sur la relaxation de la goutte sera moindre. Au contraire, si la déformation est forte, nous allons plutôt favoriser l'effet de l'âge de la goutte i.e. de l'évolution de l'interface due à l'autodiffusion des particules et leur interaction avec l'interface. Pour chaque goutte, on utilise une déformation d'amplitude constante ( $\gamma_m=0.5, 1$  et  $2$ ). La fin de l'expérience est conditionnée par le blocage de la relaxation ou bien par la sédimentation de la goutte. Dans ce dernier cas, si la distance du plateau inférieur devient plus faible que  $5R_0$ , les effets de bords ne seront plus négligeables et l'expérience sera arrêtée. La courbe  $\varepsilon_L=f(t)$  est analysée pour chaque goutte et à chaque âge. Dans la **Fig.V-16** on trace l'évolution du temps de relaxation terminale  $\tau_2$  en fonction de l'âge de la goutte pour chacune des trois gouttes.



**Fig.V-16 :**  $\tau_2=f(t_{goutte})$  d'une goutte de  $r_0=200 \mu\text{m}$  de suspension de silice couverte de CTAB à  $\Gamma=0.5 \text{ mg.m}^{-2}$  à une concentration  $C_p=5 \text{ g/L}$  dans une matrice de PIB de  $\eta_m=30 \text{ Pa.s}$ , après des sauts de déformations d'amplitudes  $\gamma_m$  espacés d'un temps de repos  $\Delta t_{goutte} \approx 10 \text{ min}$ , (carrés)  $\gamma_m=0.5$ , (cercles)  $\gamma_m=1$  et (triangles)  $\gamma_m=2$ .  $T=20 \text{ }^\circ\text{C}$ .

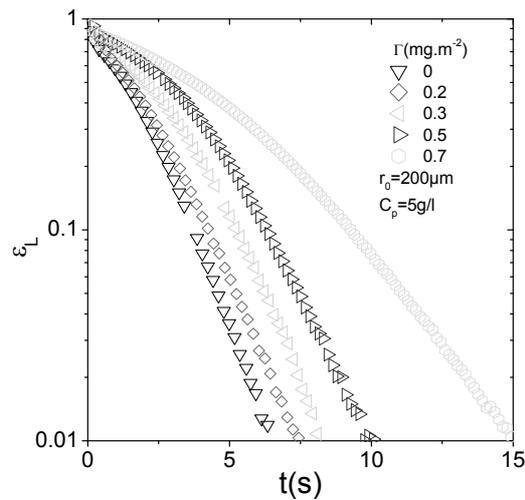
Le temps de relaxation terminale augmente avec l'âge de la goutte même pour de faibles déformations. Plus la déformation est élevée, plus les temps de relaxation sont grands. Cependant pour des déformations relativement faibles ( $\gamma_m=0.5$  et 1), l'évolution de  $\tau_2$  est très lente. On observe une légère augmentation dans les premières 20 minutes suivie d'un plateau valant 0.8 s pour  $\gamma_m=0.5$  et 0.9 s pour  $\gamma_m=1$  (observé même après 100 min). Pour les fortes déformations ( $\gamma_m=2$  ou plus), le temps de relaxation diverge au bout de 15 minutes vers des valeurs 100 fois plus élevées que celles observées aux faibles déformations. Ceci est inévitable puisque comme nous l'avons déjà mentionné, pour négliger l'effet de la déformation il faut travailler à des  $\gamma_m$  relativement faibles.

## 1.8. Effet de l'état de surface des particules

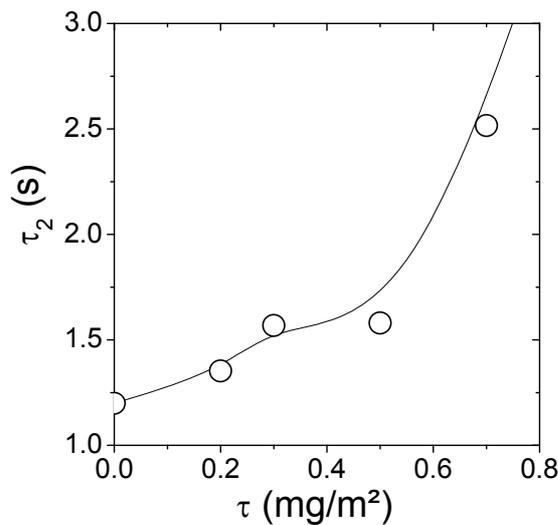
### 1.8.1. Effet du taux de couverture de la silice

L'effet de la densité du taux de greffage  $\Gamma$  (densité de chaînes hydrophobes sur la surface des particules de silice) sur la relaxation des gouttes est étudié dans une gamme allant de 0 à 1  $\text{mg.m}^{-2}$ . Dans cette gamme de taux de couverture, les particules de silice restent affamées et donc pas complètement couvertes. Dans ces conditions, on peut considérer qu'il n'y a pas de résidu de tensioactif dans l'eau, ce qui peut affecter l'interface eau/huile et

polluer la contribution des particules modifiées au comportement de la goutte sous déformation. La **Fig.V-17** représente  $\varepsilon_L=f(t)$  pour des gouttes de silices à des taux de couverture en CTAB allant de 0 à  $0.7 \text{ mg.m}^{-2}$  et pour une concentration en particules de silice égale à  $5 \text{ g.L}^{-1}$ . Ces gouttes sont déformées à  $\gamma=1$  après un âge de 10 min (juste après l'injection dans la matrice). Nous avons choisi un âge constant pour toutes les gouttes, et l'âge le plus faible pour éviter de cumuler l'effet de la déformation et de l'âge de la goutte.

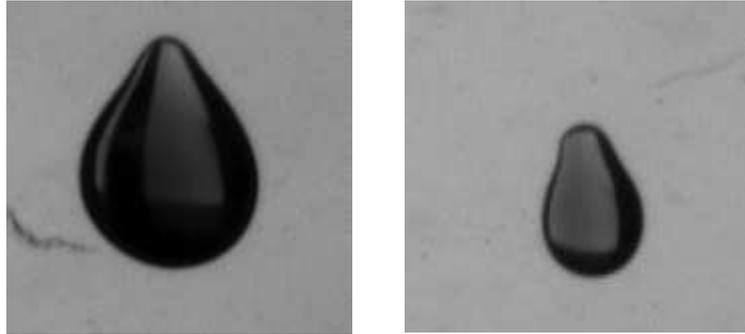


**Fig.V-17** :  $\varepsilon_L=f(t)$  au cours de la relaxation d'une goutte de  $r_0=200 \text{ }\mu\text{m}$  de suspension de silice couverte de CTAB à différents taux de couverture  $\Gamma$  (comme expliqué dans le graphe).  $C_p=5 \text{ g/L}$ . La matrice est le PIB de  $\eta_m=30 \text{ Pa.s}$ . Le saut de déformation est effectué à  $t_{\text{goutte}}=10 \text{ min}$  avec  $\gamma_m=1$ .



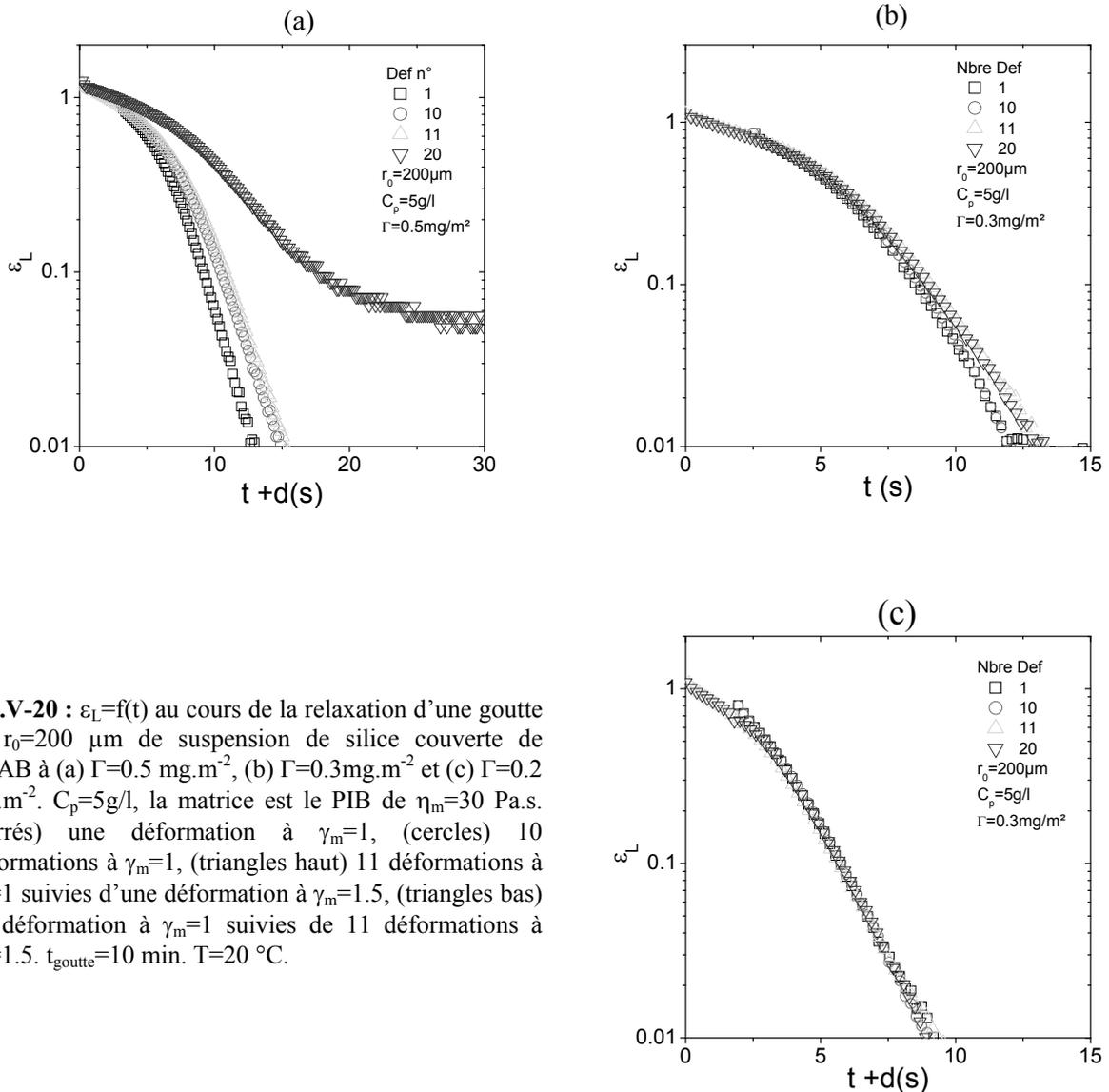
**Fig.V-18** :  $\tau_2=f(\Gamma)$ ,  $\tau_2$  est calculé à partir des pentes des courbes de la **Fig.V-17** selon l'Eq.I- 25.

On remarque que les particules, même faiblement modifiées ( $\tau$  de 0.2, 0.3 et 0.5  $\text{mg.m}^{-2}$ ), relaxent plus lentement que les particules de silice nues. Plus intéressant encore, le temps de relaxation augmente avec  $\Gamma$ . Pour  $\Gamma=0.7 \text{ mg.m}^{-2}$  on remarque un ralentissement considérable de la relaxation : il est plus que doublé. Pour les taux de couverture supérieurs à  $0.7 \text{ mg.m}^{-2}$ , la goutte se bloque dans une forme anisotrope dès son injection, comme le montre la **Fig.V-19**.



**Fig.V-19** : Goutte de suspension de silice couverte avec du CTAB à  $\Gamma > 0.7 \text{ mg.m}^{-2}$ . La goutte bloque instantanément dès l'injection dans une matrice de PIB de  $\eta_m=30 \text{ Pa.s}$ . (à gauche)  $\Gamma = 1 \text{ mg/m}^{-2}$ . (à droite)  $\Gamma = 0.8 \text{ mg/m}^{-2}$ .

Pour observer l'effet de l'histoire des déformations sur l'évolution de la relaxation pour les taux de couverture 0.5, 0.3 et 0.2  $\text{mg.m}^{-2}$ , on trace  $\varepsilon_L=f(t)$  (**Fig.V-20**) de la goutte avant (carrés) et après (cercles) dix déformations à  $\gamma=1$  suivies de 10 déformations à  $\gamma=1.5$  (triangles). On remarque que pour  $\Gamma=0.2 \text{ mg.m}^{-2}$  et  $0.3 \text{ mg.m}^{-2}$ , la goutte relaxe légèrement moins vite que pour des particules nues. Cependant, la cinétique de relaxation ne varie pas d'une déformation à une autre (**Fig.V-20(b)** et **(c)**). Pour  $\tau=0.5 \text{ mg.m}^{-2}$  on observe une évolution continue de la relaxation qui ralentit progressivement pour des sauts de déformation successifs. Après quelques déformations de  $\gamma=1.5$  la relaxation se bloque avant que la goutte ne redevienne sphérique.



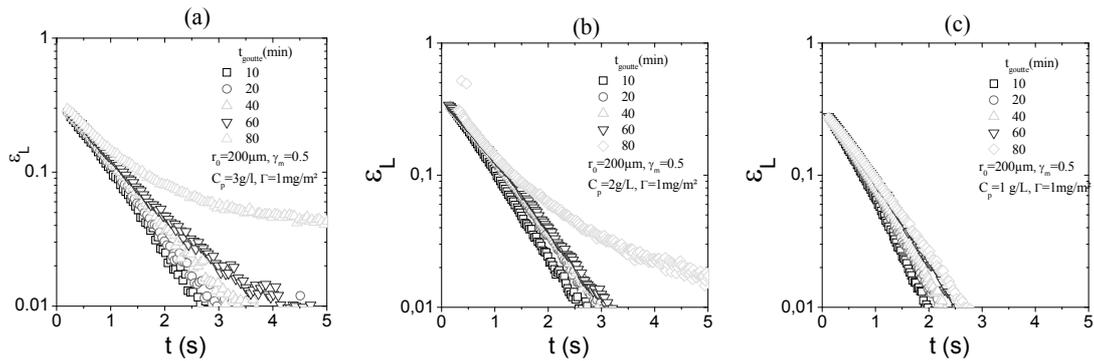
**Fig.V-20** :  $\varepsilon_L=f(t)$  au cours de la relaxation d'une goutte de  $r_0=200 \mu\text{m}$  de suspension de silice couverte de CTAB à (a)  $\Gamma=0.5 \text{ mg.m}^{-2}$ , (b)  $\Gamma=0.3 \text{ mg.m}^{-2}$  et (c)  $\Gamma=0.2 \text{ mg.m}^{-2}$ .  $C_p=5 \text{ g/l}$ , la matrice est le PIB de  $\eta_m=30 \text{ Pa.s}$ . (carrés) une déformation à  $\gamma_m=1$ , (cercles) 10 déformations à  $\gamma_m=1$ , (triangles haut) 11 déformations à  $\gamma_m=1$  suivies d'une déformation à  $\gamma_m=1.5$ , (triangles bas) 11 déformation à  $\gamma_m=1$  suivies de 11 déformations à  $\gamma_m=1.5$ .  $t_{\text{goutte}}=10 \text{ min}$ .  $T=20 \text{ }^\circ\text{C}$ .

### 1.8.2. Effet de la concentration de la goutte en particules

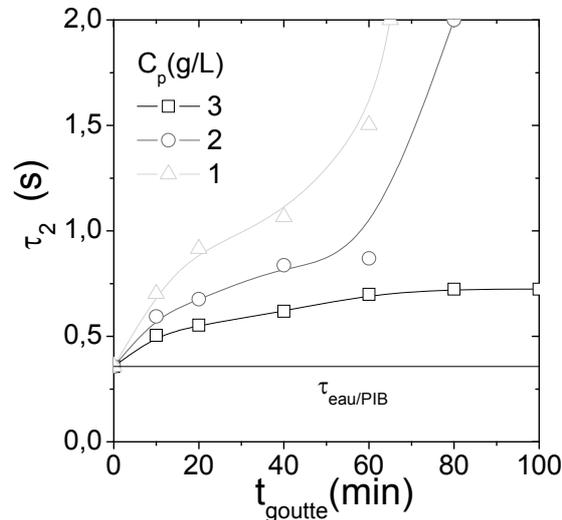
L'évolution, due à l'âge de la goutte, de la relaxation de gouttes de suspensions de silice couvertes de CTAB à  $\Gamma=1 \text{ mg.m}^{-2}$  est représentée dans la **Fig.V-21** pour trois concentrations en particule. Les gouttes ont été soumises à des sauts de déformation  $\gamma_m$  successifs de 0.5. Entre deux sauts de  $\gamma_m$  successifs, un repos de 10 minutes au minimum est respecté pour découpler l'effet de l'âge de la goutte de celui de l'hydrodynamique apportée par l'écoulement. Les concentrations choisies sont inférieures à  $5 \text{ g.L}^{-1}$  puisqu'à cette concentration la goutte bloque instantanément à l'injection pour un  $\tau=1 \text{ mg.m}^{-2}$ . À ce taux de

couverture, les particules s'adsorbent facilement sur l'interface même en l'absence de déformation.

On remarque que pour les trois concentrations en particule, plus l'âge de la goutte augmente, plus sa relaxation devient lente. Après 80 minutes d'immersion dans la matrice de PIB, la goutte la plus concentrée en particules se déforme mais sa relaxation s'arrête avant d'atteindre la forme sphérique ( $\varepsilon_L^\infty = 0.03$ ). La goutte reste indéfiniment allongée.



**Fig.V-21** :  $\varepsilon_L=f(t)$  au cours de la relaxation d'une goutte de  $r_0=200 \mu\text{m}$  de suspension de silice couverte de CTAB à  $\Gamma=1 \text{ mg.m}^{-2}$  dans une matrice de PIB de  $\eta_m=30 \text{ Pa.s}$  après un saut de  $\gamma_m=1$ , les courbes correspondent à différents  $t_{\text{goutte}}$  comme indiqué dans le graphe. Trois différentes concentrations des particules sont présentées. (a)  $C_p=3 \text{ g/L}$ , (b)  $C_p=2 \text{ g/L}$  et (c)  $C_p=1 \text{ g/L}$ .  $T=20 \text{ }^\circ\text{C}$ .



**Fig.V-22** : Évolution du temps de relaxation en fonction de l'âge de la goutte pour les différentes concentrations :  $\tau_2=f(t_{\text{goutte}})$  calculé à partir des courbes de la **Fig.V-21** pour chaque concentration de particules. Calcul suivant l'Eq.I- 25.

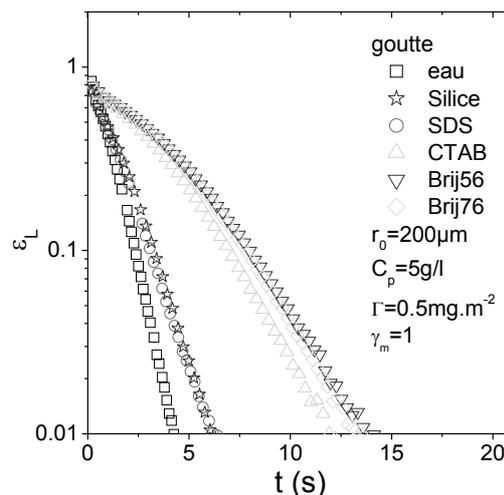
L'évolution des temps de relaxation terminaux de la goutte pour les trois concentrations (Fig.V-22) montre que la relaxation évolue plus vite quand la concentration en

particules augmente dans la suspension de départ. Les temps de relaxation divergent à un âge différent pour chaque concentration. Plus la concentration est élevée, plus le blocage de la relaxation intervient rapidement (40min pour  $C_p=3g.L^{-1}$ , 60min pour  $C_p=2g.L^{-1}$  et pas de blocage pour  $C_p=1g.L^{-1}$ ).

### 1.8.3. Effet de la chimie de la molécule de tensioactif

La couverture de la surface hydrophile de silice a été effectuée par sept tensioactifs de chimies différentes. Les propriétés de ces tensioactifs sont répertoriées dans le **Tab.II- 2**.

Des gouttes de suspensions de silice modifiées sont soumises à un saut de déformation de  $\gamma=1$  après 10 min de leur injection dans une matrice de PDMS de 100 Pa.s.. Différents tensioactifs ont été utilisés et le taux de couverture théorique visé était de  $0.5 mg.m^{-2}$ . La **Fig.V-23** illustre la relaxation de gouttes chargées de particules modifiées ainsi qu'une goutte d'eau pure. On remarque que la goutte de silice avec le SDS relaxe exactement comme la goutte de silice nue, contrairement aux gouttes chargées de particules de silice modifiées par le CTAB, Brij56 et Brij76, qui relaxent deux fois plus lentement que la silice nue. La relaxation de la goutte chargée de particules de silice modifiées par les deux copolymères est entre autre plus lente que celle modifiée par le CTAB.



**Fig.V-23** :  $\varepsilon_L=f(t)$  au cours de la relaxation de gouttes de  $r_0=200 \mu m$  de suspension de silice de  $C_p=5 g/L$  couverte à  $\Gamma=0.5 mg.m^{-2}$  avec différentes molécules : (cercles) SDS, (triangles haut) CTAB, (triangles bas) Brij56 et (losanges) Brij76, comparé à une goutte (carrés) d'eau et (étoiles) de silice non modifiée. La matrice est le PIB de  $\eta_m=30 Pa.s$ ,  $\gamma_m=1$ , les courbes correspondent à  $t_{goutte}=10 min$ .  $T=20 ^\circ C$ .

### ***1.8.4. Effet de la longueur de la chaîne alkyle***

Plusieurs suspensions de particules de silice à une concentration de  $5\text{g.L}^{-1}$  ont été modifiées en couvrant les surfaces des particules par des tensioactifs cationiques dont la taille de la chaîne alkyle va de 10 jusqu'à 16 carbones. Le taux de couverture de ces suspensions modifiées est réalisé entre 0 et  $1\text{mg/m}^2$ .

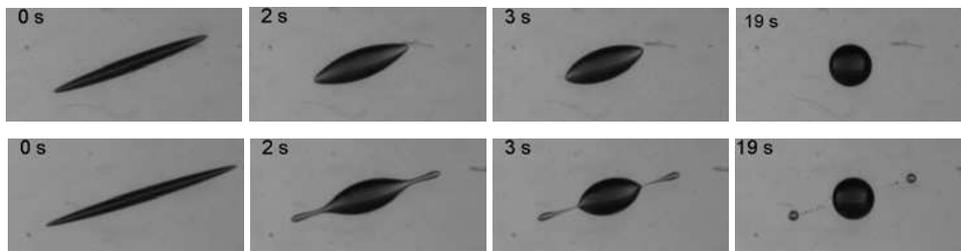
Les gouttes de chaque suspension sont injectées puis soumises à des sauts de déformations croissantes de  $\gamma_m=0$  jusqu'à une  $\gamma_m^c$  critique provoquant la rupture ou le blocage de la goutte. Trois cas ont été observés au delà de  $\gamma_m^c$  :

- ☑ 1<sup>er</sup> cas : Rupture de la goutte « R ». La goutte se coupe sous forme d'une grande goutte centrale entourée par deux gouttes satellites ou plus puis toutes les gouttes relaxent vers la forme sphérique d'équilibre. Cette coupure avec des gouttes satellites appelée aussi tip-streaming a été observée surtout pour des gouttes contenant des tensioactif et il n'est possible que pour le cas de faible rapport de viscosité  $K>0.2$  et des faibles densités de tensioactif. Cet effet est expliqué [12, 13] par l'augmentation de la mobilité de l'interface avec la diminution de  $K$ , ce qui facilite le transport des tensioactifs vers les pointes de la gouttes ou la concentration en tensioactif devient très importante contre un appauvrissement de la région centrale de la goutte. Le même raisonnement peut donc s'appliquer sur les particules adsorbées à l'interface.
- ☑ 2<sup>ème</sup> cas : Rupture puis blocage de la goutte « R ». La goutte se coupe comme décrit dans le 1<sup>er</sup> cas avec un blocage après la coupure au niveau des petites gouttes satellites. Comme expliqué avant, les gouttes satellites ont des densités de particules plus élevées que la goutte « mère » ce qui rend leur blocage plus probable que cette dernière.
- ☑ 3<sup>ème</sup> cas : Blocage au cours de la relaxation « B ». La goutte relaxe mais au-delà d'une déformation macroscopique  $\gamma_m$  donnée elle se bloque avec une déformation permanente en gardant une forme anisotrope.
- ☑ 4<sup>ème</sup> cas : Blocage instantané « B ». Dès son injection dans la matrice, la goutte adopte une forme anisotrope et ne peut retrouver une forme sphérique.

La **Fig.V-27** représente un « diagramme d'état » de la déformation de la goutte à deux variables : la taille de la chaîne alkyle représentée en nombre d'atome de carbone et le taux de

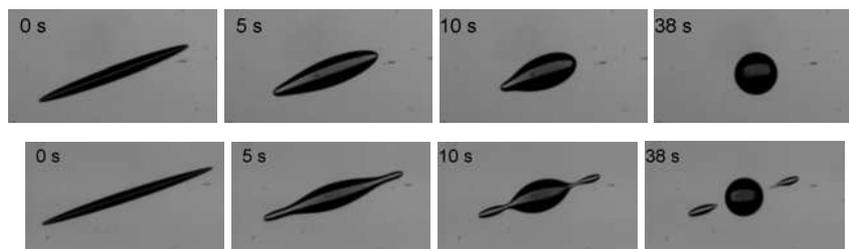
couverture  $\Gamma$  utilisé pour couvrir les particules avec cette chaîne. Chaque point  $(x,y)$  sur le diagramme représente l'état finale d'une goutte de suspension de silice couverte avec une chaîne alkyle de  $y$  atomes carbones à un  $\Gamma=x$  ( $\text{mg.m}^{-2}$ ) après des cycles de déformations/relaxations de  $\gamma_m$  croissante. L'état de la goutte dans le diagramme sera donc l'un des cas décrits précédemment.

On remarque que, pour des faibles  $\gamma_m$ , la goutte de suspension de silice avec des petites chaînes alkyles relaxe toujours vers sa forme sphérique, puis à une  $\gamma_m^c$  critique se coupe avec des petites gouttelette satellites qui se détachent (tip streaming) à partir des bouts de la goutte déformée (voir **Fig.V-24**).



**Fig.V-24** : Images d'une goutte de  $r_0=200 \mu\text{m}$  de suspension de silice de  $C_p=5 \text{ g/L}$  couverte avec du DTAB (13C) à  $\Gamma=0.5 \text{ mg.m}^{-2}$  dans du PIB de  $\eta_m=30 \text{ Pa.s}$  en cours de sa relaxation après un saut de déformation de (en haut)  $\gamma_m=2.5$  « relaxation », (en bas)  $\gamma_m^c=3$  « coupure ».  $t_{\text{goutte}}=10 \text{ min}$ .  $T=20 \text{ }^\circ\text{C}$ .

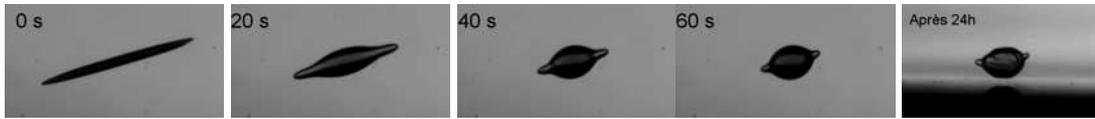
Quand on augmente le taux de couverture de ces petites molécules sur la silice, on a observé que la rupture de la goutte est suivie de la relaxation de la goutte « mère » et d'un blocage de la relaxation des gouttes satellites (voir **Fig.V-25**).



**Fig.V-25** : Images d'une goutte de  $r_0=200 \mu\text{m}$  de suspension de silice de  $C_p=5 \text{ g/L}$  couverte avec du DDTAB (15C) à  $\Gamma=0.7 \text{ mg.m}^{-2}$  dans du PDMS de  $\eta_m=100 \text{ Pa.s}$  en cours de sa relaxation après un saut de déformation de (en haut)  $\gamma_m=2.5$  « relaxation », (en bas)  $\gamma_m^c=3$  « coupure ».  $t_{\text{goutte}}=10 \text{ min}$ .  $T=20 \text{ }^\circ\text{C}$ .

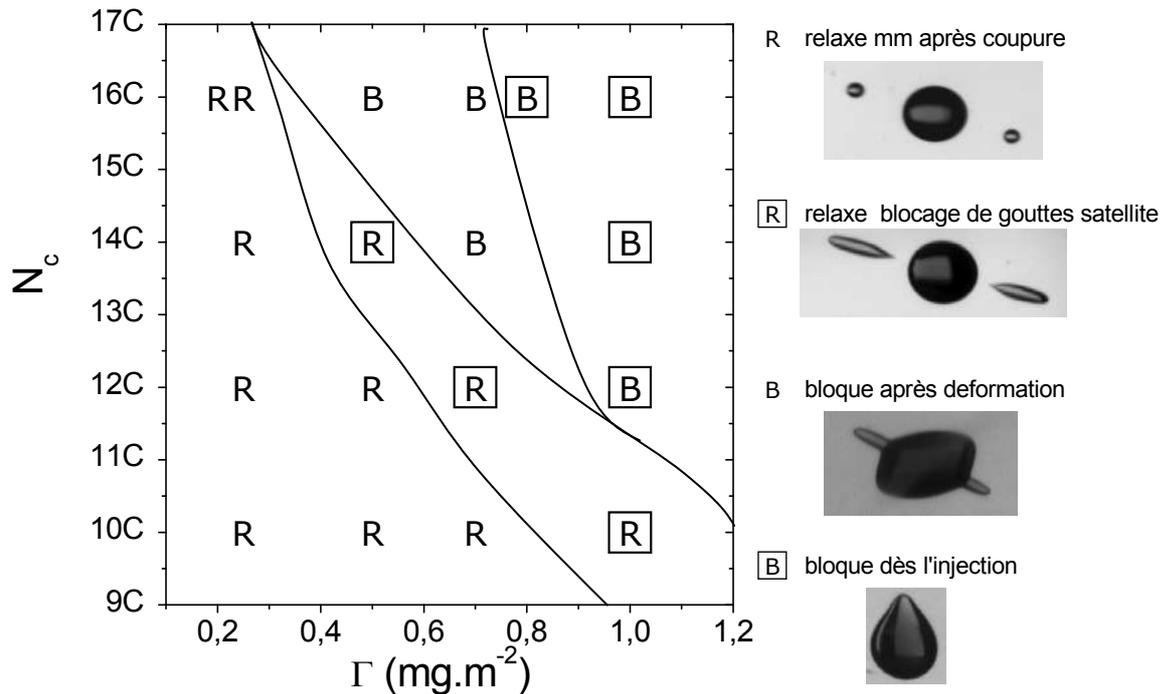
Ceci n'est pas le cas pour les grandes chaînes alkyles (16C) pour lesquelles on observe une relaxation pour des très faibles  $\Gamma$ . Si on augmente  $\Gamma$ , on n'observe jamais une rupture

avec blocage des gouttes satellites mais plutôt c'est la goutte toute entière se bloquant au cours de la relaxation avec une forme allongée permanente (voir **Fig.V-26**).



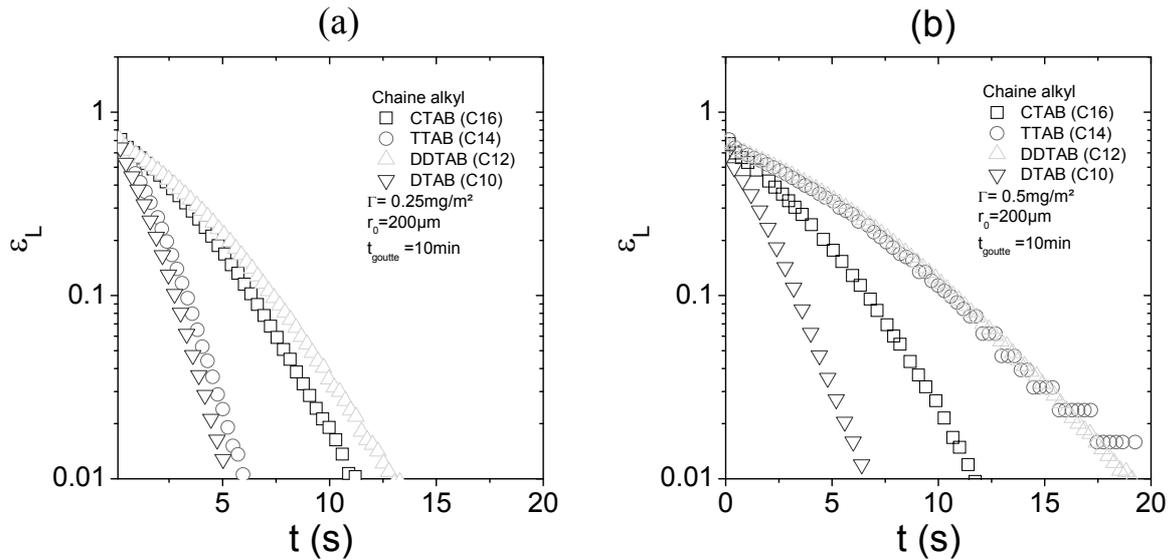
**Fig.V-26** : Blocage d'une goutte de  $r_0=200 \mu\text{m}$  de suspension de silice de  $C_p=5 \text{ g/L}$  couverte avec du TTAB (17C) à  $\Gamma=0.7 \text{ mg.m}^{-2}$  dans du PDMS de  $\eta_m=100 \text{ Pa.s}$  en cours de relaxation après un saut de déformation de  $\gamma_m^c=2.5$  à  $t_{\text{goutte}}=10 \text{ min}$ .  $T=20 \text{ }^\circ\text{C}$ .

Des taux de couvertures trop élevés permettent d'avoir des gouttes qui ne présentent aucune relaxation, même au cours de leur mise en place dans la matrice. La goutte donc prend automatiquement la forme imposée par la déformation (voir la photo sur la **Fig.V-27**). Ceci dit, pour des chaînes alkyles de longueurs intermédiaires (12C et 14C), on peut observer les différents cas de relaxation en jouant sur le taux de couverture. Ceci peut être très intéressant d'un point de vue applicatif.



**Fig.V-27** : Diagramme d'état de gouttes de suspensions de particules de silice couvertes par des chaînes alkyles.

La **Fig.V-28** représente l'effet de la longueur de la chaîne alkyle sur la relaxation d'une goutte de silice couverte à deux taux :  $\Gamma=0.25 \text{ mg.m}^{-2}$  et  $0.5 \text{ mg.m}^{-2}$ . L'amplitude du saut de déformation a été fixée à  $\gamma_m=1$ . L'âge de goutte a été fixé à 10 min. Malheureusement, la **Fig.V-27** ne permet pas de dégager des tendances « logiques » sur l'évolution des relaxations avec la longueur de la chaîne alkyle. Nous n'avons pas d'explication pour l'instant.



**Fig.V-28** :  $\varepsilon_L=f(t)$  au cours de la relaxation de gouttes de  $r_0=200 \mu\text{m}$  de suspension de silice de  $C_p=5 \text{ g/L}$  couverte avec différents tensioactifs : (carrés) CTAB, (cercles) TTAB, (triangles hauts) DDTAB, (triangles bas) DTAB, pour deux taux de couverture (a)  $\Gamma=0.25 \text{ mg.m}^{-2}$  et (b)  $\Gamma=0.5 \text{ mg.m}^{-2}$ . La matrice est le PIB de  $\eta_m=30 \text{ Pa.s}$ ,  $\gamma_m=1$ , les courbes correspondent à  $t_{\text{goutte}}=10 \text{ min}$ ,  $T=20 \text{ }^\circ\text{C}$ .

## Discussions

La relaxation d'une goutte d'eau cisailée dans une matrice d'huile newtonienne semble suivre un processus universel comme il a été décrit dans la littérature pour une goutte newtonienne quand l'interface est exempte de tensioactifs ou particules solides même à des larges déformations [7, 10, 14]. Indépendamment de sa taille, des rapports de viscosité  $K$  et de l'amplitude de la déformation macroscopique initiale  $\gamma_m$ , la goutte suit deux processus de relaxation caractéristiques associés à deux morphologies distinctes. Aux fortes déformations, la goutte prend une forme fibrillaire et la déformation apparente de Henky  $\varepsilon_L$  de son grand axe décroît linéairement avec le temps avec un temps caractéristique  $\tau_2$ . Aux faibles déformations, la goutte adopte plutôt une forme ellipsoïdale et  $\varepsilon_L$  décroît exponentiellement avec le temps

avec un temps caractéristique  $\tau_2$ . Pour des systèmes PIB/PDMS, il a été reporté que  $\tau_1=4,4\tau_2$  pour tout  $\gamma_m$  et K [7, 9]. Pour le cas présent d'une goutte d'eau dans une matrice de PIB, le rapport entre  $\tau_1$  et  $\tau_2$  est plutôt de 4,22. Ce comportement est la signature d'un système goutte/eau purement newtonien avec une interface liquide pure (sans additifs). À partir des **Fig.V-2** et **Fig.V-3** on déduit qu'une goutte d'eau dans une matrice de PIB suit ces prédictions. Précédemment, Bécu et al. [11] ont reporté un rapport de 0.96 pour une goutte d'eau dans une matrice de PDMS.

Il est connu que  $\tau_2$  est lié à K et à la tension interfaciale entre les deux liquides [15]. L'expression prédite par Oldroyd (Eq.I-24) a largement été validée dans la littérature. Dans le cas présent, la tension interfaciale déduite de la relaxation de la goutte d'eau dans la matrice de PIB est de  $19 \text{ mN.m}^{-1}$ .

Comme le moteur principal dans la relaxation d'une goutte déformée est sa tension interfaciale, la moindre présence d'agent de surface, comme des tensioactifs ou des particules solides, modifiera son comportement. L'ajout de particules solides qui s'adsorberaient à l'interface huile/eau peut être particulièrement original et spectaculaire. En effet, les particules solides qui rentrent dans la spécificité des émulsions de Pickering leur confèrent une stabilité accrue. La coalescence se trouve inhibée et plusieurs auteurs ont rapporté le concept de coalescence limitée sur plusieurs systèmes [16-18]. Le mécanisme essentiel de ce phénomène réside dans le piégeage des particules à l'interface. En fait, si les particules répondent à des conditions de mouillage adéquates, en diffusant, elles peuvent s'adsorber et pénétrer dans l'interface irréversiblement en formant un angle de contact qui dépendra de la physico-chimie des deux phases et de la surface des particules. Une fois mouillée par les deux liquides, l'énergie d'adhésion de la particule peut devenir très élevée devant  $kT$  (entropie de mouvement) et la particule reste piégée dans l'interface [19]. Pour les particules de silice TM-50, l'énergie de détachement selon l'Eq.I-12 peut atteindre  $6215.kT$  (dans le cas d'angle de contact avec l'interface égale à  $90^\circ$ ) : l'adsorption de ces particules sur l'interface huile/eau peut être considérée irréversible.

Par ailleurs, certains auteurs ont reporté un effet relativement spectaculaire lorsque les particules sont densément présentes à l'interface. Elles peuvent en effet conduire au coincement de gouttes dans des formes anisotropes [16]. Dans ces cas particuliers, lors de la déformation de la goutte, la surface adopte des courbures différentes. La présence des

particules amène donc des modules de compression [20] qui, vraisemblablement, deviennent plus importants que la tension interfaciale. La conséquence est que les gouttes se figent dans des formes non-sphériques dès que les forces capillaires n'arrivent plus à vaincre la compressibilité de l'interface jonchée de particules solides solidement ancrées.

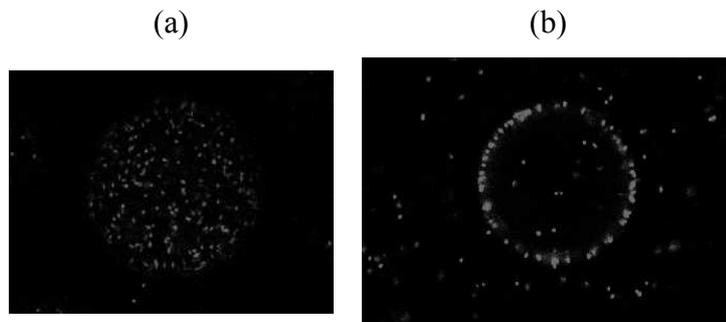
Cet état de coincement n'est pas systématique, il répond à une dynamique intimement liée à celle des particules à l'approche de l'interface. En particulier, pour la première fois, Bécu et al. [11] ont mis en évidence un effet mémoire induit par l'amplitude de la déformation initiale de la goutte, lors de présence de particules solides dans celle-ci, sur sa cinétique de relaxation qui ralentit au fur et à mesure que l'amplitude de la déformation augmente. Cet effet peut se comprendre par l'adsorption de particules nouvelles à une interface fraîchement générée par la déformation. Vu que cette adsorption est irréversible, l'interface cumule des particules nouvellement adsorbées à chaque déformation. Ceci se traduit par une augmentation du temps de relaxation terminale  $\tau_2$  avec  $\gamma_m$ .

$\tau_2$  est une fonction complexe qui dépend de l'âge de l'interface (goutte), de l'amplitude de la déformation  $\gamma_m$  et de la physico-chimie du système. Aux faibles déformations et aux premiers moments de l'âge de la goutte,  $\tau_2$  augmente linéairement avec  $\gamma_m$  comme il a été reporté pour une goutte d'une suspension de latex de PS dans une matrice liquide de PDMS [11]. En revanche, dès que l'amplitude de la déformation macroscopique  $\gamma_m$  ou l'âge de la goutte augmentent,  $\tau_2$  peut diverger rapidement jusqu'au coincement de la goutte dans une forme non sphérique comme le montrent les résultats des suspensions de particules de silice TM-50.

Toutefois, l'adsorption à l'interface n'est pas instantanée. Il existe une probabilité d'adsorption ou barrière d'énergie, qui dépend des propriétés des particules et des deux phases liquides, qui conditionne la cinétique d'adsorption des particules à l'interface. Généralement, rares sont les particules qui vont à l'interface spontanément [21]. La silice sphérique nue (Nissan), utilisée dans ce travail, a une surface hautement hydrophile, ce qui constitue une barrière très élevée à son adsorption à l'interface eau/huile. D'après la rétraction d'une goutte d'une suspension de ces particules, il semble que les particules nues de silice ne vont pas spontanément à l'interface. En effet, la relaxation de la goutte contenant des particules de cette silice est très rapide et quasi-semblable à une goutte d'eau sans particules. Il semble que ni la diffusion rapide des particules dans l'eau ( $D=3.5 \times 10^{-12}$  m<sup>2</sup>/s), ni la création

d'aire interfaciale nouvelle par déformation, ni les écoulements créés à l'intérieur de la goutte par sa déformation ne permettront de coller les particules à l'interface eau/huile. Vraisemblablement, la barrière à l'adsorption pour ce type de particules est trop élevée. Il faudra sans doute appliquer des écoulements plus violents pour les mettre éventuellement à l'interface comme l'utilisation d'ultrasons par exemple [22].

La modification de la surface de silice joue un rôle très important dans la diminution de la barrière d'énergie nécessaire à l'adsorption des particules à l'interface. Pour ce faire, l'idée serait de modifier la physico-chimie de la surface des particules et de moduler ainsi l'affinité des particules avec la phase huile. Dans ce travail, nous avons opté pour l'adsorption de tensioactifs cationiques de têtes hydrophiles identiques mais présentant des longueurs de chaînes alkyles variables allant de C10 à C16. L'adsorption est obtenue par liaisons électrostatiques entre la tête cationique et les groupements silanols libres de la surface de silice. Selon le taux de couverture des particules et selon la longueur de la chaîne alkyle du tensioactif, on peut s'attendre à ce que les particules solides aient plus au moins d'affinité avec l'huile. En fait, les chaînes alkyles présentes à la surface des particules de silice changeront son hydrophobicité et permettront son adsorption à l'interface. On s'attend également à ce que les chaînes alkyles diminuent la charge de l'interface et permettra donc de diminuer des forces électrostatiques répulsives entre les particules [1].



**Fig.V-29** : Images prises par microscopie confocale d'une goutte de  $r_0=50 \mu\text{m}$  de suspension de particules de latex de polystyrène chargés de taille 200nm dans une matrice de PIB  $\eta_m=12 \text{ m Pa.s}$ . La surface des particules est (a) nue (b) couvertes de CTAB à  $\Gamma=1 \text{ mg.m}^{-2}$ .  $T=20 \text{ }^\circ\text{C}$ .

La Fig.V-29 illustre les images prises par microscopie confocale de gouttes chargées de particules de latex de PS de taille 200 nm (hydrophiles et non-modifiées) injectées dans une huile de PIB (viscosité  $\eta_m=12 \text{ m Pa.s}$ ). Pour les particules non-modifiées, nous constatons, même après un temps d'attente important, que les particules de polystyrène ne se coincent pas à l'interface, alors que pour les particules couvertes avec du CTAB à un taux à

$\Gamma=1 \text{ mg.m}^{-2}$  on observe qu'une grande quantité de particules va instantanément peupler l'interface eau/PIB. Ceci explique le ralentissement de la relaxation de la goutte de particules modifiées par rapport à la relaxation de la goutte de particules nues observée sur la **Fig.V-23**.

Le coincement des gouttes chargées de particules de silice modifiées est observé à des âges de goutte importants et plus particulièrement à des déformations élevées. La goutte relaxe mais se fige dans une forme non-sphérique.

Au cours de la déformation appliquée, l'écoulement de la matrice induit un accroissement de l'aire interfaciale de la goutte. On notera le pourcentage d'interface fraîche générée  $\Delta A/A$ . Ainsi, la densité de particules adsorbées augmente par l'adsorption d'autres particules qui diffusent dans l'eau et viennent s'accrocher à cette interface fraîche. À l'arrêt de la déformation, la goutte relaxe sous l'action de sa tension interfaciale avec l'huile. L'aire totale de la goutte déformée diminue progressivement pour revenir à la forme sphérique (correspondant à la surface A minimale). Par conséquent, au cours de la relaxation, on assiste aussi à une augmentation de la densité de particules adsorbées vu que les particules adsorbées récemment restent indéfiniment sur l'interface. Au moment où la densité des particules devient beaucoup plus grande que la densité maximale pour une goutte sphérique, l'encombrement des particules va générer un module de compression qui va annuler l'action de la tension interfaciale ce qui conduit à un blocage de l'interface en cours de relaxation. La goutte garde donc indéfiniment une forme allongée.

Dans certains cas (**Fig.V-25**, **Fig.V-26**), nous avons observé des formes non ellipsoïdales de gouttes qui se figent dans des formes anisotropes. Cette morphologie de la goutte est probablement due à un gradient dans la densité de particules sur l'interface. En effet on peut imaginer une analogie entre le comportement des tensioactifs sur l'interface d'une goutte déformée [13, 23, 24] et les particules solides. Au cours de la déformation, les particules sont transportées par convection sur l'interface vers les bouts de la goutte. L'accumulation des particules aux extrémités de la goutte déformée crée un fort gradient de particules sur l'interface de la goutte et altère la forme de la goutte.

L'effet mémoire induit par la déformation est donc généralisable à condition que les particules aient une affinité avec l'interface, autrement dit elles présentent un certain caractère

amphiphile. Le blocage de la goutte est donc une conséquence directe de cet effet mémoire qui est gouverné par plusieurs paramètres :

- ☑ l'amplitude de la déformation,
- ☑ l'histoire de la déformation,
- ☑ l'âge de l'interface
- ☑ et la physico-chimie de l'interface i.e. son caractère plus ou moins amphiphile.

La relaxation de la goutte dépend de l'historique des déformations puisque la densité de particules sur l'interface évolue à chaque déformation. Les temps de relaxation évoluent lentement aux toutes premières déformations puisque la densité des particules adsorbées à l'interface est faible. De plus, les particules seraient individuelles. L'interface se comporte encore comme un liquide. En effet, Reyneart et al. [25] ont montré que pour observer un comportement solide (gel) de l'interface, les particules doivent flocculer sur l'interface et que pour un arrangement cristallin des particules répulsives, le comportement de l'interface est principalement liquide.

Après plusieurs sauts de déformation et un âge plus important de l'interface, la densité des particules adsorbées à l'interface augmente et un début de percolation des particules intervient en créant un réseau 2D à l'interface. La structure du réseau peut être fractale [25-27] ou en empilement compact cristallin [28, 29] en fonction de l'interaction inter-particule.

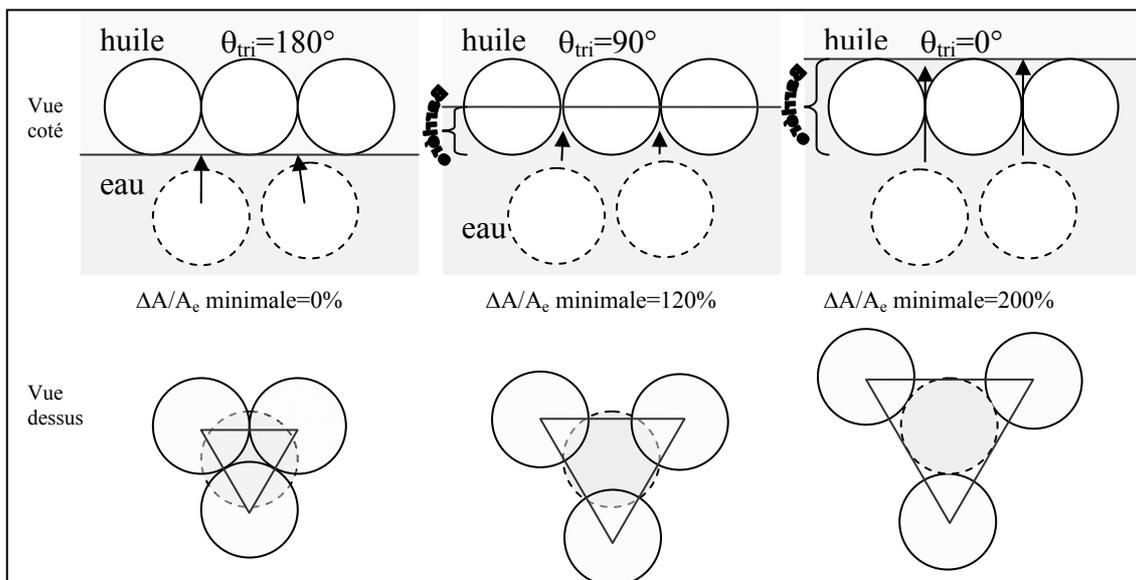
L'effet de l'histoire et de l'âge de l'interface se superposent à l'effet de la déformation. Pour mieux l'observer, nous avons limité l'effet de l'hydrodynamique donc en diminuant l'amplitude de la déformation en-dessous de 1. En effet, la **Fig.III-17** montre que l'accroissement de l'aire interfaciale est très faible pour des déformations de la goutte entre 0 et 1 (0% jusqu'à 2%). À faible déformation l'aire interfaciale générée au cours de la déformation ne permet pas l'adsorption des particules qui diffusent dans l'eau. Dans ce cas la densité des particules sur l'interface de la goutte n'est pas affectée par la déformation. En revanche, à partir d'une déformation de 1.5, l'augmentation de l'aire interfaciale est de l'ordre de 12% et augmente très rapidement avec la déformation. Sur la **Fig.V-16** l'augmentation du temps de relaxation est très importante pour les grandes déformations ( $\gamma_m=2$ ,  $\Delta A/A=17\%$ ). En revanche, pour de faibles déformations ( $\gamma_m=1$ ,  $\Delta A/A=2\%$ )  $\tau_2$  ne varie pratiquement pas d'une déformation à une autre. Par ailleurs, aux faibles déformations, les écoulements générés sont

faibles. Il est évident que les écoulements internes favorisent la circulation des particules dans la goutte et leur contact avec l'interface.

Aux fortes déformations, l'effet de l'âge de la goutte semble négligeable devant celui de la déformation sur le ralentissement de la relaxation de la goutte et donc de l'adsorption des particules à l'interface. Pour une déformation de 2 par exemple, les temps de relaxation divergent très vite et au bout de 10 minutes  $\tau_2$  est multiplié par dix.

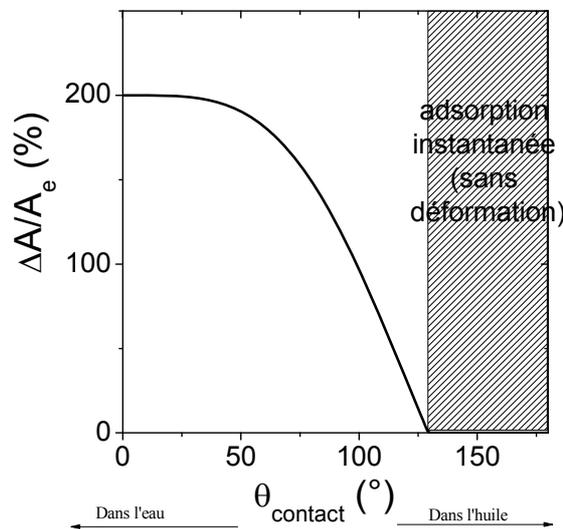
### 1.9. Effet du mouillage des particules

La variation du taux de couverture de la surface de silice est en quelque sorte un moyen pour changer l'affinité de la particule avec l'interface, ce qui conduira par exemple à changer l'angle de contact entre la particule de silice et l'interface eau/huile. L'effet du taux de couverture est expliqué par un simple calcul géométrique illustré dans la **Fig.V-30**. En effet, si l'on suppose une couche adsorbée à l'interface de particules organisées en un empilement compact, la surface élémentaire de l'interface est prise comme étant égale à la surface d'un triangle équilatéral où les sommets correspondent aux positions de trois particules en contact sur la surface. On calcule alors l'accroissement de l'aire interfaciale nécessaire pour adsorber une quatrième particule entre ces trois particules qu'on note  $\Delta A/A_e$ .



**Fig.V-30** : Approximation géométrique de l'accroissement de surface nécessaire pour adsorber une particule. (Interrompue) goutte non adsorbé (continue) goutte sur l'interface.

D'après cette approximation le  $\Delta A/A_e$  dépend de l'angle de contact des particules adsorbées avec l'interface. La couche de particules déjà adsorbées forme une barrière pour l'adsorption d'autres particules qui diffusent sous l'interface. Cette barrière diminue avec l'augmentation de l'angle de contact  $\theta$  que forment les particules avec l'interface. D'autre part, plus cette barrière est grande plus on doit déformer l'interface pour faire pénétrer les particules non-adsorbées dans l'interface. Ceci s'additionne à une plus faible affinité avec l'huile des particules qui ont des angles de contact faibles, ce qui rend plus difficile leur adsorption dans l'interface. Le calcul de la surface nécessaire a été fait au niveau d'une surface élémentaire entre trois particules collées sur l'interface.



**Fig.V-31** : Accroissement d'aire interfaciale nécessaire pour adsorber une particule sur l'interface.

Pour les particules utilisées dans ce travail il était difficile de mettre au point une procédure pour la mesure de l'angle de contact. Le mouillage des particules est donc raisonné à partir du taux de couverture en chaîne alkyle. A priori un taux de greffage qui permet un blocage instantané correspond à un angle de contact supérieur à 130 ° (**Fig.V-31**). C'est le cas de la silice couverte avec le CTAB à un taux de couverture supérieur à 0.7mg/m<sup>2</sup> : on observe que la goutte se fige dès l'injection. L'angle que forme cette silice avec l'interface est très élevé ( $\theta > 130^\circ$ ), ce qui permet un excès de particules adsorbées sans même déformer la goutte.

### ***1.10. Effet de la concentration.***

L'adsorption des particules sur l'interface ne dépend pas du temps pour des faibles déformations ( $\Delta A/A\%$  très faible) sauf si on augmente l'un de ces paramètres : la concentration en particules, le taux de greffage en tensioactif, la longueur de la chaîne alkyle du tensioactif.

Pour des suspensions de silice couverte avec le CTAB à  $\Gamma=1 \text{ mg/m}^2$  ces particules ont une adsorption instantanée quand elles arrivent à l'interface. L'adsorption de ces particules ne dépend que du temps nécessaire à diffuser du volume de la goutte vers l'interface ainsi que de la quantité de particules qui diffusent près de l'interface. Pour les fortes concentrations ( $5 \text{ g.L}^{-1}$ ) la quantité de particules qui diffusent dans la couche juste en-dessous de l'interface permet de saturer l'interface : c'est pourquoi on a observé un blocage instantané de l'interface. Pour les plus faibles concentrations (**Fig.V-22**), les particules ne sont pas suffisantes pour saturer l'interface. Cette couche s'épuise donc rapidement. Le gradient de concentration va permettre la diffusion d'autres particules à partir du centre de la goutte vers cette couche. C'est le transfert des particules qui conditionne donc l'évolution de l'adsorption de celles-ci : plus la concentration est faible, plus lent est le transfert des particules vers l'interface. C'est la raison pour laquelle on observe que le temps nécessaire pour la saturation de l'interface et le blocage de la goutte augmente quand la concentration en particules dans la goutte augmente. ( $C_p=5 \text{ g/L } 0\text{min}$ ,  $C_p=3 \text{ g/L } 60\text{min}$ ,  $C_p=2 \text{ g/L } 70\text{min}$ ,  $C_p=1 \text{ g/L } >80\text{min}$ ).

### ***1.11. Effet de la molécule de tensioactif***

La couverture de la surface de silice dépend du taux de couverture, mais aussi de l'architecture de la molécule utilisée. La première condition est que le tensioactif doit avoir une affinité avec la surface de silice. En effet pour le SDS qui est un tensioactif anionique il ne s'adsorbe pas sur la silice. Au contraire, il a une interaction répulsive avec les anions de la silice. D'autre part, pour les tensioactifs qui s'adsorbent, la mouillabilité de la silice va dépendre surtout des longueurs des chaînes hydrophobes. Pour modifier la mouillabilité de la silice on peut donc jouer ou bien sur la taille de la chaîne alkyle avec un taux de couverture fixe ou bien sur ce taux pour une molécule donnée.

## Conclusions

Nous avons proposé dans ce chapitre de moduler l'affinité des particules avec l'interface, et donc avec la phase adjacente, par adsorption de tensioactifs, présentant la même tête hydrophile mais différentes tailles de chaînes alkyles, à la surface de particules de silice nanométriques. Plus précisément, le caractère amphiphile des particules est augmenté soit en augmentant le taux de couverture des particules soit en augmentant la taille de la chaîne alkyle. L'effet des particules ainsi modifiées a été analysé sur la relaxation d'une goutte de la suspension suite à un saut de déformation, ce qui a permis de conclure que l'effet de mémoire-induite est due à une synergie entre l'âge de la goutte et la déformation appliquée.

En effet, le temps de relaxation terminale  $\tau_2$  d'une goutte décorée de particules solides augmente aussi bien avec l'âge de la goutte qu'avec la déformation appliquée, mais il semble que l'effet de déformation est beaucoup plus important. Nous avons observé une divergence du temps de relaxation à fortes déformations, induisant un blocage total de la goutte qui reste indéfiniment allongée. Ce blocage a été expliqué par la formation d'une structure solide dense de particules sur l'interface due à un excès de particules sur l'interface qui augmente à chaque déformation l'encombrement de l'interface. Cet effet augmente avec la déformation, la concentration en particules, le taux de couverture des particules et la longueur de la chaîne alkyle des tensioactifs. Plus précisément, le blocage de la goutte induit par la déformation n'est observé que dans le cas des forts taux de couverture avec des chaînes alkyles très longues (CTAB, TTAB).

## Références

- [1] Q. Lan, F. Yang, S. Zhang, S. Liu, J. Xu, D. Sun, Synergistic effect of silica nanoparticle and cetyltrimethyl ammonium bromide on the stabilization of O/W emulsions *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 302 (2007) 126-135.
- [2] N. Ghouchi Eskandar, S. Simovic, C.A. Prestidge, Synergistic effect of silica nanoparticles and charged surfactants in the formation and stability of submicron oil-in-water emulsions *Physical Chemistry Chemical Physics* 9 (2007) 6426-6434.
- [3] F. Ravera, M. Ferrari, L. Liggieri, G. Loglio, E. Santini, A. Zanobini, Liquid-liquid interfacial properties of mixed nanoparticle-surfactant systems *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 323 (2008) 99-108.
- [4] Z.G. Cui, L.L. Yang, Y.Z. Cui, B.P. Binks, Effects of Surfactant Structure on the Phase Inversion of Emulsions Stabilized by Mixtures of Silica Nanoparticles and Cationic Surfactant *Langmuir* 26 (2009) 4717-4724.
- [5] B. Tigges, T. Dederichs, M. Moßler, T. Liu, W. Richtering, O. Weichold, Interfacial Properties of Emulsions Stabilized with Surfactant and Nonsurfactant Coated Boehmite Nanoparticles *Langmuir* 26 (2010) 17913-17918.
- [6] C. Vashisth, C.P. Whitby, D. Fornasiero, J. Ralston, Interfacial displacement of nanoparticles by surfactant molecules in emulsions *Journal of Colloid and Interface Science* 349 (2010) 537-543.
- [7] S. Assighaou, L. Benyahia, Universal retraction process of a droplet shape after a large strain jump *Physical Review E (Statistical, Nonlinear, and Soft Matter Physics)* 77 (2008) 036305.
- [8] M. Tjahjadi, J.M. Ottino, H.A. Stone, Estimating interfacial tension via relaxation of drop shapes and filament breakup *AIChE Journal* 40 (1994) 385-394.
- [9] S. Assighaou, Comportement sous grandes déformations de gouttelettes de polymères dans une matrice newtonienne, *Polymères, Colloïdes, Interfaces (PCI)*. UMR CNRS-Université du Maine 6120, Université du Maine, 2006.
- [10] R. Cardinaels, P. Moldenaers, Droplet relaxation in blends with one viscoelastic component: bulk and confined conditions *Rheologica Acta* 49 941-951.
- [11] L. Bécu, L. Benyahia, Strain-Induced Droplet Retraction Memory in a Pickering Emulsion *Langmuir* 25 (2009) 6678-6682.
- [12] C.D. Eggleton, T.M. Tsai, K.J. Stebe, Tip streaming from a drop in the presence of surfactants *Physical review letters* 87 (2001) 48302.
- [13] W.J. Milliken, H.A. Stone, L.G. Leal, The effect of surfactant on the transient motion of Newtonian drops *Physics of Fluids A Fluid Dynamics* 5 (1993) 69-69.
- [14] H. Yamane, M. Takahashi, R. Hayashi, K. Okamoto, H. Kashihara, T. Masuda, Observation of deformation and recovery of poly (isobutylene) droplet in a poly (isobutylene)/poly (dimethyl siloxane) blend after application of step shear strain *Journal of rheology* 42 (1998) 567.
- [15] J.G. Oldroyd, The elastic and viscous properties of emulsions and suspensions *Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical Sciences* 218 (1953) 122-132.
- [16] V. Schmitt, S. Arditty, J. Giermanska-Kahn, F. Leal-Calderon, Les émulsions de Pickering= Pickering emulsions *Cahiers de formulation* 17-30.
- [17] S. Arditty, V. Schmitt, J. Giermanska-Kahn, F. Leal-Calderon, Materials based on solid-stabilized emulsions *Journal of Colloid and Interface Science* 275 (2004) 659-664.

- [18] S. Arditty, C.P. Whitby, B.P. Binks, V. Schmitt, F. Leal-Calderon, Some general features of limited coalescence in solid-stabilized emulsions *The European Physical Journal E - Soft Matter* 11 (2003) 273-281.
- [19] B.P. Binks, Particles as surfactants - similarities and differences *Current Opinion in Colloid & Interface Science* 7 (2002) 21-41.
- [20] R. Aveyard, J.H. Clint, D. Nees, V.N. Paunov, Compression and Structure of Monolayers of Charged Latex Particles at Air/Water and Octane/Water Interfaces *Langmuir* 16 (1999) 1969-1979.
- [21] C. Zeng, H. Bissig, A.D. Dinsmore, Particles on droplets: From fundamental physics to novel materials *Solid State Communications* 139 (2006) 547-556.
- [22] Q. Xiao, X. Tan, L. Ji, J. Xue, Preparation and characterization of polyaniline/nano-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> composites via a novel Pickering emulsion route *Synthetic Metals* 157 (2007) 784-791.
- [23] W.J. Milliken, L.G. Leal, A note on the effect of vorticity on the deformation and breakup of polymer drops *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics* 42 (1992) 231-239.
- [24] H.A. Stone, L.G. Leal, Relaxation and breakup of an initially extended drop in an otherwise quiescent fluid *Journal of Fluid Mechanics Digital Archive* 198 (2006) 399-427.
- [25] S. Reynaert, P. Moldenaers, J. Vermant, Interfacial rheology of stable and weakly aggregated two-dimensional suspensions *Physical Chemistry Chemical Physics* 9 (2007) 6463-6475.
- [26] P.H.F. Hansen, L. Bergström, Perikinetic Aggregation of Alkoxylated Silica Particles in Two Dimensions *Journal of Colloid and Interface Science* 218 (1999) 77-87.
- [27] S. Reynaert, P. Moldenaers, J. Vermant, Control over Colloidal Aggregation in Monolayers of Latex Particles at the Oil/Water Interface *Langmuir* 22 (2006) 4936-4945.
- [28] T.S. Horozov, R. Aveyard, B.P. Binks, J.H. Clint, Structure and Stability of Silica Particle Monolayers at Horizontal and Vertical Octane/Water Interfaces *Langmuir* 21 (2005) 7405-7412.
- [29] T.S. Horozov, R. Aveyard, J.H. Clint, B.P. Binks, Order/Disorder Transition in Monolayers of Modified Monodisperse Silica Particles at the Octane/Water Interface *Langmuir* 19 (2003) 2822-2829.

# Chapitre VI

## Propriétés rhéologiques d'une interface chargée de particules solides

I. Introduction.....	139
II. Matériaux et Méthodes de Mesures.....	139
II.1. Matériaux.....	139
II.2. Méthodes de mesures.....	140
II.2.1. Rhéologie interfaciale.....	140
III. Résultats.....	141
III.1. Évaluation des mesures de rhéologie interfaciale.....	141
III.2. Évolution de la rhéologie d'une interface chargée de particules.....	142
III.3. Effet du taux de couverture $\Gamma$ des particules.....	143
III.3.1. Cinétique de l'interface.....	143
III.3.2. Dépendance en fréquence des modules interfaciales de la structure finale de l'interface.....	146
III.3.3. Destruction de la structure interfaciale solide.....	146
III.4. Effet de la concentration des particules.....	148
III.4.1. Évolution du module interfacial.....	148
III.4.2. Dépendance en fréquence de la structure finale.....	149
III.4.3. Destruction de la structure finale de l'interface.....	149
IV. Discussion.....	150
IV.1. Effet de la modification de la surface des particules.....	150
IV.2. Évolution des modules rhéologique de l'interface.....	151
IV.3. Propriétés des structures gélifiées des particules de silice modifiées.....	154
IV.4. Corrélacion déformation de la goutte / rhéologie interfaciale.....	158
V. Conclusion.....	160
VI. Références.....	<b>Erreur ! Signet non défini.</b>



## I. Introduction

Une fois adsorbées à l'interface, les particules solides apportent une épaisseur non négligeable comparée à une interface liquide/liquide nue. De ce fait, l'interface doit être considérée comme une couche d'épaisseur non nulle, compte tenu de l'épaisseur de la structure formée à l'interface [1, 2]. Le comportement de l'interface ne sera pas uniquement caractérisé par la tension interfaciale, mais il est nécessaire de considérer également les propriétés mécaniques et rhéologiques de toute la couche épaisse contenant les particules.

Dans ce chapitre, nous porterons l'attention sur la mesure des propriétés rhéologiques d'une interface chargée de particules solides ; le but sera de corréler le comportement de la goutte isolée sous déformation à la rhéologie de l'interface chargée de particules solides. La même chimie des phases et des particules utilisée dans le chapitre précédent (chapitre IV) sera considérée dans ce chapitre. De même, les particules de silice modifiées seront initialement introduites dans la phase aqueuse puis, par diffusion, elles rencontreront inévitablement l'interface huile/eau. Au fur et à mesure de l'évolution de la composition et de la structure du réseau de particules formé à l'interface, les modules viscoélastiques de l'interface vont donc changer. Ces modules vont être mesurés en cisaillement dynamique avec la géométrie anneau à double entrefer de TA Instrument (Double Wall Ring : DWR). En particulier, des mesures en régime linéaire permettraient de mesurer la cinétique d'évolution des modules au cours de l'adsorption et de la structuration de l'interface, et des mesures en régime non linéaire (grandes déformations) permettraient d'évaluer les propriétés de la structure finale de l'interface.

## II. Matériaux et Méthodes de Mesures

### *II.1. Matériaux*

Les particules hydrophiles fournies par Nissan Chemical Industries, ont été utilisées dans cette partie (voir chapitre I paragraphe II-1-2).

Pour moduler la mouillabilité des particules par l'interface, des tensioactifs cationiques sont adsorbés à différents taux de couverture à la surface de la silice. Ces tensioactifs ont tous la même tête hydrophile mais sont différents par la longueur de leur chaîne alkyle (**Tab.I-2**).

Pour l'huile, nous avons utilisé du polyisobutène (PIB) fourni par LMCD France (INDOPOL L8 Réf. 0034094). L'huile présente un comportement newtonien dont la viscosité est de 30 mPa.s à 20°C. Le polymère a une masse moléculaire  $M_n=320$  et un indice de polymolécularité  $I_p= M_w/M_n=1.65$ . Sa densité est de 0.835 [3].

## **II.2. Méthodes de mesures**

### **II.2.1. Rhéologie interfaciale**

Les mesures de rhéologie interfaciale ont été réalisées sur un rhéomètre à contrainte imposée (ARG2 de TA Instruments) équipé d'une géométrie interfaciale (anneau à double gap : Double Wall Ring (DWR)) décrit dans le chapitre II. Les mesures de la cinétique d'adsorption des particules sur l'interface ont été effectuées à un couple constant appliqué proche de la valeur minimale du rhéomètre pour assurer un bon signal, mais aussi pour éviter la destruction des structures qui peuvent se former sur l'interface. Un couple de  $0.01\mu\text{N.m}$  a été utilisé à une fréquence de 0.5rad/s.

Dans les conditions de notre expérience, le nombre de Boussinesq vaut :

$$B_0 = \frac{\eta_{\text{int}} P_c}{\eta_{\text{ph}} A_c} \quad \text{Eq.VI-1}$$

Pour la géométrie DWR,  $P_c$  et  $A_c$  représentent, respectivement, le périmètre de contact de la géométrie avec l'interface et l'aire de la surface de contact de la géométrie avec les phases adjacentes.

$$P_c = 2\pi(R_{\text{int}} + R_{\text{ext}}) = 0.44\text{m} \quad \text{Eq.VI-2}$$

$$A_c = \pi \frac{(R_{\text{ext}}^2 - R_{\text{int}}^2)}{\cos(45^\circ)} = 0.311 \cdot 10^{-3} \text{m}^2 \quad \text{Eq.VI-3}$$

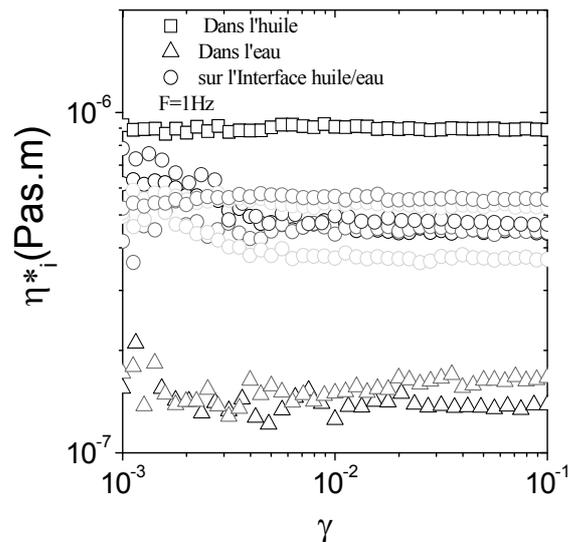
Dans le cas de notre système, le nombre de Boussinesq est égal à  $B_0=235$ , ce qui permet de négliger la contribution des deux phases devant celle de l'interface. De ce fait, les grandeurs rhéologiques données par cette géométrie peuvent être attribuées directement à l'interface en considérant que la contribution des écoulements adjacents des phases liquides est négligeable devant les modules de l'interface. Plus de détails sur la conception et les performances de cette géométrie peuvent être trouvés dans [4] et [5].

### III. Résultats

#### III.1. Évaluation des mesures de rhéologie interfaciale

La contribution du volume de l'eau et de l'huile sur la géométrie a été appréciée en immergeant la géométrie totalement dans la phase en question. Les viscosités mesurées en dynamique sont de  $\eta^*_e=1.4 \cdot 10^{-3}$  Pa.s pour l'eau, et de  $\eta^*_h=9 \cdot 10^{-3}$  Pa.s pour l'huile (**Fig.VI-1**). Les viscosités mesurées sont différentes des viscosités réelles de l'huile et de l'eau puisque les facteurs de contrainte et de déformation pour la géométrie DWR ne sont pas adaptés à une mesure de la viscosité en volume. Mais ces mesures nous permettent d'observer des mesures de viscosité au niveau de l'interface différentes de celles mesurées dans les phases continues.

Même si la géométrie est positionnée avec beaucoup de soin à l'interface, il est quasi-impossible d'éviter la fluctuation de sa position à l'interface. Sachant que la géométrie s'accroche de façon plus au moins profonde sur l'interface, nous avons voulu vérifier l'effet de la position de l'anneau à l'interface sur la rhéologie de l'interface. La mesure a été faite en mode oscillatoire en déterminant les modules de cisaillement dynamique interfaciaux en appliquant un balayage en déformation à une fréquence de 1 Hz à l'interface eau/huile pure à différentes profondeurs tout en vérifiant que la géométrie est parfaitement accrochée à l'interface.



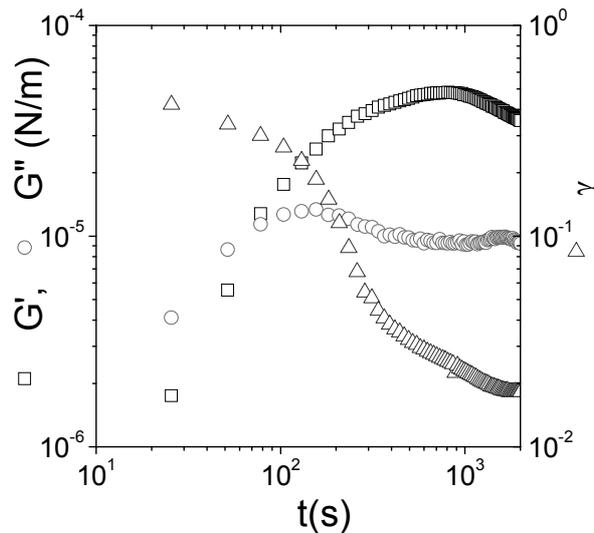
**Fig.VI-1** : Effet de la position de la géométrie à l'interface eau/huile, sur la reproductibilité des mesures ; (cercles) essais à différents positionnements de la géométrie par rapport à l'interface, (carrés) géométrie dans l'huile, (triangles) géométrie dans l'eau.  $f=1$  Hz.

La **Fig.VI-1** montre une faible influence sur les résultats comparé aux viscosités respectives des deux phases. Les mesures pour différentes positions de l'anneau sur l'interface ont un coefficient de variation de  $C_v=12.5\%$ .

Les mesures de la cinétique d'adsorption des particules sur l'interface ont été effectuées à un couple constant appliqué proche de la valeur minimale du rhéomètre pour assurer un bon signal mais aussi pour éviter la destruction des structures qui peuvent se former sur l'interface. Un couple de  $0.01\mu\text{N.m}$  a été utilisé à une fréquence de  $0.5\text{rad/s}$ .

### III.2. Évolution de la rhéologie d'une interface chargée de particules

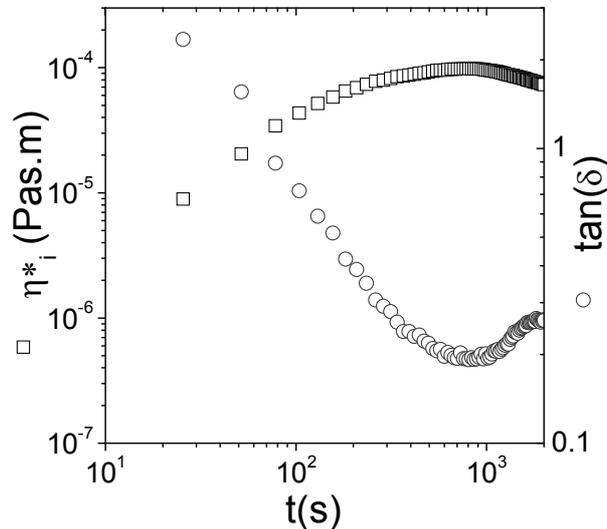
L'évolution d'une interface eau/huile avec des particules de silice en suspension dans l'eau a été observée au cours du temps pour une concentration en particules de  $0.675\text{g.L}^{-1}$ . Les particules ont été couvertes avec les chaînes de CTAB à un taux de couverture de  $1\text{ mg.m}^{-2}$ .



**Fig.VI-2** : Évolution  $G_i'$  et  $G_i''$  de l'interface eau/huile d'une interface décorée de particules de silice couverte de CTAB à  $\Gamma=1\text{ mg.m}^{-2}$ . La concentration en particules est  $C_p=0.675\text{ g.L}^{-1}$ .

Dès la formation de l'interface huile/eau, on observe une augmentation rapide des deux modules viscoélastiques. Le module élastique  $G_i'$ , initialement plus faible que le module visqueux  $G_i''$ , augmente plus rapidement et dépasse  $G_i''$  au bout de 2 min seulement. Juste après,  $G_i''$  diminue légèrement alors que  $G_i'$  continue d'augmenter pour atteindre un plateau de  $5 \cdot 10^{-5} \text{ N.m}$ , cinq fois plus grand que  $G_i''$  à 1000s du début de l'expérience. La déformation de l'interface diminue de façon continue jusqu'à atteindre une valeur de 2% à 1500s. La viscosité de l'interface atteint un maximum avec une valeur  $10^{-4} \text{ Pas.m}$  puis une

légère chute est observée. On observe également une chute de  $\tan(\delta)$  vers un minimum de valeur 0,18 à  $t=1000$  s. Après ce minimum, on observe une légère augmentation de  $\tan(\delta)$  jusqu'à atteindre un plateau à environ  $t=2000$ s (Fig.VI-3).

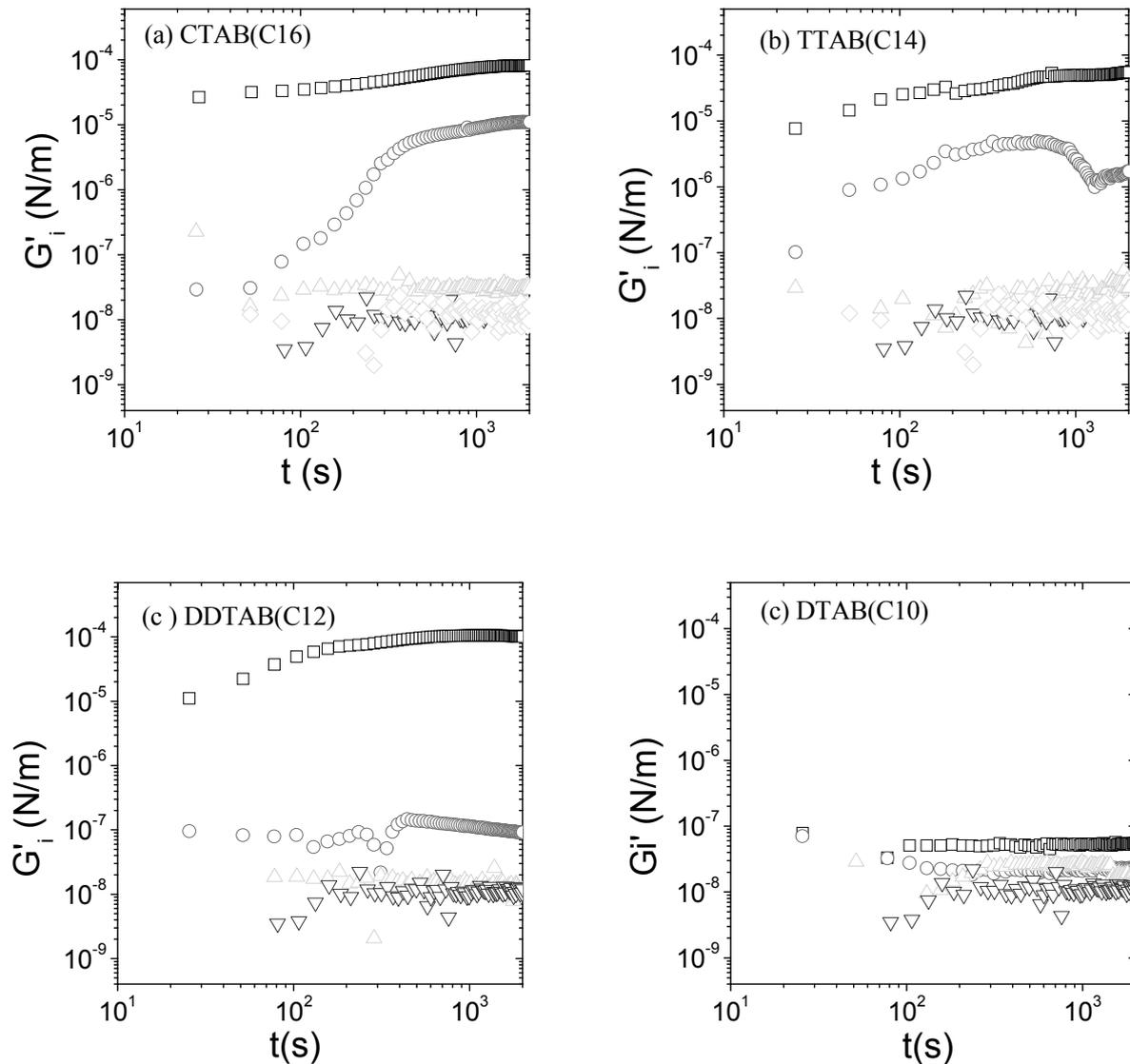


**Fig.VI-3** : Évolution  $\eta^*$  et  $\tan(\delta)$  de l'interface eau/huile d'une interface décorée de particules de silice couverte de CTAB à  $\Gamma=1 \text{ mg.m}^{-2}$ . La concentration en particules est  $C_p=0.675 \text{ g.L}^{-1}$ .

### III.3. Effet du taux de couverture $\Gamma$ des particules

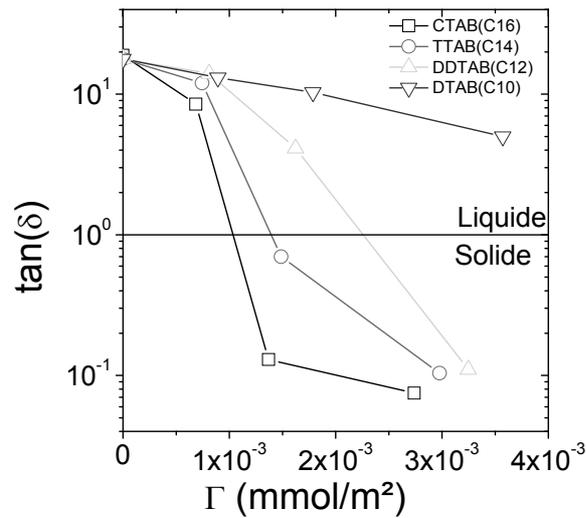
#### III.3.1. Cinétique de l'interface

Les **Fig.4 a, b, c et d** représentent l'évolution du module élastique de l'interface au cours du temps pour des particules de silice couvertes par le CTAB (C16), le TTAB (C14), le DDTAB (C12) et le DTAB (C10) respectivement. Pour chaque tensioactif,  $\Gamma$  a été varié de 0 (silice nue) à  $1 \text{ mg.m}^{-2}$ . La concentration  $C_p$  de la silice est égale à  $0.9 \text{ g.L}^{-1}$  et elle est gardée constante par la suite. Pour tous les tensioactifs utilisés, on observe une augmentation de  $G_i'$  par rapport à une interface eau/huile propre. Dès le début de la mesure, les modules sont plus élevés que ceux mesurés pour une interface propre. Pour tous les échantillons,  $G_i'$  atteint un maximum au bout de 2000s. Pour certains échantillons on observe une légère chute de  $G_i'$  après un passage par un maximum. Pour tous les tensioactifs, le plateau final de  $G_i'$  dépend du taux de couverture de la surface de la silice. En effet plus le taux de couverture de la surface diminue plus  $G_i'$  diminue et tend vers le module d'une interface propre ( $G_i'=10^{-8} \text{ Pa.m}$ ).

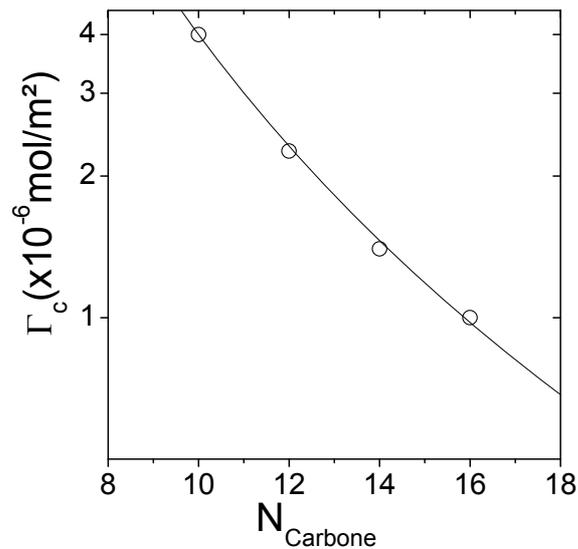


**Fig.VI-4 :** Évolution du module élastique  $G'_i$  de l'interface mesuré avec la géométrie DWR pour des particules de silice couvertes avec du (a) CTAB (b) TTAB (c) DDTAB (d) DTAB à une fréquence  $\omega$  de 0.5 rad/s et un couple imposé de 0.3  $\mu$ Nm. Dans tous les graphes (carrés)  $\Gamma=1$  mg.m<sup>-2</sup> (ronds)  $\Gamma=0.5$  mg.m<sup>-2</sup> (triangles haut)  $\Gamma=0.25$  mg.m<sup>-2</sup> (triangles bas)  $\Gamma=0$  mg.m<sup>-2</sup> (losanges) interface sans particules.

La viscoélasticité de la structure finale (plateau) est représentée dans la **Fig.VI-5** par  $\tan(\delta)=G''_i/G'_i$  pour chaque tensioactif en fonction du taux de couverture de la surface des particules de silice. Plus la couverture en chaîne alkyle  $\Gamma$  augmente, plus le module élastique prend le dessus sur le module visqueux ( $\tan(\delta)>1$ ) à la fréquence de 0.5 rad/s. La **Fig.VI-6** montre également l'existence d'un taux de couverture critique  $\Gamma_c$  à partir duquel  $G'_i$  devient plus élevé que  $G''_i$ . On remarque que ce  $\Gamma_c$  diminue avec la longueur de la chaîne alkyle du tensioactif.



**Fig.VI-5** :  $\tan(\delta)$  en fonction de  $\Gamma$  pour les différents tensioactifs (carrés) CTAB, (cercles) TTAB (triangles hauts) DDTAB, (triangles bas) DTAB, la ligne droite présente  $\tan(\delta)=1$ .

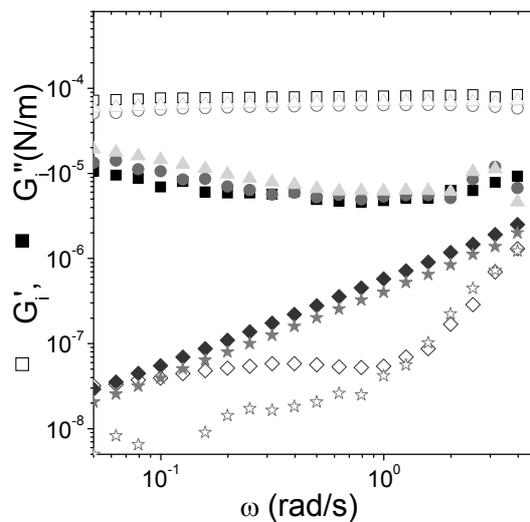


**Fig.VI-6** : Influence du nombre de carbones  $N_c$  de la chaîne alkyle sur  $\Gamma_c$ . La ligne droite est une loi puissance décroissante d'exposant 3.

L'augmentation de  $G_i'$  dépend de la molécule utilisée ainsi que du taux de couverture des particules. Il ressort que la transition notée à  $\tan(\delta)=1$  est égale à  $\Gamma=10^{-6}$  mol.m<sup>-2</sup> pour le CTAB,  $1.4 \times 10^{-6}$  mol.m<sup>-2</sup> pour le TTAB,  $2.26 \times 10^{-6}$  mol.m<sup>-2</sup> pour le DDTAB. Pour le DTAB, nous n'avons pas observé de transition liquide/solide de l'interface même à  $4 \times 10^{-6}$  mol.m<sup>-2</sup>.

### III.3.2. Dépendance en fréquence des modules interfaciales de la structure finale de l'interface

Le comportement viscoélastique de la structure formée à l'interface est analysé par la dépendance en fréquence des modules interfaciaux représentée dans la **Fig.VI-7** pour les quatre tensioactifs utilisés et pour un seul taux de greffage  $\Gamma=1 \text{ mg.m}^{-2}$ . Pour le CTAB, le TTAB et le DDTAB, présentant des chaînes alkyles contenant au moins 15 atomes de carbone, les modules viscoélastiques ne dépendent pas de la fréquence. De plus, le module  $G_i'$  est plus élevé que  $G_i''$  avec environ une décade de différence. La surface présente donc un comportement type solide (ou gel). Les modules  $G_i'$  ainsi que  $G_i''$  sont presque égaux pour ces trois tensioactifs. En revanche, le DTAB qui a la chaîne alkyle la plus courte (10 carbones), les modules de l'interface présentent un comportement type liquide avec un comportement asymptotique bien visible en échelle bi-logarithmique, où  $G_i'$  et  $G_i''$  présentent une pente de 2 et 1 respectivement en fonction de la fréquence.

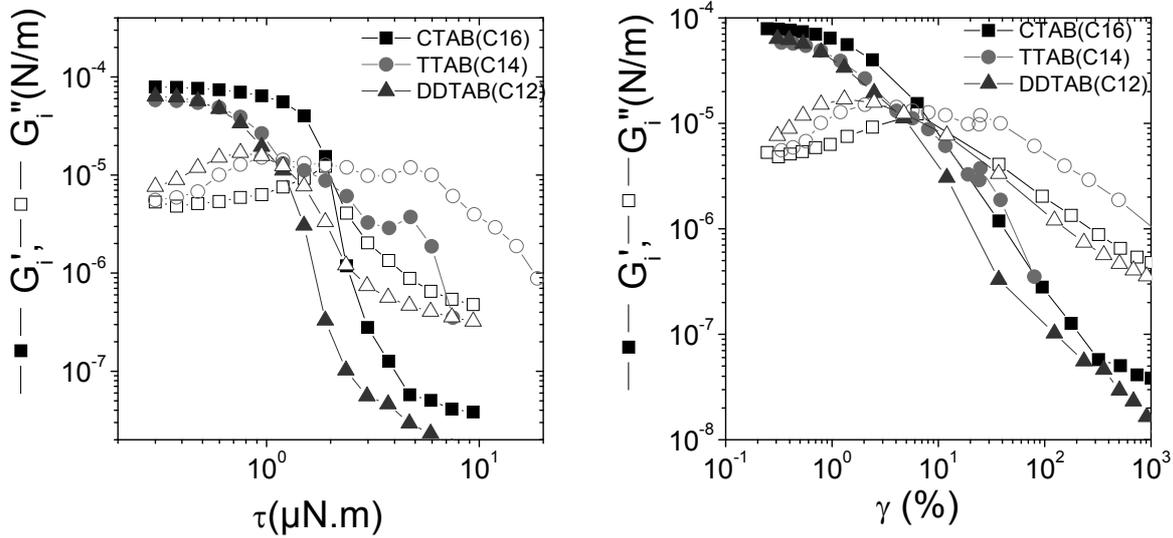


**Fig.VI-7** : Dépendance en fréquence des modules interfaciaux mesurés avec la géométrie DWR après un âge de l'interface de 2000s pour des silices couvertes de tensioactifs à  $\Gamma=1 \text{ mg.m}^{-2}$  (carrés) CTAB, (cercles) TTAB, (triangles) DDTAB, (losanges) DTAB, (étoiles) sans tensioactif, avec  $C_p=0.9 \text{ g/L}$ . Toutes les mesures sont faites à faibles déformations pour rester dans le domaine linéaire du comportement viscoélastique des interfaces.

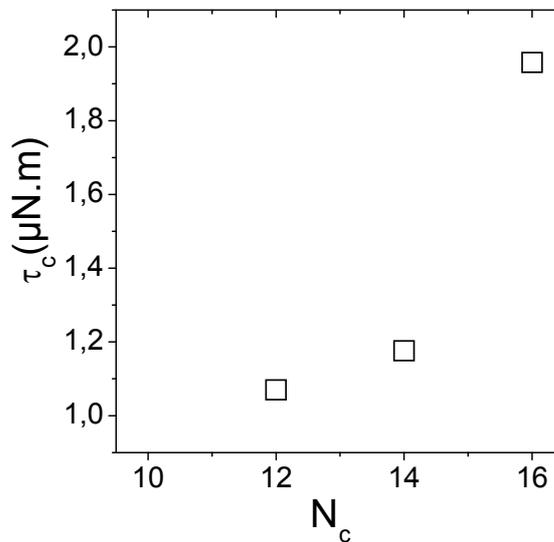
### III.3.3. Destruction de la structure interfaciale solide

La **Fig.VI-8** illustre la solidité de la structure formée par les particules couvertes de CTAB, TTAB et DDTAB à  $1 \text{ mg.m}^{-2}$  à l'interface eau/huile. La contrainte a été augmentée jusqu'à la cassure de l'interface. On observe que les modules restent constants jusqu'à une contrainte critique  $\tau_c$  à partir de laquelle on observe la chute du module élastique avec une

légère augmentation de  $G_i''$ , puis, quand  $G_i'$  devient plus faible que  $G_i''$ , les deux modules chutent pour atteindre des modules équivalents à une interface liquide eau/huile sans particules. On remarque que plus la chaîne alkyle du tensioactif est longue plus cette contrainte est importante. Le même constat peut être fait en fonction de la déformation.



**Fig.VI-8** : Dépendance des modules interfaciaux en fonction de la contrainte (gauche) et de la déformation (droite) pour un âge d'interface  $t_i=2000s$  lors d'une rampe de contrainte croissante à  $\omega=0.5$  rad/s pour (carrés) le CTAB, (cercles) le TTAB et (triangles) le DDTAB.  $\Gamma=1$  mg.m<sup>-2</sup>,  $C_p=0.9$ g.L<sup>-1</sup>.

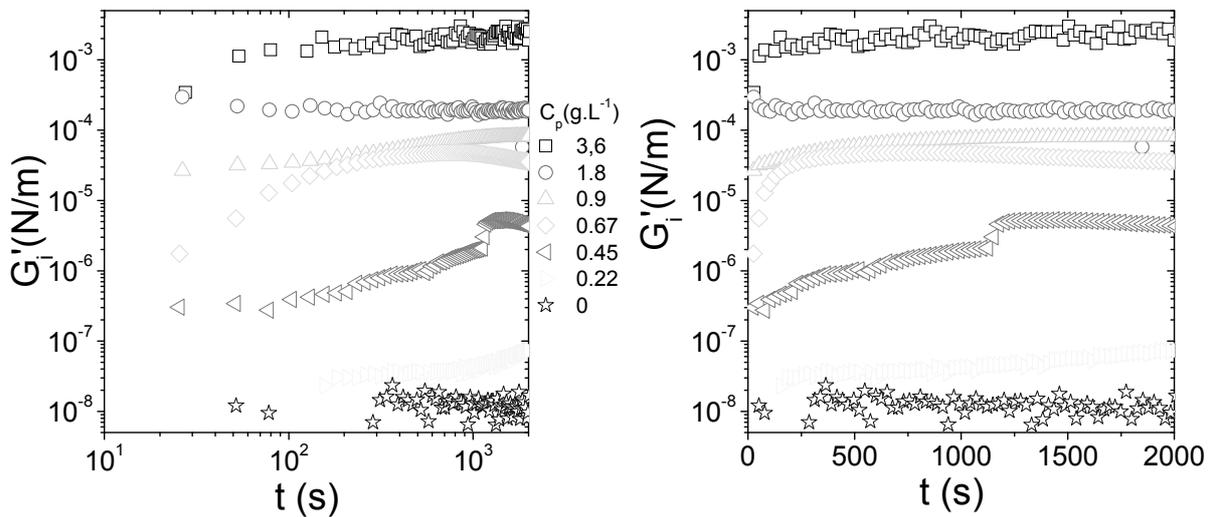


**Fig.VI-9** : Contrainte critique de cassure de l'interface lors d'un cisaillement dynamique à  $\omega=0.5$ rad/s en fonction de la longueur e de la chaîne alkyle du tensioactif.

### III.4. Effet de la concentration des particules

#### III.4.1. Évolution du module interfacial

L'effet de la concentration des particules dans la suspension de départ est exploré pour une gamme de concentrations allant de 0 à 3.6 g.L<sup>-1</sup>, le taux de couverture étant toujours égal à 1mg.m<sup>-2</sup>. Sur la **Fig.VI-10** est présentée l'évolution du module élastique  $G_i'$  de l'interface pour différentes concentrations. Pour l'ensemble des concentrations, les modules élastiques interfaciaux, dès les premiers instants, sont plus élevés que celui d'une interface eau/huile pure. En effet, nous pensons que les particules s'adsorbent sur l'interface eau/air dès la mise en place de l'échantillon. Et au moment où l'huile est déposée sur la surface de l'eau, les particules initialement adsorbées se trouvent immédiatement en contact avec l'huile.

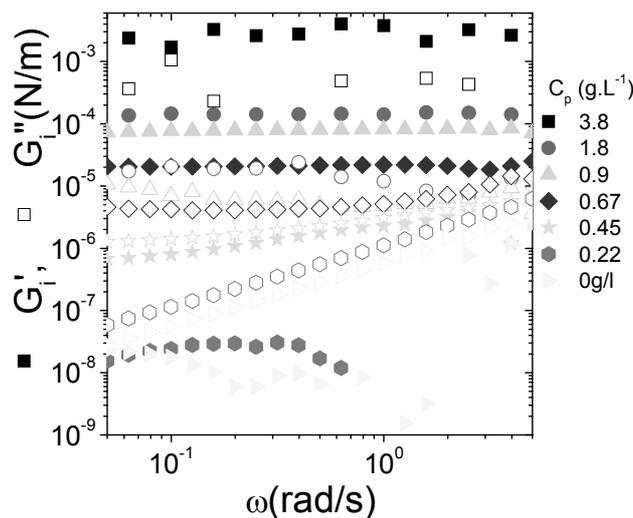


**Fig.VI-10** : Évolution du module élastique de l'interface au cours du temps pour une suspension de silice modifiée avec du CTAB à  $\Gamma=1$  mg.m<sup>-2</sup> pour différentes concentrations initiales de particules  $C_p$  (voir la légende sur le graphe). Données représentées en échelle (droite) lin-log, (gauche) log-log.

Le module élastique atteint toujours un plateau pour les différentes concentrations de la suspension de départ. La valeur du module du plateau augmente avec la concentration. La durée mise pour atteindre ce maximum est d'autant plus élevée que la concentration en particules est grande. Il faut noter que certaines concentrations présentent des problèmes de reproductibilité notamment pour  $C_p=0.45$ g.L<sup>-1</sup>. En effet, on remarque que quelques mesures du module élastique sont bruitées en raison des faibles contraintes utilisées, qui sont dans la limite des performances du rhéomètre (pour l'ARG2 le couple minimum est 0.001  $\mu$ N.m).

### III.4.2. Dépendance en fréquence de la structure finale

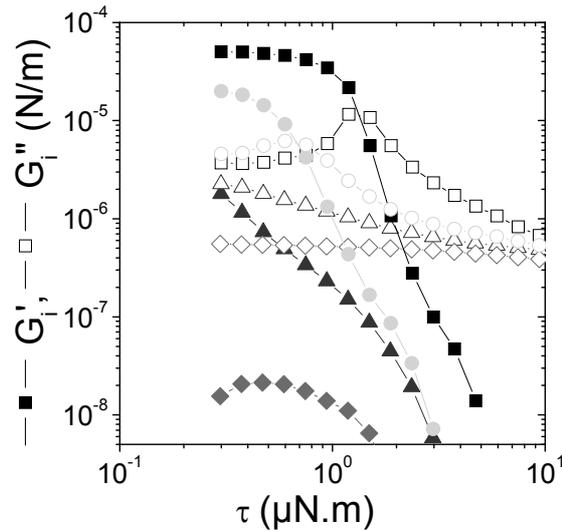
La dépendance en fréquence des modules viscoélastiques de l'interface structurée après 2000s est présentée dans la **Fig.VI-11** pour différentes concentrations des suspensions de départ. Les modules  $G_i'$  et  $G_i''$  présentent des allures qui dépendent de la concentration. Pour les fortes concentrations en particules ( $C_p \geq 0.675 \text{g.L}^{-1}$ ) les modules interfaciaux ne dépendent pas de la fréquence. En effet,  $G_i'$  et  $G_i''$  sont toujours constants avec des valeurs de  $G_i' > G_i''$ . L'interface se comporte donc comme un solide (gel). Pour les faibles concentrations ( $C_p \leq 0.45 \text{g.L}^{-1}$ ),  $G_i'$  et  $G_i''$  deviennent dépendants de la fréquence avec des valeurs de  $G_i'$  qui sont toujours inférieures à  $G_i''$ . En particulier,  $G_i'$  et  $G_i''$  présentent un comportement asymptotique aux fréquences élevées qui témoigne que l'interface présente un comportement liquide.



**Fig.VI-11 :** Dépendance en fréquence de la structure interfaciale créée avec des particules modifiées avec du CTAB à  $\Gamma=1 \text{mg.m}^{-2}$  à différentes concentrations de particules indiquées dans le graphe. Les mesures sont effectuées avec un couple imposé  $\tau=0.3 \mu\text{Nm}$ .

### III.4.3. Destruction de la structure finale de l'interface

Dans la **Fig.VI-12** le même balayage en couple, de 0.3 à 30  $\mu\text{N.m}$ , est appliqué à l'interface après sa structuration pour analyser la solidité du réseau pour chaque concentration. On remarque que la contrainte critique  $\gamma_c$  à partir de laquelle on casse la structure dépend de la concentration en particules. Plus la concentration en particules augmente plus  $\gamma_c$  est élevée. Après la cassure, les modules viscoélastiques convergent vers des modules comparables à ceux d'une interface eau/huile pure.



**Fig.VI-12** : Effet d'une rampe de contrainte appliquée sur la structure interfaciale créée par des particules modifiées avec du CTAB à  $\Gamma=1 \text{ mg.m}^{-2}$  avec  $C_p$  égale à (carrés)  $0.9 \text{ g.L}^{-1}$ , (cercles)  $0.67 \text{ g.L}^{-1}$ , (triangles)  $0.45 \text{ g.L}^{-1}$  et (losanges)  $0.22 \text{ g.L}^{-1}$ . Les oscillations sont à  $\omega=0.3 \text{ rad/s}$ .

## IV. Discussion

### IV.1. Effet de la modification de la surface des particules

Les particules de silice sont de nature hydrophile. En milieu aqueux, la silice s'ionise par la présence de groupements silicates en surface, et la répulsion électrostatique empêche la floculation (agrégation). Malheureusement, ceci n'est pas favorable à l'adsorption des particules à l'interface eau/huile. L'interface eau/huile présente une sorte de barrière à l'adsorption de la silice chargée qui préfère rester dans la phase polaire. Ceci a aussi été observé pour l'interface goutte/matrice exposée dans le chapitre II où nous avons observé au microscope confocal que les particules hydrophiles diffusent près de l'interface de la goutte et ne s'adsorbent pas. En effet, nous avons vu (**Fig.VI-4**) qu'avec des particules de silice nues les modules viscoélastiques de l'interface ne varient pas au cours du temps et restent équivalents à ceux d'une interface eau/huile sans particule.

La couverture de la surface de la silice par adsorption de tensioactifs permet de créer une affinité entre les particules et la phase non polaire. En utilisant des particules modifiées, les modules de l'interface eau/huile deviennent plus élevés que ceux de l'interface pure. Ceci implique que les particules solides modifiées s'adsorbent facilement sur l'interface eau/huile et remplacent une partie de l'interface liquide par une interface solide, ce qui se reflète par des modules équivalents beaucoup plus élevés. On parle donc d'une interface mixte solide-liquide. En conséquence, les modules dépendent donc de la densité de particules adsorbées à

l'interface et des interactions entre les particules. Ces deux points peuvent être modulés en jouant sur la nature du tensioactif par la longueur de la chaîne alkyle.

L'augmentation de la longueur de la chaîne alkyle rend la silice plus mouillée par l'huile. Ceci va augmenter l'angle de contact de la surface des particules avec l'interface [6]. Dans notre cas les particules ont une taille nanométrique, c'est pourquoi il n'a pas été possible de mesurer cet angle de contact. En effet, jusqu'à présent il n'existe pas une méthode, précise et ne consommant pas une grande quantité de produit, permettant de mesurer l'angle entre des particules de telle taille sur une interface liquide [7-9].

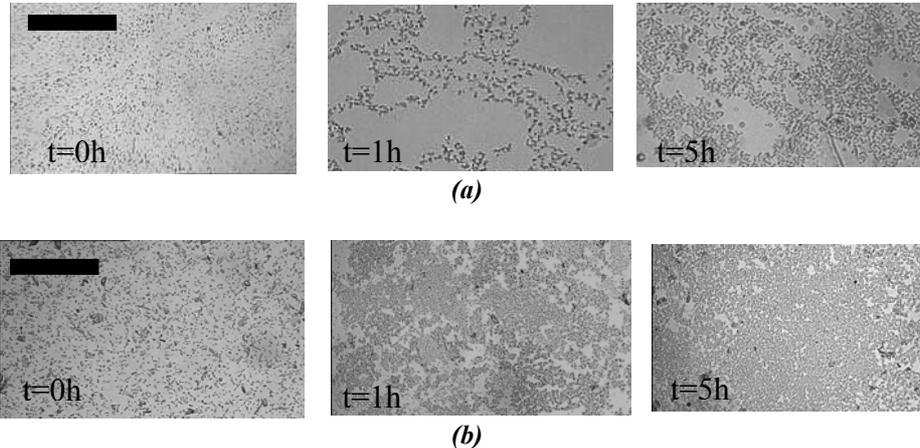
#### ***IV.2. Évolution des modules rhéologique de l'interface***

Les valeurs élevées des modules interfaciaux dès le dépôt de la couche d'huile s'expliquent par une couverture quasi-instantanée de l'interface vierge par les particules de silice modifiées à proximité de la surface. Dans le cas des fortes concentrations en particules modifiées, on n'observe pas le début de la montée des modules  $G_i'$  et  $G_i''$  qui atteignent dès les premières secondes des valeurs très élevées par rapport à une interface propre.

Les modules viscoélastiques suivent des cinétiques différentes. Aux premiers instants les deux modules augmentent rapidement surtout pour le module  $G_i'$ . Il semble que l'ajout de particules a plutôt un effet plus important sur l'élasticité puisqu'on part d'une interface liquide ( $G_i'' \gg G_i'$ ) vers une interface solide ( $G_i' \gg G_i''$ ). À l'instant où  $G_i''$  chute,  $G_i'$  continue d'augmenter. Nous attribuons cet instant au début de la percolation du réseau de particules à l'interface même si nous sommes conscients qu'il aurait fallu effectuer une dépendance en fréquence. Après le point de percolation, le module de dissipation diminue et le module élastique continue d'augmenter témoignant sans doute d'une meilleure organisation des particules. Cette étape d'évolution de l'interface coïncide avec une chute brutale accélérée de la déformation, ce qui implique que l'interface devienne plus solide.

Le plateau atteint par le module élastique représente la fin de l'adsorption des particules sur l'interface ou tout du moins, le moment où la cinétique d'adsorption devient très faible à cause de l'encombrement stérique. Il faut noter que dans certains cas, le « vieillissement » de l'interface engendre une diminution des modules interfaciaux  $G_i'$  et  $G_i''$ . On peut attribuer ce vieillissement à l'hypothèse suivante : la déstructuration du réseau de particules à l'interface est peut être due à la rigidification du réseau avec le temps, ce qui

conduit également à sa fragilisation. Sous l'effet de la même contrainte de cisaillement, le réseau va donc casser. Une autre hypothèse, serait le glissement des particules au niveau de l'anneau. Toujours à cause de la rigidité croissante du réseau de particules à l'interface, ce dernier peut glisser si les forces d'adhésion à l'anneau deviennent plus faibles que les forces internes pour déformer le réseau de particules.

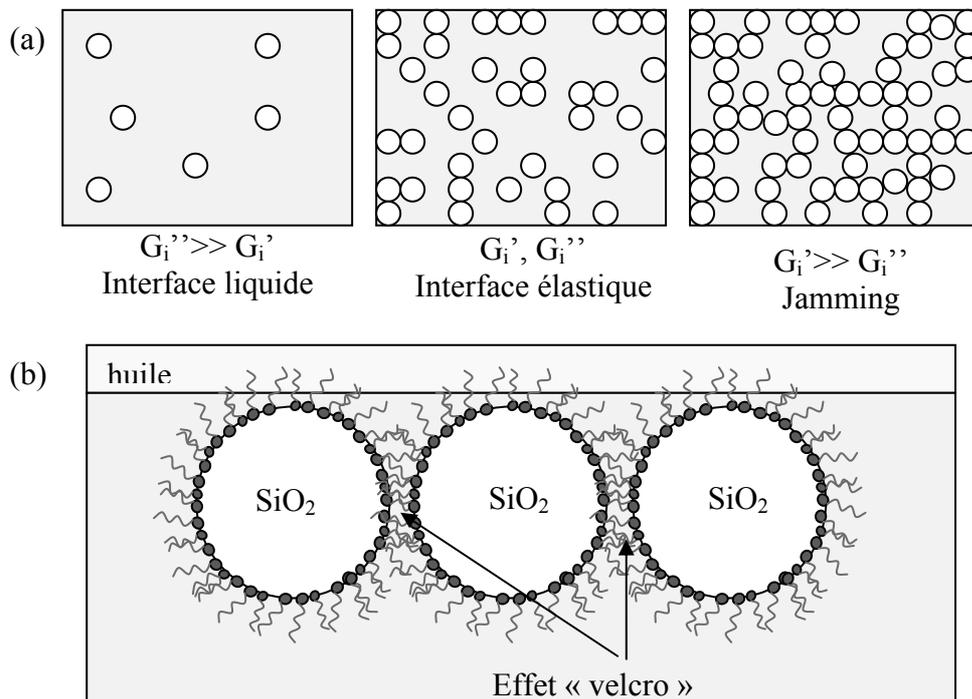


**Fig.VI-13** : Structure créée sur une interface eau/PIB avec des silices couvertes de tensioactifs à  $\Gamma=1 \text{ mg.m}^{-2}$  (a)TTAB (b) CTAB. La barre d'échelle représente  $44\mu\text{m}$ .

Des clichés de microscopie optique de l'interface eau/huile avec les particules modifiées ont été pris à différents âges de l'interface pour comprendre son mécanisme de formation (**Fig.VI-13**). On observe, juste après le contact entre l'huile et la suspension de silice modifiée, des particules individuelles ou des microagrégats de particules adsorbées à l'interface. Cette adsorption rapide est sans doute due, comme nous l'avons décrit plus haut, d'une part, à la présence de particules probablement déjà adsorbées à l'interface air/eau, et d'autre part, à une interface fraîche favorisant l'adsorption de toutes les particules se trouvant à proximité de celle-ci. Les particules adsorbées sont mobiles sur l'interface et se déplacent avec un mouvement brownien dû à l'autodiffusion 2D sur l'interface. On parle d'un mouvement 2D puisque les particules sont bloquées dans le sens perpendiculaire à l'interface par une énergie de détachement très importante. Pour notre cas, cette énergie peut atteindre  $5.6 \cdot 10^5 \text{ kT}$  selon l'angle de contact des particules à l'interface [10]. Après quelques minutes, on observe une augmentation du nombre de particules adsorbées à l'interface et la formation de floccs qui se forment suite à l'agrégation des particules entre elles. La taille de ces floccs augmente avec le taux de couverture  $\Gamma$ . La couverture de la surface de silice par les chaînes alkyles permet d'avoir une densité plus élevée et donc un rapprochement des particules les unes par rapport aux autres. D'autre part, l'effet « velcro » des chaînes alkyles adsorbées sur la surface de la silice permet aux particules de s'attacher facilement à l'interface. En quelque

sorte, la présence de chaînes alkyles à la surface des particules diminue la barrière d'énergie d'adsorption à l'interface. Ainsi, les flocs de particules ne cessent de grandir jusqu'à saturer l'interface eau/huile. On observe la percolation de ces flocs formant ainsi un réseau fractal et de ce fait l'interface eau/huile devient solide et structurée ( $G_i' \gg G_i''$  avec 1 décade) [1].

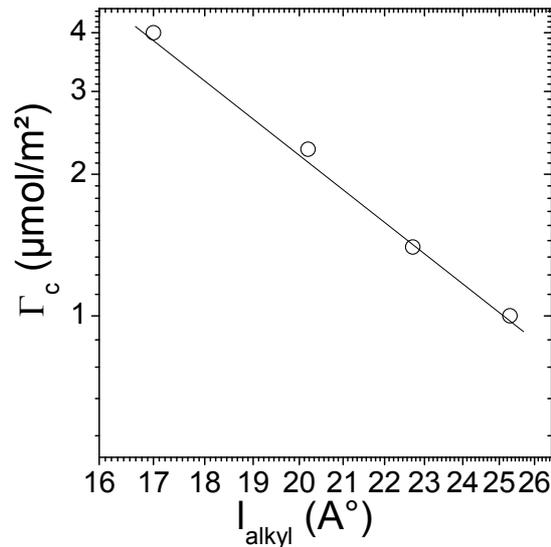
La longueur de la chaîne alkyle du tensioactif agit sur la couverture ainsi que sur l'aspect de la surface des particules. À un même  $\Gamma$ , la variation de la longueur de la chaîne alkyle peut varier la mouillabilité de la silice avec l'interface eau/huile ainsi que l'interaction des particules entre elles. En effet, les **Fig.VI-4-a,b,c** et d montrent que pour un même taux de couverture, l'évolution de  $G_i'$  change d'un tensioactif à un autre, ce qui implique que la structure formée à l'interface dépend de la chaîne alkyle. Ceci est expliqué par la variation de l'affinité des particules entre elles qui devient plus grande avec des chaînes alkyles plus longues, ce qui favorise l'attraction entre elles. De plus, l'effet velcro des particules (**Fig.VI-14**) permet une cohésion au sein des agrégats formés et par conséquent la cohésion de toute la structure sur l'interface.



**Fig.VI-14** Transition liquide/solide de l'interface décorée de particules. (a) Schématisation de la floculation/gélification. (b) Effet velcro des particules de silice modifiées.

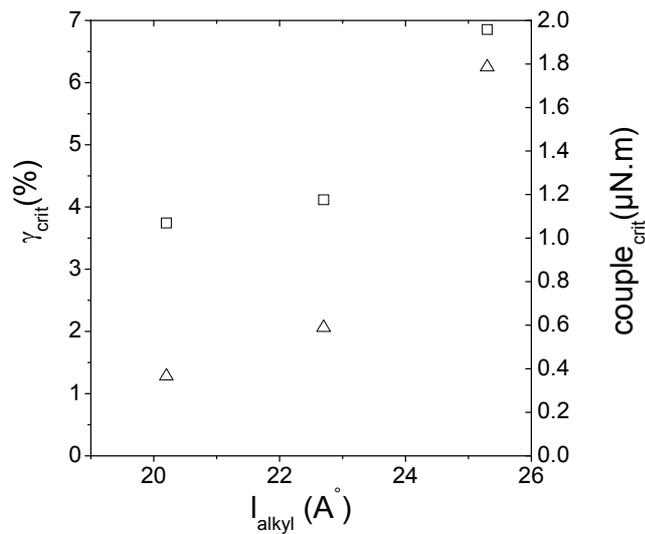
### IV.3. Propriétés des structures gélifiées des particules de silice modifiées

Le taux critique de couverture permettant de créer un réseau solide sur l'interface doit être plus élevé pour la petite chaîne alkyle. La **Fig.VI-15** montre que ce taux suit une loi de puissance avec la longueur de la chaîne alkyle avec une puissance de -3.5.



**Fig.VI-15** : Variation du taux de greffage critique en tensioactif sur la surface des particules de silice en fonction de la longueur de la chaîne alkyle.

La résistance de la structure interfaciale gélifiée dépend de la longueur de la chaîne alkyle adsorbée. L'adhésion entre deux particules en contact est assurée par l'effet velcro que confèrent les chaînes alkyles à la surface de la silice. Et cet effet est plus important pour les chaînes alkyles les plus longues. D'autre part, nous avons vu dans le chapitre I (paragraphe VI-1) que les interactions entre les particules adsorbées dépend sensiblement de l'angle de contact [11, 12]. La désorption des particules de l'interface peut aussi influencer sur la résistance de la structure interfaciale. De longues chaînes alkyles permettent aux particules d'avoir une énergie d'adhésion très grande, cette dernière augmentant avec l'angle de contact suivant l'équation Eq.I-12 du premier chapitre. De ce fait la contrainte nécessaire pour détacher les particules de l'interface serait plus importante pour les chaînes alkyles les plus longues. Cette dépendance entre contrainte critique de cassure de la structure interfaciale et longueur de la chaîne semble suivre une loi de puissance.



**Fig.VI-16 :** Déformation critique du domaine linéaire en fonction de la longueur de la chaîne alkyle.

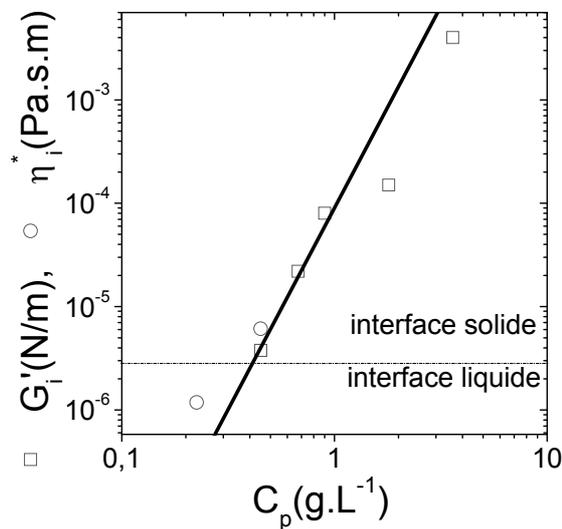
L'effet de concentration des suspensions de départ sur l'adsorption des particules solides à l'interface est semblable à celui des tensioactifs caractérisé par des isothermes d'adsorption reliant la concentration en volume avec celle de l'interface. La différence essentielle réside dans le caractère dynamique des espèces au niveau de l'interface. Pour les tensioactifs, il subsiste plutôt un équilibre qui se produit généralement par la création d'un équilibre adsorption/désorption des tensioactifs à l'interface. Pour les particules solides, l'adsorption est désormais irréversible. L'équilibre, ou le régime final, est atteint lorsque le processus d'adsorption s'arrête suite à la saturation de l'interface ou bien l'épuisement des particules dans la région à proximité de l'interface.

Pour le CTAB, la concentration  $C=0.45 \text{ g.L}^{-1}$  est la concentration limite qui permet de former une structure solide à l'interface. À cette concentration l'interface semble être saturée avec un encombrement très dense de particules adsorbées sur l'interface. Cependant l'effet de la sédimentation des particules (densité de la silice  $d=2.27$ ) agit contre la diffusion des particules vers l'interface, ce qui empêche la majorité des particules d'aller en contact avec l'interface. Ce qui revient à dire que l'adsorption des particules se limite au niveau de la couche de la suspension juste en-dessous de l'interface (couche de déplétion). En plus, l'adsorption est limitée par un temps de sédimentation très court qui va éloigner rapidement les particules de l'interface.

Pour la concentration des suspensions de départ, les modules élastiques de la structure solide créée à l'interface augmente avec une loi puissance d'indice  $n=3.42$  similaire pour les gels fractals en volume. L'indice de cette loi dépend des dimensions fractales de la structure ( $D_f$  et  $D_{bb}$ ).

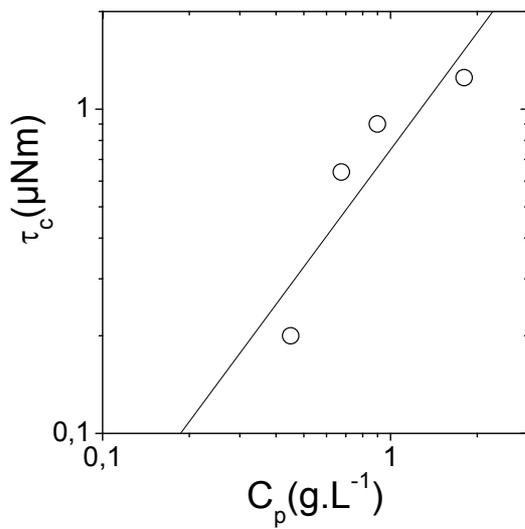
$$G'_s \propto \Phi^{\frac{d+D_{bb}}{d-D_f}} \quad \text{Eq.VI-4}$$

$d$  est la dimension de l'espace euclidien ; dans notre cas il s'agit d'une surface donc elle est égale à 2. La dimension fractale des agrégats pour une silice modifiée peut être donc déduite à partir de cette loi de puissance et pour  $\Gamma=1 \text{ mg.m}^{-2}$  on déduit  $D_f=1.117$  en supposant  $D_{bb}=1$ .

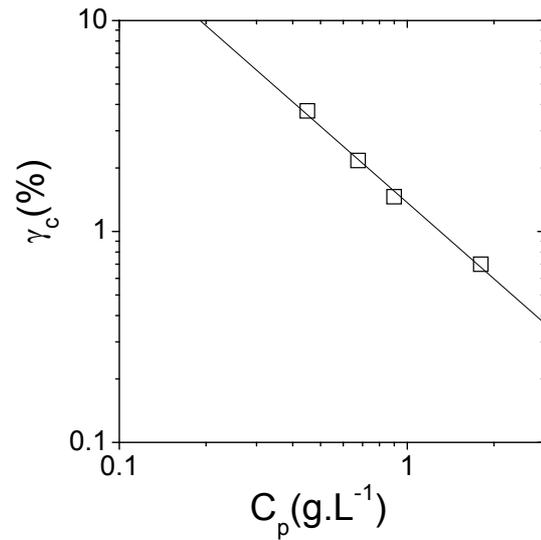


**Fig.VI-17** : Propriétés interfaciales de la structure créée sur l'interface eau/huile en fonction de la concentration en particules. (cercles) Viscosité complexe pour l'interface liquide (carrés) module élastique de l'interface solide. La pente de la ligne continue est égale à 3.

La déformation limite définit l'amplitude où les deux modules chutent avec  $G'_i < G''_i$ . Cette déformation suit une loi de puissance en fonction de la concentration.

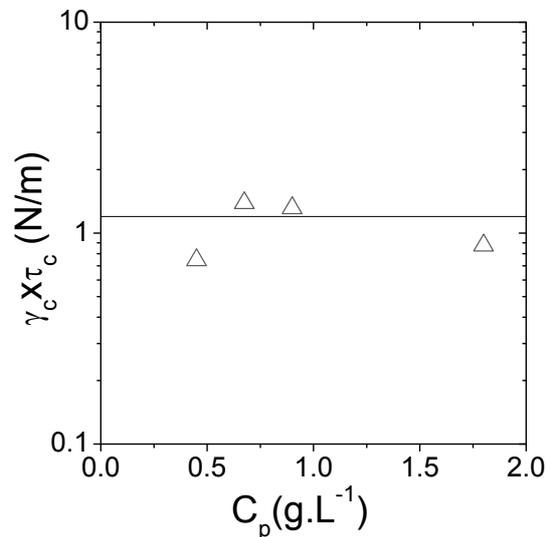


**Fig.VI-18 :** Contrainte critique du domaine linéaire en fonction de  $C_p$ . La ligne continue présente une loi puissance d'exposant 1.2.



**Fig.VI-19 :** Déformation critique du domaine linéaire en fct de la concentration en particules. La ligne continue présente une loi puissance d'exposant -1.2.

La **Fig.VI-20** montre le module critique de l'interface à la rupture en fonction de la concentration. Il est intéressant de noter que ce module semble constant même si la reproductibilité des mesures génère un bruit important sur les valeurs.



**Fig.VI-20 :** Module interfaciale critique à la fracture de l'interface en fonction de la concentration en particules.

#### IV.4. Corrélation déformation de la goutte / rhéologie interfaciale

Assighaou et al. [13] ont réussi à lier le changement de la forme de la goutte au cours de sa relaxation à l'évolution de sa courbure générale. En effet, le gradient de pression à l'interface goutte/matrice n'est pas uniforme, et c'est là où intervient la relaxation la goutte pour diminuer cette hétérogénéité de  $\Delta P$  jusqu'à atteindre une forme sphérique où  $\Delta P$  est uniforme sur toute l'interface de la goutte.

Comme  $\Delta P$  est reliée à la courbure. On a choisi d'exprimer le gradient de  $\Delta P$  noté  $\delta(\Delta P)$  avec la courbure de la goutte allongé. En particulier  $\delta(\Delta P)$  est approximé à la différence de courbure maximale et minimale au niveau de l'interface de la goutte allongé.

$$\delta(\Delta P) = \gamma_{\text{int}} \Delta C = \gamma_{\text{int}} (C_{\text{max}} - C_{\text{min}}) \quad \text{Eq.VI-5}$$

La courbure générale d'un ellipsoïde de révolution s'écrit en coordonnées sphériques [13]:

$$C = \frac{(\lambda_B^6 - 1)\cos^2\theta\sin^2\varphi + \lambda_B^6 + 1}{2\lambda_B \left[ (\lambda_B^6 - 1)\cos^2\theta\sin^2\varphi + 1 \right]^{3/2}} \quad \text{Eq.VI-6}$$

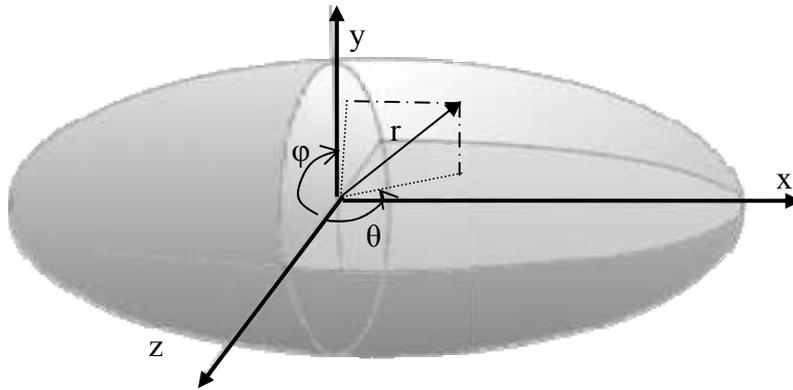


Fig.VI-21 : Coordonnées sphérique dans la goutte ellipsoïdale

La courbure maximale  $C_{\text{max}}$  est localisée au niveau des extrémités de l'ellipsoïde, alors que la courbure minimale  $C_{\text{min}}$  correspond à la partie centrale de l'ellipsoïde.

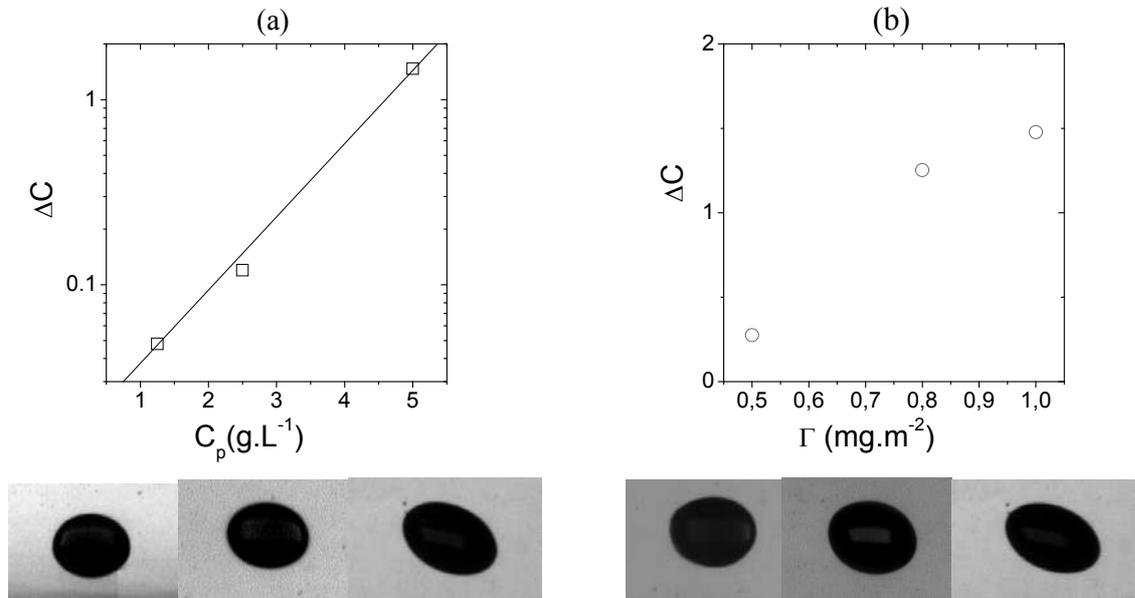
$$C_{\text{max}} = \frac{1}{\lambda_B^4} \quad \text{Eq.VI-7}$$

$$C_{\text{min}} = \frac{1 + \lambda_B^6}{2\lambda_B} \quad \text{Eq.VI-8}$$

La contrainte interfaciale moteur de la relaxation est donc équivalente à

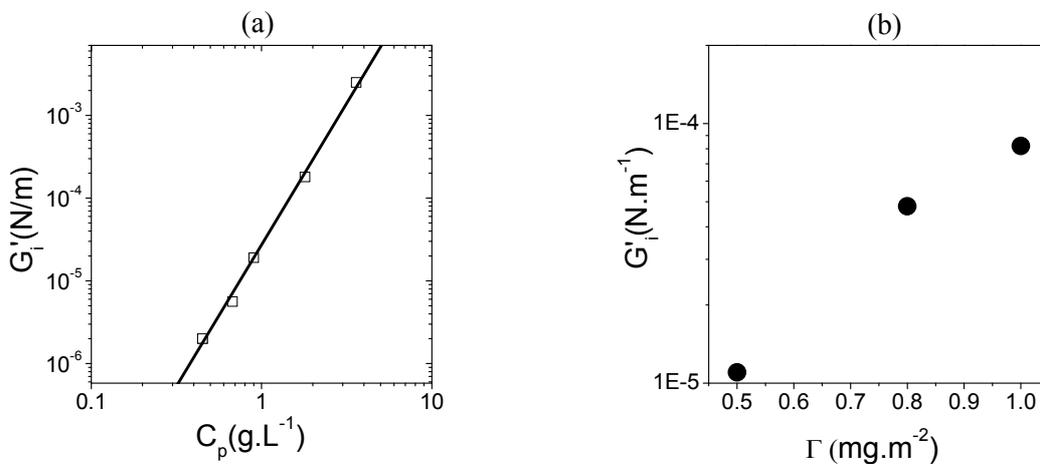
$$\Delta C = C_{\text{max}} - C_{\text{min}} = \lambda_L^2 - \frac{\lambda_L^3 + 1}{2\lambda_L^{5/2}} \quad \text{Eq.VI-9}$$

Dans le chapitre V les particules solides ont permis de bloquer la relaxation de la goutte sous une forme anisotrope (ellipsoïdale pour le cas des faibles  $\gamma_m$ ). Cette déformation permanente de la goutte est équivalente à une contrainte linéaire due à la structure interfaciale solide formée par les particules qui est du même ordre de grandeur que la contrainte interfaciale moteur de la relaxation ( $\Delta C$ ).



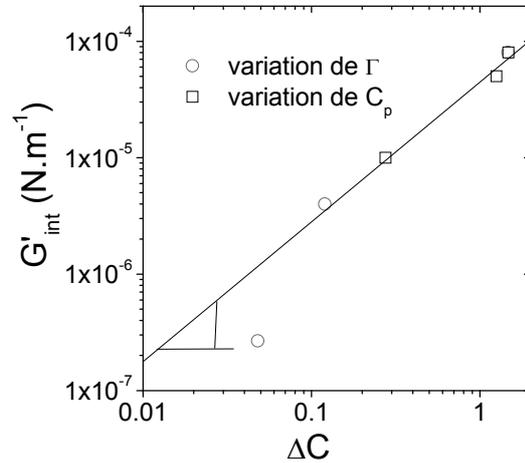
**Fig.VI-22** : évolution du gradient de courbure  $\Delta C$  calculé à partir de l'Eq.VI-9 en fonction de (a)  $C_p$  et (b)  $\Gamma$ .

Les **Fig.VI-22 (a) et (b)** montrent l'évolution de cette contrainte pour des gouttes bloquées en fonction de  $C_p$  et de  $\Gamma$  des particules de silice à l'intérieur de la goutte. Plus  $C_p$  et  $\Gamma$  augmente plus le blocage de la goutte est anticipé avec une forme plus allongé et ainsi  $\Delta C$  augmente.



**Fig.VI-23** : évolution de  $G_i'$  en fonction de (a)  $C_p$  et (b)  $\Gamma$ .

Pour la rhéologie interfaciale on constate sur les **Fig.VI-23 (a) et (b)** que le modules élastique de l'interface solide  $G'_i$  a les mêmes évolutions de  $\Delta C$  en fonction de  $C_p$  et  $\Gamma$ . Nous proposons donc d'essayer de corrélérer la rhéologie interfaciale avec le blocage de la goutte en traçant  $\Delta C$  en fonction de  $G'_i$  pour les mêmes interfaces (**Fig.VI-24**).



**Fig.VI-24** : Corrélation entre  $G'_i$  et  $\Delta C$  obtenu en croisant les résultats de la déformation de la goutte avec ceux de la rhéologie interfaciale. La ligne continue a une pente de 1.2

On déduit une loi puissance s'écrivant comme dans l'Eq.VI-10 qui nous permet éventuellement d'utiliser la déformation de la goutte bloquée pour mesurer les modules de l'interface goutte/matrice décorée avec les particules solides.

$$G'_i = 4.3 \times \Delta C^{1.2} \quad \text{Eq.VI-10}$$

## V. Conclusion

Quand les particules modifiées migrent vers l'interface eau/huile, les modules visco-élastiques de l'interface mixte, solide/liquide, deviennent plus élevés que ceux de l'interface pure. En effet, quand la quantité de particules adsorbées augmente, une structure dense de particules solides se forme à l'interface qui aura un comportement rhéologique de solide ( $G'_i \gg G''_i$ ). L'apparition du comportement solide apparaît à des concentrations en particule d'autant plus faibles que le taux de couverture des particules ou la longueur de la chaîne alkyle est importante. En particulier, le taux de couverture critique à l'apparition du solide diminue en loi de puissance (exposant -3.5) avec la longueur de la chaîne alkyle.

Le module élastique de l'interface finale suit une loi de puissance (exposant 3.42) en fonction de la concentration, signature d'un réseau fractale créé par la floculation des

particules à l'interface, par analogie avec un comportement similaire de particules en volume. L'organisation fractale des particules à l'interface a, par ailleurs, été vérifiée par microscopie optique.

L'augmentation de la contrainte induit une fracture de l'interface solide. La contrainte  $\tau_c$  critique ainsi que la déformation critique  $\gamma_c$  à la fracture de l'interface décroissent linéairement avec la concentration des particules solides, ce qui induit que la fracture de l'interface intervienne à un module,  $\gamma_c \cdot \tau_c$ , qui reste indépendant de la concentration en particules.

## VI. Références

- [1] S. Reynaert, P. Moldenaers, J. Vermant, Interfacial rheology of stable and weakly aggregated two-dimensional suspensions *Physical Chemistry Chemical Physics* 9 (2007) 6463-6475.
- [2] B. Madivala, J. Fransaer, J. Vermant, Self-Assembly and Rheology of Ellipsoidal Particles at Interfaces *Langmuir* 25 (2009) 2718-2728.
- [3] bpchemicals, [www.bpchemicals.com/polybutenes](http://www.bpchemicals.com/polybutenes), BP p.l.c., UK, 2001.
- [4] S. Vandebril, A. Franck, G. Fuller, P. Moldenaers, J. Vermant, A double wall-ring geometry for interfacial shear rheometry *Rheologica Acta* 49 (2010) 131-144.
- [5] A. Franck, Double Wall Ring Geometry to Measure Interfacial Rheological Properties.
- [6] J.H. Schulman, J. Leja, Control of contact angles at the oil-water-solid interfaces. Emulsions stabilized by solid particles (BaSO<sub>4</sub>) *Transactions of the Faraday Society* 50 (1954) 598-605.
- [7] M. Preuss, H.-J. Butt, Measuring the Contact Angle of Individual Colloidal Particles *Journal of Colloid and Interface Science* 208 (1998) 468-477.
- [8] V.N. Paunov, Novel Method for Determining the Three-Phase Contact Angle of Colloid Particles Adsorbed at Air/Water and Oil/Water Interfaces *Langmuir* 19 (2003) 7970-7976.
- [9] D.O. Grigoriev, J. Krägel, V. Dutschk, R. Miller, H. Möhwald, Contact angle determination of micro-and nanoparticles at fluid/fluid interfaces: the excluded area concept *Phys. Chem. Chem. Phys* 9 (2007) 6447-6454.
- [10] B.P. Binks, Particles as surfactants - similarities and differences *Current Opinion in Colloid & Interface Science* 7 (2002) 21-41.
- [11] S. Levine, B.D. Bowen, S.J. Partridge, Stabilization of emulsions by fine particles II. capillary and van der Waals forces between particles *Colloids and Surfaces* 38 (1989) 345-364.
- [12] S. Levine, B.D. Bowen, S.J. Partridge, Stabilization of emulsions by fine particles I. Partitioning of particles between continuous phase and oil/water interface *Colloids and Surfaces* 38 (1989) 325-343.
- [13] S. Assighaou, Comportement sous grandes déformations de gouttelettes de polymères dans une matrice newtonienne, *Polymères, Colloïdes, Interfaces (PCI)*. UMR CNRS- Université du Maine 6120, Université du Maine, 2006.

# Conclusions générales et perspectives

I. Conclusions générales.....	165
II. Perspectives .....	166



## I. Conclusions générales

L'objectif de ce travail était d'étudier l'effet d'une interface complexe contenant des surfactants ou des particules solides sur la déformation et la relaxation d'une goutte d'eau dans huile.

Pour cela nous avons utilisé originalement un appareil de cisaillement contrarotatif développé à PCI pour analyser la déformation de la goutte. La rhéologie interfaciale en cisaillement de ces interfaces complexes a été étudiée par une géométrie DWR, dans le but de corréler la rhéologie avec les mesures de goutte.

Au début nous nous sommes intéressés au cas d'une goutte contenant des tensioactifs. Sept molécules tensioactives ont été visées par cette étude. Et à partir de la déformation de la goutte nous avons pu comparer des gouttes de solution de ces tensioactifs avec des gouttes d'eau à interface propre. Pour les gouttes contenant les tensioactifs, l'étirement de la goutte déformée suit les prédictions du modèle de Delaby, malgré la forte tension interfaciale entre l'eau et l'huile. Ceci est probablement dû à la baisse de cette tension interfaciale en raison de l'action des molécules de tensioactif.

Nous avons aussi observé que la tension interfaciale d'une goutte de surfactant injectée dans une matrice dépend de l'âge de la goutte. On parle donc d'une tension interfaciale dynamique. La quantité fine de surfactant dans la goutte devant le grand volume de la matrice permet d'observer un minimum de tension interfaciale au cours de l'évolution de l'âge de la goutte. Ce minimum est expliqué par un volume négligeable de la goutte devant la matrice qui va engendrer le transfert de la totalité du surfactant vers la matrice par osmose.

D'autre part, les interfaces décorées de particules solides permettent aussi de ralentir la relaxation de la goutte. Les particules à l'interface gênent la relaxation de l'interface par la formation d'une couche de particules près de l'interface ou adsorbées entre l'eau et l'huile. Dans ce travail nous avons injecté des gouttes de suspension de particules dans des matrices d'huiles newtoniennes. Pour permettre aux particules de migrer vers l'interface nous avons modulé leur affinité avec l'huile par la couverture de surface de silice avec des chaînes alkyles de tailles et à des taux différents.

L'absorption irréversible des particules sur l'interface permet d'avoir un effet mémoire de la goutte induit par la déformation et l'évolution de l'âge de la goutte. Cet effet est observé par l'augmentation continue de toutes les relaxations de la goutte. Ce temps augmente avec l'âge de la goutte et d'une déformation à une autre. Pour une déformation critique l'encombrement des particules sur l'interface peut engendrer le blocage de la goutte sous une forme étirée et stable. La rhéologie interfaciale a permis de conclure sur la transition liquide/solide de l'interface.

## II. Perspectives

L'étude de la tension interfaciale dynamique par le modèle théorique a été limitée par la rapidité de la première phase de la dynamique d'adsorption (accumulation du surfactant). En effet l'augmentation de la viscosité de la goutte peut être dans le futur une solution pour retarder l'accumulation du surfactant sur l'interface et ainsi avoir des points de mesure de la tension interfaciale durant sa chute vers le minimum. Une autre solution est l'amélioration de la procédure de mise en place de la goutte sur le dispositif contrarotatif pour pouvoir faire des mesures avant 10min.

Dans ce travail, nous avons modifié les particules de silice par adsorption, mais il est intéressant d'explorer d'autres méthodes pour moduler l'affinité des particules avec l'interface comme le greffage chimique des molécules.

Nous avons vu que la rhéologie interfaciale permet de remonter à l'aspect de la structure créée par les particules sur l'interface. Nous pensons qu'il est intéressant de continuer à utiliser la géométrie DWR pour enrichir les résultats que nous avons obtenus.

Essayer de corréler les mesures de rhéologie interfaciale avec les expériences de relaxation de la goutte reste la perspective la plus intéressante, ce qui permettrait de remplacer une rhéologie interfaciale très dépendante de la géométrie avec les mesures de déformation d'une goutte qui ne dépend que du système mesuré.

L'évolution de l'axe  $W$  reste à analyser pour ces gouttes contenant des particules et des tensioactifs.

## Résumé

Ce travail de thèse est une contribution à l'étude des émulsions de Pickering qui ont vu un regain d'intérêt ces dernières années. Bien que l'effet Pickering ait été décrit depuis plus d'un siècle, des études plus systématiques pour comprendre l'activité des particules solides aux interfaces liquide/liquide n'est que partiellement entrepris, surtout en cours de déformation. Plusieurs questions restent d'actualité et, en premier, la localisation même des particules à l'interface et le mécanisme d'adsorption associé.

L'approche proposée dans ce travail de thèse s'inscrit dans cette optique avec en particulier la considération d'un événement élémentaire d'une émulsion : une goutte isolée dans une matrice et examinée suite à un saut de déformation en cisaillement dans un dispositif de cisaillement contrarotatif développé à PCI. De manière générique, le but est de comprendre la relation entre le comportement de la goutte et la rhéologie complexe (en volume ou en surface) apportée par la dynamique de particules solides aux interfaces liquide/liquide mobiles. Plusieurs paramètres ont été étudiés en commençant par l'affinité chimique des particules solides avec les phases liquides, la rhéologie des phases liquides, la concentration et la taille des particules solides ; et pour finir, une attention particulière a été portée à l'effet de la déformation macroscopique et l'âge de la goutte.

Plus particulièrement, la mise en évidence de la synergie entre la déformation macroscopique et l'âge de la goutte, sur la dynamique d'adsorption des particules à l'interface liquide/liquide et la structuration de l'interface composée, a permis de proposer une méthodologie pour la modulation de « l'effet mémoire induite par la déformation » lors de la relaxation de la goutte en modifiant la surface des particules par adsorption de tensioactifs choisis. Ainsi, il a été possible de figer les gouttes liquides dans des formes anisotropes contrôlées. Ce phénomène a été corrélé à une transition liquide-solide de l'interface composée mise en évidence par des mesures des modules rhéologiques interfaciaux. Ces derniers ont été, par ailleurs, reliés quantitativement à l'anisotropie des gouttes figées.

**Mots clés :** *émulsion, Pickering, nano-particules, surfactant, adsorption, goutte, interface, dynamique, relaxation, rhéologie, structure interfaciale, blocage, jamming.*

## Abstract

This thesis is a contribution to the study of Pickering emulsions that have seen a renewed interest in recent years. Although the effect Pickering has been described for over a century, more systematic studies to understand the activity of solid particles at liquid/liquid interfaces is only partially undertaken, especially during flow. Several issues are still relevant and, in particular, the location of particles at the interface and the involved adsorption mechanism.

The approach proposed in this thesis is to consider an elementary event of an emulsion: a single droplet in a matrix undergoing a strain jump in a shear flow. This experiment was performed in a counter-rotating shear device developed at PCI. Generically, the aim is to understand the relationship between the behavior of the droplet and the bulk and interfacial rheology induced by the dynamics of solid particles at a liquid/liquid interfaces. Several parameters were studied starting with the chemical affinity of solid particles with the liquid phases, the rheology of the liquid phases, the concentration and the size of solid particles, and finally, special attention was paid to the effect of macroscopic deformation and the age of the interface.

More specifically, the demonstration of synergy between the macroscopic strain and the age of the interface, the dynamic adsorption of particles at the liquid/liquid interface and the structure of the interface, allowed to propose a methodology for the modulation of the "memory effect induced by the deformation" during the relaxation of the droplet by changing the particle surface using the adsorption of a selected surfactants. Thus, it was possible to freeze the liquid drops in a controlled anisotropic shapes. This phenomenon was correlated to a liquid-solid transition of the interface demonstrated by rheological measurements of the interfacial moduli. These were, moreover, quantitatively related to the anisotropy of frozen droplets.

**Keywords:** *emulsion, Pickering, nano-particles, surfactant adsorption, droplet, interface, dynamic, relaxation, rheology, interfacial structure, jamming.*